

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.
TOME LXXV.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL,
SAVARY, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

TOME SOIXANTE-QUINZIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET C^{ie}, LIBRAIRES,
SUCCESEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N^o 1.

—
IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N^o 12.

—
1840.

A LEIPZIG,
CHEZ MICHELSEN.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Nouvelle méthode d'analyse pour l'évaluation des principes constituants des matières organiques ;

PAR M. J. PÉRSOZ.

(Présentée à l'Académie des Sciences le 7 juin 1837.)

Dans un précédent Mémoire sur l'état moléculaire des corps, nous avons cherché à établir que les combinaisons organiques et inorganiques se font toutes en vertu des mêmes lois, ce que nous pouvions vérifier par expérience, en étudiant la composition moléculaire des corps organiques; mais comme l'étude de leur composition élémentaire devait nécessairement précéder celle de leur composition moléculaire, nous nous trouvâmes bientôt en présence d'une grande difficulté, celle d'opter entre les différentes compositions assignées par l'analyse à une même substance. On comprendra d'autant mieux notre embarras, qu'aujourd'hui encore deux hommes très habiles auxquels on ne peut pas plus contester la science que la bonne foi, ne parviennent pas toujours à exprimer par les mêmes nombres, la composition élémentaire d'une même substance organique.

Nous commençâmes par examiner si la méthode employée pour cette analyse élémentaire, n'était pas susceptible de perfectionnement, et si surtout, elle s'appuyait sur des principes généraux d'analyse, et en particulier sur les deux suivants :

1°. *Dans tous les genres d'analyse, avoir toujours à sa disposition des moyens sûrs d'en contrôler directement ou indirectement les résultats, et éviter autant que possible un dosage par différence.*

Klaproth n'eût pas découvert la potasse dans les silicates, s'il ne se fût astreint à contrôler les résultats de ses analyses, ni Vauquelin la glucine dans l'émeraude, s'il s'était contenté de doser l'alumine par différence.

De même, si les premières analyses organiques, faites par les deux illustrations dont la France s'honore, sont restées sans modification, à cela près de l'eau, ne le doit-on pas aussi à l'obligation que ces deux chimistes s'étaient imposée de contrôler leurs résultats par une évaluation rigoureuse de l'oxygène employé pour opérer la combustion de la substance soumise à l'analyse, et qui manquait à cette substance pour pouvoir être transformée en eau et en acide carbonique.

Si les analyses de M. Chevreul font encore aujourd'hui l'admiration des chimistes, tant en raison des difficultés inhérentes à la nature des matières sur lesquelles il a opéré que par le cachet de vérité qu'elles ont conservé, c'est que lui aussi s'astreignait à un contrôle, en évaluant encore, mais par une autre méthode, la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion de la matière organique. En se demandant pourquoi les analyses de M. Berzélius ont acquis une si grande et si juste célébrité, n'est-il pas fa-

cile de reconnaître que cela tient à ce que, dans toutes celles qu'il a faites, il a toujours cherché un moyen de contrôle, et, qu'à cet effet, il a eu l'heureuse idée de se servir de la capacité de saturation des corps.

Enfin, si les substances organiques volatiles sont celles dont les proportions des éléments semblent les mieux établies, ne le doit-on pas encore à ce puissant moyen de contrôle imaginé par M. Gay-Lussac, et qui consiste à vérifier la composition élémentaire d'un corps par la densité de sa vapeur. Ce moyen a été employé souvent, et avec beaucoup de succès par plusieurs chimistes distingués, et entre autres par M. Dumas.

2°. Doser autant que possible une substance à l'état gazeux, et même, s'il se peut, engager un corps gazeux dans une combinaison définie et encore gazeuse, mais dans laquelle le corps que l'on veut évaluer occupe un volume plus considérable.

MM. Gay-Lussac et Thenard ont beaucoup insisté sur les avantages qu'il y a à doser les corps à l'état gazeux. Voici comment ils s'expriment dans leur ouvrage intitulé : *Recherches physico-chimiques*, tome II, p. 286.

« Nous pourrions ajouter que l'exactitude d'une analyse consiste bien plus dans la précision des instruments » et des méthodes qu'on emploie que dans la quantité de » matière sur laquelle on opère. L'analyse de l'air est » plus exacte qu'aucune analyse de sels, et cependant elle » se fait sur 2 à 300 fois moins de matière que celle-ci » C'est quedans la première, où l'on juge des poids par les » volumes qui sont très considérables, les erreurs que » l'on peut commettre sont peut-être 1000 ou 1200 fois » moins sensibles que dans la seconde, où l'on est privé de » cette ressource Or, comme nous transformons en gaz

» les substances que nous analysons, nous ramenons nos
 » analyses non pas à la certitude des analyses minérales
 » ordinaires, mais à celles des analyses minérales les plus
 » exactes. »

M. Gay-Lussac, en particulier, a obtenu de trop nombreux et trop importants résultats, en procédant en vertu de ce principe, pour qu'il soit nécessaire d'en développer davantage l'utilité.

Si par la méthode d'analyse actuellement en usage, on se contente de brûler une substance par l'oxide cuivrique, pour la transformer en eau et en acide carbonique, de peser isolément ces deux combinaisons pour en défalquer d'une part la quantité de charbon, et de l'autre la quantité d'hydrogène, puis de faire la somme de ces deux derniers corps pour la retrancher du poids de la matière employée et obtenir par différence la quantité d'oxigène que la matière organique contient; il n'y a que le charbon de rigoureusement dosé, parce que rien ne prouve qu'une portion plus ou moins grande d'hydrogène n'existât déjà dans la substance à l'état d'eau, ou que même une partie de l'eau recueillie et pesée n'ait été fournie par l'oxide cuivrique ou par l'appareil même imparfaitement desséchés.

Or donc, s'il n'y a aucun moyen direct de contrôler les résultats qu'on obtient, en suivant cette méthode, il est évident que sous ce rapport déjà, elle ne s'appuie pas sur le premier principe que nous avons énoncé, si bien établi par l'expérience. Elle perd en outre les avantages que l'on a toujours trouvés dans les applications du second, en mettant l'opérateur dans le cas d'évaluer par des pesées la quantité d'acide carbonique dégagé, au lieu de mesurer ce composé à l'état gazeux.

De plus en plus pénétré de la nécessité de trouver un moyen quelconque de contrôler la quantité d'hydrogène libre qui peut se trouver dans une substance organique, je tentai à cet effet un assez grand nombre d'expériences qui n'ont pas eu toutes le succès que j'en attendais.

Et par exemple, j'avais espéré d'abord, qu'en évaluant exactement la quantité de plomb obtenu par la réduction de la litharge au moyen d'un poids donné de substance organique, je connaîtrais la quantité de matière réductible, de laquelle, pour connaître le poids de l'hydrogène, il n'y aurait plus eu qu'à retrancher la quantité de charbon. Ces calculs pouvaient s'établir en admettant que 12^{sr},48 d'hydrogène fourniraient 1294^{sr},50 de plomb, tandis que 76,44 de charbon donneraient au contraire 1294,50 de plomb $\times 2 = 2589.00$.

J'ai dû néanmoins renoncer à ce procédé, parce que, soit que je plaçasse les creusets, dans lesquels la réduction s'opérait, tous ensemble, dans un seul fourneau, ou isolément dans plusieurs fourneaux du même genre, les résultats n'étaient pas les mêmes, ainsi qu'on pourra en juger par le tableau suivant, où se trouvent les résultats de six expériences faites sur 1 gramme de sucre exactement mélangé avec 30 à 35 grammes de litharge :

N ^o 1 plomb réduit.	13,950	} Creusets chauffés en même temps et dans le même fourneau.
2.....	13,825	
3.....	13,700	
4.....	13,500	} Creusets chauffés isolément dans trois fourneaux.
5.....	14,025	
6.....	17,240	

J'essayai aussi de déterminer le pouvoir réducteur des matières organiques en mélangeant celles-ci avec du sul-

fate potassique, ou du sulfate barytique, et en les calcinant ensuite dans une cornue, à l'abri du contact de l'air.

Pendant la calcination, l'hydrogène et le charbon devaient réduire en sulfure des quantités proportionnelles de sulfate; quantités qui me semblaient pouvoir être évaluées, pour le sulfate potassique, en établissant la valeur alcalimétrique du sulfure formé pendant la calcination; et pour le sulfate barytique, en dissolvant le sulfure barytique, dans l'acide hydro-chlorique, et en régénérant le sulfate barytique par de l'acide sulfurique.

Mais cette fois-ci encore, l'inégalité des résultats obtenus me fit renoncer à ce second moyen.

Je fus un peu plus heureux en faisant usage d'oxide mercurique, parce que outre l'avantage de pouvoir facilement brûler la matière organique, j'y trouvai encore celui d'être à même d'évaluer l'oxigène fourni à la combustion de la matière organique.

Ce premier succès m'encouragea à poursuivre le genre de recherches que j'avais entrepris, et je ne tardai pas à obtenir des résultats qui me parurent surtout intéressants par leur exactitude. Je les devais à l'emploi du sulfate mercurique. Ce sel, outre la propriété dont il jouit, de brûler les matières organiques à une basse température, offre surtout, dans les produits de sa décomposition par l'hydrogène et le charbon, plusieurs moyens de contrôler la composition des matières organiques. En effet, en faisant réagir deux volumes d'hydrogène sur du sulfate mercurique, il ne se dégage qu'un volume d'acide sulfureux, parce que, comme je m'en suis assuré par une expérience directe, la réduction se faisant simultanément sur l'acide et sur la base, et deux volumes d'hydrogène n'absorbant qu'un volume d'oxigène, il en résulte qu'il

ne peut y avoir qu'un demi-volume d'oxygène enlevé à l'acide sulfurique, et, par suite, qu'un volume d'acide sulfureux dégagé. Un atome de charbon absorbant deux atomes d'oxygène pour se transformer en acide carbonique et agissant simultanément, comme l'hydrogène, sur la base et sur l'acide, prend à l'acide sulfurique un volume d'oxygène, en mettant en liberté deux volumes de gaz sulfureux, c'est-à-dire un volume égal à celui de l'acide carbonique qui se produit.

De ce qui vient d'être dit touchant l'action de l'hydrogène et du charbon sur le sulfate mercurique, on peut tirer les conséquences suivantes :

1°. C'est qu'avec toute substance organique pouvant être représentée par du charbon, plus de l'hydrogène et de l'oxygène dans le rapport convenable pour former de l'eau, il se dégage des volumes égaux d'acide carbonique et d'acide sulfureux ;

2°. Qu'avec une substance représentée par du charbon et de l'oxygène il se produit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux ; que le volume du premier excède celui de l'acide sulfureux ; et enfin, que la différence représente le volume de l'oxygène qui existait dans la substance analysée ;

3°. Qu'avec une substance représentée par du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, dans les proportions pour faire de l'eau, plus un excès d'hydrogène, il y a d'abord un volume d'acide sulfureux égal au volume d'acide carbonique, plus un volume d'acide sulfureux en excès, lequel, multiplié par deux, représente le volume d'hydrogène qui se trouvait en excès dans la substance ;

4°. Qu'avec les substances azotées les phénomènes se passent de la même manière que dans les trois cas précé-

dents; seulement il y a de l'azote mis en liberté, dont le rapport avec l'acide sulfureux et l'acide carbonique est constant pendant toute l'opération.

Indépendamment de ces moyens de contrôle, il est évident qu'on pourrait en trouver d'autres, soit dans l'évaluation de la quantité de mercure réduit, soit enfin en recueillant et pesant l'eau qui a été produite pendant la combustion.

Espérant avoir réalisé les deux conditions qui nous paraissent essentielles pour l'analyse exacte des substances organiques, en donnant le moyen de contrôler les résultats de ces analyses, ainsi que celui d'évaluer les corps à l'état gazeux, et cela avec d'autant moins de chances d'erreurs que chaque volume d'acide carbonique se trouve doublé par son volume d'acide sulfureux, il ne nous reste plus qu'à entrer dans les détails de l'opération même, qui se divise en deux parties : la combustion de la matière organique par le sulfate mercurique (1), et l'analyse des gaz provenant de cette décomposition.

(1) Le sulfate mercurique pur se prépare avec du mercure distillé et de l'acide sulfurique également distillé. Lorsque le mercure a été oxidé par l'acide sulfurique, et que le sulfate est formé, on évapore, en agitant continuellement avec une spatule de platine, la matière saline qui tend à se déposer, afin que celle-ci se présente sous forme de petits cristaux très divisés. Lorsque ce sel est à peu près desséché on en introduit une quarantaine de grammes dans une capsule de platine; on chauffe le sel en remuant jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de vapeurs, ce qui arrive lorsqu'il prend une teinte jaune-paille, qu'il acquiert par l'effet de la chaleur, portée à un certain degré; mais qu'il perd de nouveau par le refroidissement. On l'introduit alors dans un flacon bien sec. Il ne convient pas de dessécher à la fois une plus grande quantité de sulfate mercurique que celle que nous avons indiquée, parce que cette matière, ou n'abandonnerait pas la totalité de l'acide excédant qu'elle doit perdre, ou pourrait entrer en fusion, ce qui lui ôterait une de ses qualités les plus précieuses, celle

PREMIÈRE PARTIE.— *Combustion*.— Elle s'effectue dans un appareil semblable à celui que l'on emploie habituellement, si ce n'est que le tube à combustion, au lieu d'être effilé à l'une de ses extrémités, est complètement fermé. A l'autre bout du tube on adapte, au moyen d'un bouchon, un petit tube recourbé, destiné à diriger les gaz sous une cloche remplie de mercure. Ces tubes à combustion doivent avoir un diamètre intérieur d'environ 1,5 centimètre, mais leur longueur peut varier de 40 à 75 centimètres, suivant la nature de la substance.

On prend alors de deux décigrammes à deux grammes de matière, suivant qu'elle est plus ou moins riche en hydrogène et en charbon; si elle est fixe, elle doit être mélangée immédiatement avec une portion de sulfate mercurique pur, capable de remplir la moitié de la capacité du tube. Il est essentiel de bien triturer ce mélange dans un mortier d'agate ou de porcelaine, après quoi on l'introduit dans le tube à combustion, lequel doit préalablement être nettoyé proprement pour éviter des erreurs, et desséché avec soin afin que le mélange puisse glisser facilement au fond du tube, sans s'attacher contre ses parois. Quant aux parcelles de mélange qui pourraient rester adhérentes au mortier ou au pilon, on les détache au moyen de plusieurs petites portions de sulfate mercurique, qu'on triture successivement dans le mortier précité,

d'être facilement perméable aux gaz et vapeurs; en outre, en chauffant à la fois beaucoup de sulfate, quelques parties de ce sel portées au rouge pourraient s'altérer, tandis que d'autres retiendraient de l'acide sulfurique libre, ce qui rendrait les analyses fautives. Le sulfate mercurique dont on s'est déjà servi pour une analyse est préférable à celui qui n'a pas encore été employé à cet usage, attendu qu'il est tout-à-fait exempt d'acide sulfurique libre

pour introduire le tout dans le tube à combustion qu'on remplit ensuite jusqu'aux trois quarts de sa longueur par du sulfate mercurique. Par-dessus ce sel on met une couche de verre concassé de l'épaisseur d'un centimètre et demi; cette couche est destinée à établir une séparation entre le sulfate mercurique et le chlorure calcique. Celui-ci, destiné à absorber l'humidité qui se dégage pendant la combustion, remplit l'espace libre qui lui est réservé dans le tube, et ne doit laisser que tout juste la place nécessaire pour fixer le bouchon auquel se trouve adapté le petit tube à dégagement.

Ainsi préparé, le tube est placé sur le réchaud à combustion de M. Liebig, et par le petit tube à dégagement qui lui est adapté, communique avec une cloche remplie de mercure, dans laquelle vont se rendre les gaz provenant de la combustion. Les 150 à 200 premiers centimètres cubes de gaz qui se dégagent peuvent être mis à part, parce que, à partir de ce moment, si la matière n'est point azotée, les gaz ne sont que de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique purs, tandis que si elle est azotée, on trouve des rapports constants entre l'azote, l'acide carbonique et l'acide sulfureux.

Deux écrans sont placés, l'un sur la ligne B et l'autre sur la ligne D (*Pl. I, fig. 1*), afin de protéger contre l'action trop vive de la chaleur, d'un côté le chlorure calcique, et de l'autre le mélange de matières organiques et de sulfate mercurique.

Ces précautions prises, on met du charbon allumé sous la colonne de sulfate mercurique pur, en commençant à chauffer à partir du point B, pour arriver graduellement au point D.

Le feu ne doit point être trop vif, parce qu'il y aurait

a risquer la fusion du sulfate mercurique, ou même sa décomposition partielle, si l'on poussait la température jusqu'au rouge. En conséquence, les charbons doivent être à une certaine distance du tube, et disposés comme on le voit dans la *figure 2*. Au reste on pourra toujours se laisser guider par la couleur que prend le sulfate mercurique lorsqu'il vient à être chauffé; ainsi, tant qu'il ne prend pas la teinte brune du soufre épaissi par la chaleur, ce qui est le signe caractéristique d'un commencement de fusion, mais qu'il conserve seulement une teinte jaunepaille, on n'a rien à craindre pour lui de l'effet du feu.

La colonne BD étant chauffée, on enlève l'écran qui se trouve au point D pour le replacer au point D', et alors par de nouveaux charbons allumés on commence la combustion du mélange que l'on dirige relativement au combustible de la même manière qu'il a été dit plus haut. Ainsi, en reculant successivement l'écran en D², D³, etc., et en avançant en même temps le charbon on finit par arriver à une combustion complète, ce que l'on reconnaît lorsque les gaz cessent instantanément de se dégager. Il est entendu qu'il faut diriger le feu d'après le dégagement du gaz qui ne doit pas être trop brusque.

Les charbons ne pouvant être immédiatement en contact avec les parois du verre, on comprendra que nous ayons insisté plus haut sur la nécessité d'en maintenir à une certaine élévation, afin que par le rayonnement, la combustion dans la partie supérieure du tube puisse s'opérer, en même temps qu'au-dessous et sur les côtés. Dans le même but on peut aussi, par une manœuvre adroite, appuyer de la main le bouchon du tube à dégagement contre l'orifice du tube à combustion, et imprimer à ce dernier sans crainte de perte, un mouvement de ro-

tation qui permet d'égaliser parfaitement la combustion. Ce petit artifice permet aussi de changer promptement les surfaces de chauffe, si par hasard il y a trop de feu sur un point et que le sulfate soit en danger de s'y fondre.

SECONDE PARTIE. — *Analyse des gaz.* — Les gaz de la combustion ayant dû être recueillis avec soin dans des éprouvettes desséchées, il faut en déterminer rigoureusement le volume en prenant pour cela toutes les précautions qu'exigent des expériences de ce genre. On procède ensuite à la détermination des rapports qui existent entre l'acide sulfureux et l'acide carbonique; au moyen d'un tube gradué bien desséché d'abord, puis rincé avec une portion du gaz qui doit être analysé, Dans ce tube on fait passer une certaine quantité du mélange, pour en évaluer exactement le volume, puis à l'aide d'un petit tube de la capacité d'un demi-centimètre cube on y introduit une dissolution saturée de bichromate potassique dans laquelle on a préalablement ajouté un équivalent d'acide sulfurique. Par l'emploi de cette dissolution chromique, l'acide sulfureux se trouve immédiatement absorbé et laisse pour résidu de l'acide carbonique pur, à moins que le gaz ne contînt de l'air, ou que la substance analysée qui a fourni ce gaz ne fût de nature azotée, ce dont il est facile de s'assurer au moyen d'une solution concentrée de potasse caustique, qui, introduite dans une nouvelle portion du mélange gazeux, absorbe en même temps les acides sulfureux et carbonique en laissant l'air et l'azote pour résidu. Il est nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique au chromate potassique, parce que sans cela l'acide sulfureux transformant l'acide chromique en sulfate chromique (principe sur lequel re-

pose la séparation des gaz carboniques et sulfureux), la dissolution passerait plus ou moins à l'état basique, en sorte qu'une portion de l'acide carbonique se trouverait absorbée s'il n'y avait un acide plus puissant qui maintint toujours la dissolution à l'état acide.

La combustion terminée, il reste dans le tube où elle a été opérée une certaine quantité de gaz sulfureux et carbonique dans le rapport où ces gaz se sont dégagés pendant le cours de l'opération. Si l'on voulait en évaluer le volume par celui de l'air qui s'est dégagé de l'appareil au commencement de l'opération, on commettrait infailliblement une erreur, puisque le gaz qui reste dans l'appareil à la fin de l'opération est plus dilaté. Plusieurs expériences m'ont prouvé qu'en retranchant $\frac{1}{5}$ du volume de l'air on connaît sensiblement le volume du gaz resté dans l'appareil. Dans tous les cas une erreur dans ce genre d'évaluation a peu d'importance sur les résultats de l'analyse, puisqu'elle ne peut porter sur les rapports qui existent entre les gaz, mais seulement sur leurs volumes. Or, dans ce cas-ci, du moins, l'erreur est toujours divisible par 2.

Pour donner une idée de la facilité avec laquelle on peut opérer une analyse par cette nouvelle méthode, il me suffira de dire qu'aidé d'une personne qui desséchait les éprouvettes dont j'avais besoin, et me procurait le charbon nécessaire, j'ai pu conduire deux opérations en même temps, et les terminer au bout d'une heure et demie. Les combustions se font aussi d'une manière si facile et si prompte, que dans l'espace de 20 minutes j'avais dégagé de la combustion du camphre environ $3 \frac{1}{2}$ litres de gaz complètement formé d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Quant à la précision des résultats ainsi obtenus, elle n'est pas moins remarquable, car elle est telle, qu'en prenant toutes les précautions indiquées, on est plus sûr d'arriver aux mêmes résultats, en répétant plusieurs fois l'analyse d'une même substance organique, que d'approcher du même nombre en voulant vérifier plusieurs fois l'analyse de l'air par les différentes méthodes qu'on applique à l'analyse de ce fluide.

Ce mode d'analyse permet également de suivre les phases de la distillation sèche d'une substance organique, pour peu que par sa constitution celle-ci soit de nature à fournir des produits plus ou moins hydrogénés, lesquels, par une disposition de l'appareil peuvent passer à travers un tube rempli de sulfate mercurique convenablement chauffé, et donner du gaz sulfureux et du gaz carbonique, dont les rapports, s'ils viennent à changer, correspondent avec les différents produits qui peuvent prendre naissance pendant la distillation.

A l'appui de ce que j'avance, je vais donner le résultat de deux analyses faites par cette méthode, dont l'une, celle du camphre, substance considérée comme l'une des plus difficiles à brûler, a été exécutée sous mes yeux par MM. Kopp et Maire, deux de mes élèves, qui pour la première fois faisaient la combustion et l'analyse d'une matière organique. Quant à l'autre, je l'ai faite moi-même sur la mannite.

Analyse du camphre par le \ddot{S} hg.

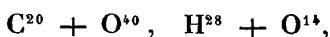
Camphre du commerce.....	0 ^s ,20
Longueur du tube à combustion.....	0 ^m ,76
Volume du gaz produit, ramené à 0° tem- pérat., à 0,76 de pression.....	0 ^l ,665

Rapport entre l'acide sulfureux et l'acide carbonique.....	1 ^{re} expérience	$\ddot{S} = - 57,40$
		$\ddot{C} = - 42,60$
	2 ^{me} <i>idem.</i>	$\ddot{S} = - 57,83$
		$\ddot{C} = - 42,17$
	3 ^{me} <i>idem.</i>	$\ddot{S} = 57,80$
		$\ddot{C} = 42,20$

Observations.

Ces nombres sont entre eux :: 40 : 54,5.

D'après M. Dumas, le camphre serait formé de $C^{20}H^{32}O^2$. Retranchant H^4O^2 , on a



donnant

40 vol. gaz carb.	+ 40 vol. gaz sulfureux.
0	+ 14 <i>idem.</i>
<hr/> 40	<hr/> 54

D'après la formule ci-dessus, on aurait donc

$$\ddot{C} : \ddot{S} :: 40 : 54.$$

Mannite desséchée.

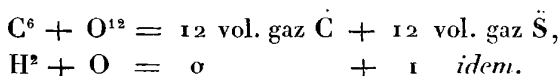
Poids de la matière.....	0 ^g , 500
Longueur du tube.....	0 ^m , 40
Volume du gaz recueilli et ramené à 0° tempé- raturat., et à 0,76 de pression.....	0, 766

Sur 100 parties de gaz on a trouvé :

Acide sulfureux.....	52,33,
Acide carbonique.....	47,67,

nombres qui sont entre eux :: 12 : 13,1.

D'après la composition donnée par M. Liebig, la mannite serait formée de $C^6H^{14}O^6$. En retranchant $H^{12}O^6$, on a



Ainsi, d'après la formule, ces gaz seraient entre eux :: $12\ddot{C} : 13\ddot{S}$ (1).

Des juges aussi capables que consciencieux étant appelés à se prononcer sur la méthode analytique que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, il est inutile de m'étendre plus longtemps sur les avantages qu'elle me paraît avoir, puisque d'ailleurs ces avantages, s'ils existent réellement, ne peuvent être bien constatés que par le temps et l'expérience.

Quelques chimistes reprocheront peut-être à cette méthode, qu'entraînant avec elle l'obligation de produire des volumes considérables de gaz, pour l'évaluation desquels on doit être muni d'instruments de précision et d'une cuve à mercure, elle ne se trouve pas, comme celle qui est actuellement en faveur, à la portée de tous ceux qui s'occupent de chimie. Mais s'il est vrai qu'elle ne peut être employée que par un certain nombre de chimistes placés dans les conditions favorables à ce genre de travaux, ne doit-on pas reconnaître aussi que ce sont ceux-là même qui, par leur position et leurs connaissances gé-

(1) Nous ferons observer que les résultats ci-dessus, en ce qui concerne les rapports de l'acide sulfureux à l'acide carbonique, n'ont subi aucune correction, tandis que l'expérience nous prouve qu'il y a toujours une très petite quantité d'acide carbonique absorbée par le chromate potassique, laquelle, si l'on en avait tenu compte, aurait fait disparaître la légère différence que l'on remarque dans le volume de l'acide sulfureux

nérales, offrent le plus de garanties aux progrès futurs de la science.

~~~~~

*Appareil pour mesurer les gaz;*

PAR M. J. PERSOZ.

---

En évaluant le volume des gaz dégagés pendant une combustion effectuée, ainsi que cela est rapporté dans le Mémoire précédent, on est exposé à commettre des erreurs, qui, quoique faibles à la vérité, doivent toujours autant que possible être évitées, et surtout on a l'ennui de recueillir et mesurer dans plusieurs flacons à cols étroits les gaz développés durant la combustion, gaz dont le volume est le plus communément de trois à quatre litres au moins. C'est pour simplifier cette opération importante, que nous avons eu recours à l'appareil ci-après, qui au fond n'est que l'appareil anciennement employé dans l'analyse élémentaire des substances organiques, pour doser l'acide carbonique, alors que l'évaluation de ce dernier avait lieu en volume, et non point par des pesées, comme cela se pratique actuellement. Quoique ressemblants quant au fond, ces deux appareils diffèrent essentiellement entre eux pour la forme et fournissent des résultats qui ne sont pas comparables sous le point de vue de la précision, notamment quand il s'agit d'évaluer comme nous l'avons fait des volumes de gaz assez considérables. Par l'ancien appareil on ne peut guère commodément mesurer plus de 0<sup>l</sup>,500 de gaz, car pour en recueillir et en mesurer un plus grand volume, il faudrait ou bien, en conservant le diamètre de l'éprouvette graduée, augmenter considérablement sa longueur, ou bien augmenter son

diamètre aux dépens de la précision, puisque, à mesure que le diamètre de l'éprouvette augmente, la plus légère erreur dans l'évaluation de la hauteur de la colonne de gaz peut rendre le résultat d'une analyse complètement fautif.

Dans l'appareil que nous proposons, et qui a la forme d'un long tube gradué, dont la partie moyenne est renflée de manière à pouvoir contenir de trois à quatre litres, ces inconvénients n'existent pas. L'air renfermé dans l'appareil avant l'expérience se mesure dans une partie étranglée, parfaitement graduée; le gaz qui se dégage pendant la combustion remplit d'abord la partie renflée, puis enfin un certain espace de la partie inférieure étranglée, où le gaz est mesuré avec toutes les précautions que comporte ce genre d'expériences. On arrive à ce résultat par une expérience préalable, qui fait connaître approximativement le volume de gaz qui peut être mis en liberté, de manière à ce que ce gaz dégagé occupe un espace compris entre un des points quelconque du long tube gradué *P*. Quant à l'ensemble de l'appareil, il se compose d'une cuve à mercure proprement dite *a*; elle est de fonte, de la forme d'un cylindre étranglé dans sa partie inférieure, et se termine enfin par un tuyau également cylindrique *a'*. Cette cuve est supportée par trois pieds en fer forgé *b, b, b*, liés ensemble et fixés à la cuve *a* par les cercles *c, c*, et les écrous en fer *c'c'c'*. A la partie inférieure du tuyau *a'* est fixé, à l'aide de solides boulons, un disque en fer *d* muni d'une rondelle en cuir; ce disque *d* est percé d'un trou où se place un tube de verre *e* courbé à angle droit. Ce même tube *e*, exactement scellé au disque *d* à l'aide du mastic, communique d'une part avec l'appareil d'où le gaz doit se dégager et de l'autre avec la

partie supérieure du vase gradué dans lequel doit se faire l'évaluation du volume de gaz. Sur les bords supérieurs de la cuve de fonte, se trouvent implantées, à égale distance et à l'aide d'un pas de vis, trois tringles en fer T, T, T, destinées à maintenir la cloche graduée G dans une position verticale. Pour que ces tringles ne puissent pas elles-mêmes dévier de la verticale, elles sont fixées par leurs parties supérieures, à l'aide d'écrous, à un cercle de fer qui les rend ainsi immobiles. (Voy. *Pl. I, fig. 3 et 4.*)

La cloche G n'a besoin d'être graduée qu'à ses deux extrémités étranglées Q et P, puisque, dans une expérience bien faite, ce n'est que là que doit s'effectuer le mesurage des gaz.

Maintenant il ne nous reste plus qu'à dire un mot du jeu de l'appareil, pour faire comprendre l'emploi de deux pièces dont il n'a pas encore été fait mention ici. Lorsqu'on veut, dans une expérience, évaluer le volume du gaz dégagé, on abaisse entièrement la cloche de verre graduée G, et l'on évalue dans sa partie étranglée Q la petite quantité d'air qui a pu rester dans l'appareil. Mais on comprend que le volume de la cloche, et la différence de densité du verre et du mercure, s'opposent à ce que cette cloche puisse se maintenir seule dans cette position ; c'est pourquoi, dans sa partie supérieure Q, elle est fixée à l'aide d'une vis de pression, à une douille en fer *m*, qui par trois ouvertures se trouve engagée dans les tringles T, T, T, et peut ainsi à volonté être élevée ou abaissée. Le dégagement de gaz ayant commencé, on fait monter la douille *m*, la cloche s'élève peu à peu, et le niveau des colonnes de mercure intérieure et extérieure est le même. Lorsqu'il s'est dégagé une quantité de gaz suffisante pour remplir la partie renflée de la cloche graduée, le poids de

celle-ci comprimerait le gaz, si l'on ne faisait usage d'un support *s* ayant la forme d'un fer à cheval, *fig. 5*, destiné à soutenir la cloche à partir du moment où elle ne plonge plus dans le mercure que par sa partie étranglée *P*. Ce support muni d'un anneau à vis situé à l'extrémité de l'une des branches du fer à cheval, glisse sur l'une des tringles *T*, peut y être élevé ou abaissé, ou bien rendu immobile à l'aide d'une vis de pression. Enfin, en faisant décrire un demi-cercle à ce support *s*, on peut livrer passage à la cloche graduée, et la faire plonger en totalité dans la cuve à mercure. Afin de pouvoir plus commodément et plus exactement connaître le niveau de la colonne de mercure, dans l'intérieur du tube gradué, on pratique une petite ouverture *i* à la partie supérieure de la cuve *a*. Cette ouverture, d'environ 4 centimètres, est munie d'une petite glace scellée avec du mastic.



#### NOTICE

*Sur le procédé de galvanoplastique découvert par*  
 M. JACOBY, *de l'Académie des Sciences de Saint-*  
*Pétersbourg;*

PAR M. ANATOLE DE DEMIDOFF.



A la suite de quelques indications que j'eus l'honneur de donner à M. Arago, et dont il entretint en peu de mots l'Académie des Sciences dans ses séances des 16 et 23 décembre 1839, je fus invité par M. le secrétaire perpétuel et par d'autres membres à me mettre en rapport direct avec M. Jacoby, de Saint-Pétersbourg, et à de-



mander à ce savant des détails sur le procédé qu'il emploie pour obtenir, par le moyen des courants électriques et par la voie humide, des empreintes métalliques, soit en creux, soit en relief, conformes aux contours du moule soumis à un appareil particulier. Une telle mission m'était trop agréable des deux côtés pour que je ne misse pas un vif empressement à la remplir. Je puis dès aujourd'hui répondre au vœu qui m'a été exprimé, et extraire de la correspondance de M. Jacoby tous les détails désirables pour faire apprécier à sa juste valeur l'ingénieuse découverte de notre savant physicien. J'entre donc en matière sans autre préambule.

Dès le commencement de ce siècle, et peu de temps après l'immortelle découverte de Volta, des savants distingués de tous les pays portèrent leur attention sur les effets chimiques de la pile et sur la réduction des métaux par le galvanisme. Cependant, comme ces recherches avaient une direction purement théorique, il échappa presque toujours aux investigateurs que le traitement des métaux par cette force pût avoir quelque intérêt plastique, et que, par des combinaisons convenables, on en pût forcer quelques-uns, et particulièrement le cuivre, à se plier à des formes données, et à acquérir une consistance et des propriétés de cohésion suffisantes pour servir aux usages pratiques de la vie. Si on relit l'histoire des travaux qui se rapportent à la réduction des métaux, on n'y rencontre guère qu'un seul fait qui offre quelque analogie avec la découverte de M. Jacoby; et voici ce fait, relaté par lui-même : En 1814, M. Clément avait obtenu de M. Mollerat, qui avait une fabrique de vinaigre de bois en Bourgogne, une masse de cuivre qui s'était formée pendant la fabrication du sulfate de cuivre

d'une manière inexplicable. On avait observé sur ce métal quelques légères impressions produites par les fibres du bois auquel il avait adhéré ; mais cette observation n'avait rien produit pour la science.

Ce fut à Dorpat, en février 1837, que M. Jacoby eut la première révélation de la découverte dont les savants s'occupent aujourd'hui. Ainsi que cela arrive souvent, une circonstance presque futile donna naissance à ses recherches. Il s'agissait de quelques traces microscopiques imprimées sur une feuille de cuivre, traces d'une origine douteuse, qui suffirent cependant au professeur pour soupçonner une propriété jusque alors inconnue de l'action galvanique. Pour que cette idée devînt une conviction, il ne fallait rien moins que reproduire à volonté ce curieux phénomène qui ressemblait si fort à un caprice du hasard ; ce fut à quoi s'appliqua M. Jacoby. Il soumit à l'action des courants électriques des plaques sur lesquelles des figures ou des caractères étaient tracés au burin, et la décomposition du sulfate de cuivre lui procura des dépôts de ce métal qui vinrent adhérer aux planches gravées et offrirent en relief l'empreinte exacte du dessin gravé en creux sur l'original. Longtemps, il est vrai, il n'obtint que des fragments cassants et d'une fragilité extrême ; mais, au demeurant, le phénomène de ces formations singulières n'en fut pas moins constaté.

Vers le milieu de la même année, M. Jacoby ayant été appelé à Pétersbourg pour y suivre des travaux importants dont le galvanisme était encore la base, se vit obligé d'abandonner pour un temps le point de vue plastique de ses études ; mais, d'un autre côté, les perfectionnements pratiques qu'il trouva dans cette occasion

lui servirent, quoique indirectement, à donner à sa découverte tous les développements dont elle était susceptible. Il put se convaincre en effet qu'il ne devait demander les résultats complets de la galvanoplastique qu'à des batteries galvaniques à force constante ou à cloisons, et tel fut dès-lors et depuis le but assidu de ses travaux.

Plus familiarisé dès ce moment avec les conditions dont dépend le succès des procédés en question, il réussit bientôt à tirer l'empreinte galvanique en relief d'une plaque de cuivre gravée au burin et de dimensions déjà assez considérables. Cette plaque, premier résultat satisfaisant de ses travaux, fut présentée à l'Académie des Sciences de Pétersbourg le 5 (17) d'octobre 1838. Quelque temps après, le Ministre de l'Instruction publique la mit sous les yeux de S. M. l'empereur, qui témoigna son intérêt pour cette curieuse découverte. Le mémoire qui accompagnait cette première gravure galvanique fut imprimé dans les journaux de l'Académie, et ainsi la date fut prise pour l'existence du procédé de M. Jacoby,

C'est une conséquence de faits établis depuis longtemps, que le cuivre réduit s'attache en état cohérent, non-seulement à une surface du même métal, mais aussi à des surfaces d'or, d'argent, de platine, etc. Le fer et le zinc, de même que l'étain pur, n'ont pas la même propriété attractive, parce que ces métaux décomposent le sulfate de cuivre spontanément et avec trop de promptitude. Les alliages de plomb et d'étain, le plomb lui-même, se trouvant très rapprochés du cuivre par rapport à leur force électro-motrice, ne sont attaqués que très faiblement par les solutions du cuivre, de sorte qu'on en peut faire des moules pour des copies galvaniques. S'il s'agit de re-

produire des traits purs et déliés, le plomb sans alliage est préférable, surtout s'il n'est pas décapé. « Au commen-  
 » cement de cette année 1839, écrit M. Jacoby, j'a-  
 » vais fait graver des caractères sur une plaque de plomb ;  
 » l'ayant soumise au procédé galvanique, j'en ai tiré une  
 » plaque de cuivre d'une parfaite cohérence, sur laquelle  
 » se trouva l'empreinte exacte et en relief de l'original.  
 » Par le succès qu'a obtenu ce perfectionnement, ou plu-  
 » tôt cette conséquence scientifique, ajoute-t-il, le champ  
 » d'application de ma découverte est considérablement  
 » élargi : l'art de l'imprimerie, la stéréotypie, la fabri-  
 » cation des billets de banque, et une quantité d'industries  
 » utiles, sans parler des beaux-arts, en tirent déjà un heu-  
 » reux parti.

» Lorsque je commençai à opérer, poursuit M. Ja-  
 » coby, l'objet à copier formait l'élément négatif d'un  
 » couple voltaïque ; les deux liquides étaient séparés par  
 » une plaque de terre glaise faiblement cuite. Pour obté-  
 » nir un succès complet, c'est-à-dire une plaque de cuivre  
 » galvanique parfaitement cohérente et malléable, il  
 » faut que la solution de cuivre soit préparée à chaud,  
 » pure et parfaitement saturée. L'action électro-dissol-  
 » vante doit être modifiée en raison des moyens dont on  
 » peut disposer pour entretenir cette parfaite saturation.  
 » Il m'a fallu de nombreux essais pour en venir à savoir  
 » que pour obtenir l'état cohérent du cuivre, c'est moins  
 » l'action lente ou la force du courant accusée par le gal-  
 » vanomètre magnétique qu'il faut considérer, que le de-  
 » gré de saturation de chaque point du liquide qui entre  
 » en contact avec un point de la plaque négative. J'ap-  
 » pelle force ou densité du courant l'action totale du cou-  
 » rant, divisée par sa section transversale : cette expres

» sion est, comme on sait, importante pour apprécier  
» plusieurs phénomènes du courant; mais ce sont parti-  
» culièrement les actions électro-dissolvantes primaires et  
» secondaires qui en sont affectées, non-seulement par  
» rapport à la qualité des substances émises, mais aussi  
» en quelque sorte par rapport à leur quantité. La mal-  
» léabilité du cuivre galvanique est d'autant plus grande  
» que l'énergie de l'action est moindre. Sa couleur est  
» alors d'un bel incarnat pâle, et d'un brillant presque  
» argenté. Si la couleur apparaît sale, plus foncée, et  
» enfin brune, c'est un indice que la solution n'était pas  
» assez saturée et que le cuivre produit est cassant. Pour  
» détacher de l'original la plaque de cuivre galvanique, il  
» faut qu'elle ait acquis une épaisseur convenable; mais  
» si le cuivre de l'original est cassant, lamelleux ou spon-  
» gieux, s'il n'est pas suffisamment décapé ou poli, il ar-  
» rive quelquefois qu'il y a une adhésion si forte entre les  
» deux surfaces, que leur séparation devient impossible.  
» En général, les métaux différents ne sont point sujets à  
» cet inconvénient; cependant j'ai eu un cas d'adhérence  
» intime dont je n'ai pu encore reconnaître la cause, entre  
» une médaille d'argent et le cuivre réduit appliqué à sa  
» surface.

» Je ne m'étendrai pas sur les nombreux et graves  
» inconvénients dont cette manière de procéder est ac-  
» compagnée; car bientôt je fus à même de la changer to-  
» talement en découvrant qu'on peut produire des plaques  
» de cuivre cohérent par la décomposition des solutions  
» de cuivre entre des électrodes du même métal, en n'em-  
» ployant qu'un seul couple voltaïque. L'anode se dissout  
» et la réduction a lieu à la surface de la cathode. De cette  
» façon, on peut séparer entièrement du couple voltaïque

» qui engendre l'action, l'appareil dans lequel s'opère  
 » l'empreinte galvanique.

» Sans ces perfectionnements, l'application de la gal-  
 » vanoplastique serait restée enfermée dans des limites  
 » trop étroites ; mais par leur moyen, le procédé même  
 » est devenu beaucoup plus simple, le succès plus assuré,  
 » et l'espace de temps dans lequel les résultats peuvent  
 » être obtenus beaucoup plus abrégé. Mais ce qui est  
 » d'une plus haute importance, c'est qu'il n'y a plus de  
 » limite quant à la dimension et à la configuration des ob-  
 » jets à reproduire. J'en donnerai une idée en rapportant  
 » qu'il a fallu seulement cinq à six jours pour achever un  
 » bas-relief galvanique de 0<sup>m</sup>.420 de long sur 0<sup>m</sup>,283 de  
 » large, et pesant 0<sup>k</sup>,911, de sorte que 182 grammes de  
 » cuivre environ se sont trouvés réduits par chaque es-  
 » pace de vingt-quatre heures (1). Pour obtenir ce résul-  
 » tat, je n'ai employé qu'un seul couple à cloison de  
 » 1<sup>m</sup>,299 carré, chargé de sulfate de cuivre et d'une fai-  
 » ble solution de sulfate de soude. Cet appareil est d'une  
 » constance admirable, pourvu qu'on ne néglige pas de  
 » suppléer à la diminution du sulfate de cuivre qui a lieu  
 » par la cristallisation ; ce renouvellement doit avoir lieu  
 » deux fois par jour. L'aiguille du galvanomètre à fil  
 » court qui fait partie du conducteur n'accuse que des  
 » variations minimales que j'attribue aux changements ac-  
 » cidentels de température qui ont lieu dans les liquides.  
 » Convaincu que le galvanisme n'agit que sur la sur-  
 » face des objets présentés, et que l'épaisseur de ces ob-  
 » jets n'a aucune importance, je n'avais jamais douté que

---

(1) La réduction était proprement de 270 gr. par jour, car environ 90 gr. s'étaient réduits à la surface des réophores.

» des substances quelconques, convenablement recou-  
 » vertes d'une couche métallique et munies d'un conduc-  
 » teur, ne pussent servir comme cathode dans l'appareil  
 » réducteur. Ayant pris une tablette de cire, j'y gravai des  
 » caractères avec une pointe; puis, l'ayant saupoudrée de  
 » cuivre en poudre impalpable, je la soumis au procédé  
 » galvanique : au bout de quelque temps, j'en obtins une  
 » plaque de cuivre cohérent sur laquelle les caractères  
 » gravés en creux sur la cire ressortaient en relief. Malgré  
 » le succès de cette expérience, je ne me crus pas dis-  
 » pensé d'en faire d'autres, relativement à ces croûtes  
 » métalliques factices dont la formation offrait encore  
 » beaucoup d'imperfections. Heureusement, d'autres ob-  
 » servations entreprises dans le même temps pour con-  
 » naître le pouvoir électro-moteur du graphite, me vin-  
 » rent en aide et me firent préférer ce corps remarquable  
 » à toutes les autres substances que j'avais jusque alors  
 » employées. L'état de ténuité auquel on peut amener le  
 » graphite le rend propre à former un enduit infiniment  
 » mince quoique toujours cohérent. De cette manière,  
 » j'ai pu obtenir des empreintes galvaniques en cuivre en  
 » prenant des moules de cire, de bois, de plâtre et de  
 » stéarine. Cette dernière substance, dont M. le comte  
 » Bobrinsky m'a signalé les avantages, est en effet la meil-  
 » leure qu'on puisse trouver pour les jets au moule, la  
 » taille et la gravure. »

Tel est l'historique de la découverte intéressante de  
 M. Jacoby. L'idée une fois conquise, son développement,  
 comme on le voit, a marché rapidement, grâce aux cir-  
 constances favorables que les travaux dont le savant  
 professeur était chargé avaient réunies autour de lui. A  
 mesure qu'une difficulté s'élevait dans la pratique, il

s'appliqua à la vaincre, ce qui, souvent, lui ouvrit de nouveaux chemins et contribua au perfectionnement de son œuvre. Aujourd'hui M. Jacoby présente au monde savant, artiste et industriel, la galvanoplastique comme un nouvel art technique. Au reste, il n'y a déjà en Russie qu'une seule voix sur l'importance de cette découverte et sur l'application étendue à laquelle elle est appelée.

Déjà les établissements qui sont du ressort du département des finances, et quelques ateliers où s'exécutent certains objets de luxe et de besoin domestique, ont mis à profit les indications de M. Jacoby. Son procédé, en un mot, excite dans toute l'étendue de notre pays cet intérêt d'étonnement qu'on a vu se manifester ici lorsque l'ingénieuse invention de M. Daguerre a été connue du public. Sans me livrer à aucune comparaison sur le mérite et l'utilité respective de ces deux applications si heureuses des lois de la nature, je ne puis m'empêcher à ce propos de citer une dernière et très remarquable expérience de M. Jacoby, qui démontre l'extrême précision de ses résultats, et, si je puis m'exprimer ainsi, la parfaite sensibilité du procédé qu'il emploie.

Ayant pris une plaque métallique sur laquelle se trouvait une image photogénique produite par le daguerrotypé, notre physicien s'en servit comme de moule, dans l'appareil où s'opère la réduction galvanique du cuivre. L'action engendrée par un couple voltaïque ayant été entretenue pendant vingt-quatre heures, il en résulta une feuille de cuivre galvanique d'un poli parfait, sur laquelle se retrouva l'empreinte assez distincte de l'image photogénique; seulement, les ombres et les lumières s'y trouvaient retracées à rebours.



Je dois terminer en citant de nouveau les paroles mêmes de mon correspondant. « Pour la première fois, me dit-il, le galvanisme va franchir la limite des cabinets des observateurs et s'introduire dans les ateliers des artisans et des artistes. La galvanoplastique est un premier pas dans l'étude de cet agent mystérieux, mais puissant, qui est appelé à un rôle si important dans le monde industriel, soit comme moteur, soit comme producteur d'éclairage, et qui trouvera encore une foule d'autres applications dès que les esprits pratiques se seront familiarisés avec elle. L'introduction dans la vie sociale d'un nouvel agent est une époque historique. Galvani, ou plutôt Volta, sera le Prométhée des temps modernes. »

Selon mon invitation, M. Jacoby m'a fait l'envoi de trois échantillons dont la description suit, et que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences :

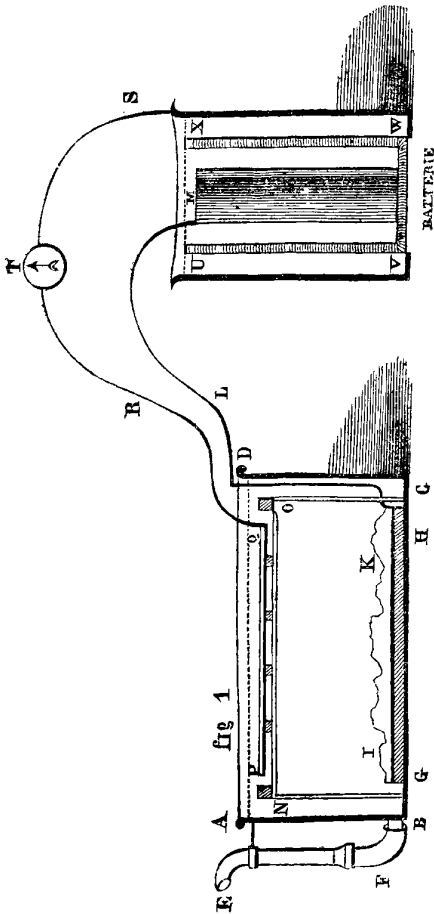
1<sup>o</sup>. Copie galvanique d'un bas-relief représentant le Martyre de sainte Catherine. L'original en cuivre repoussé, œuvre d'un maître italien, a été rapporté d'Italie par M. Paul de Demidoff, mon cousin. Les petites parties rentrantes du bas-relief modèle ont été d'abord remplies de mastic: ensuite on en a tiré un moule en stéarine, lequel, après avoir été enduit de graphite et muni d'un conducteur galvanique, a pu servir comme cathode dans l'appareil de décomposition dont la *figure 1<sup>re</sup>* représente la section verticale. Les légères imperfections qui se remarquent dans cette empreinte proviennent du défaut du moule, qui n'a pas été fait avec assez de soin. Au reste, la valeur artiste est ici moins à considérer que l'exécution par le procédé galvanique; et M. Jacoby, en envoyant cet exemplaire, qui est le cinquième tiré

sur le même bas-relief, a disposé du seul qui lui restât, et par conséquent du moins parfait de tous.

2°. Deux matrices ou contre-épreuves d'une médaille récente, frappée pour l'inauguration de l'Observatoire impérial de Pulkova. Le cuivre en est un peu cassant, parce que l'action a été un peu plus énergique qu'il n'eût été à désirer. Ces copies ont été exécutées en un jour et demi.

3°. Trois autres plaques galvaniques produites par l'appareil de la *fig. 2*. Les originaux ont formé l'élément négatif du couple voltaïque même. Le cuivre de ces plaques est d'une parfaite homogénéité. On peut le soumettre à froid au laminage, comme on ferait du meilleur cuivre de Sibérie, et sans déchirement des bords. Une autre plaque, qui porte le nom du baron de Sebach, est la contre-épreuve d'une plaque galvanique en relief, tirée elle-même d'un original creusé au burin. Les traits ont été tant soit peu retouchés, parce que M. Jacoby avait négligé, dans l'original, d'enlever l'encre d'imprimerie qui remplissait en partie les sillons du burin.

*Appareils dans lesquels M. Jacoby obtient les empreintes galvanoplastiques.*



A B C D, caisse de cuivre ou de plomb avec un tube de décharge E F.

G H, planche de bois ou de verre, sur laquelle repose le moule de stéarinc I K, muni du conducteur K L M.

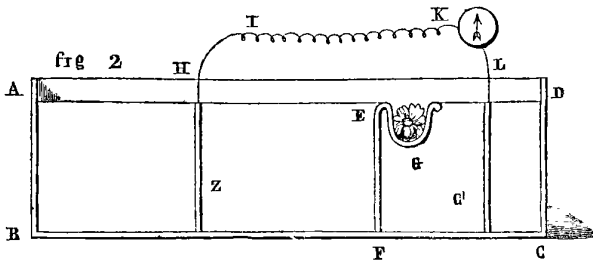
3..

qui communique au cylindre de zinc du couple voltaïque.

N O, cadre de bois monté en flanelle, qui sert de filtre pour arrêter les impuretés qui se détachent du cuivre P Q, qui sert de cathode.

R S T, conducteur qui aboutit au cuivre après avoir traversé le galvanomètre T, à fil court.

U V W X, cylindre de terre glaise, faiblement cuite. — La caisse A B C D sert de réceptacle pour le sulfate de cuivre. Il est convenable que cette caisse soit construite en bois, et que ses parois soient revêtues en verre à vitres.



A B C D, réceptacle en bois, bien calfaté.

E F, cloison de terre glaise cuite.

Z, plaque de zinc.

C', plaque de cuivre ou d'une autre substance, recouverte d'une surface métallique ou de graphite, et servant d'original.

G, crible qui contient des cristaux de sulfate ou de nitrate de cuivre.

H I K L, fil conjonctif qui traverse le galvanomètre.

— On peut également se servir de caisses à plusieurs compartiments.

---

*Études sur l'essence de térébenthine;*

PAR M. DEVILLE.

—

Parmi les huiles essentielles déjà étudiées, il en existe un groupe nombreux dont les espèces toutes isomériques entre elles ont la composition  $C^8H^4$ , la condensation des éléments pouvant varier de l'une à l'autre. L'identité de composition amène entre ces corps une analogie de propriétés chimiques qui a été déjà reconnue pour beaucoup d'entre eux, de telle sorte que c'est avancer l'histoire de toute cette classe que d'étudier en particulier l'une des substances qui la composent. Parmi elles l'essence de térébenthine doit être choisie pour être examinée la première, à cause de son abondance et de la netteté de ses réactions. C'est donc sur elle que j'ai dirigé mes recherches, dans l'espérance que l'on pourra, avec des modifications faciles à trouver pour chaque substance en particulier, en appliquer les résultats à toutes celles qui font partie du groupe dont je viens de parler.

Ce qui distingue d'une manière très nette les réactions de l'essence de térébenthine, et leur donne un caractère qui n'appartient jusqu'ici qu'à elles, c'est que les corps qui en résultent sont isomériques avec la substance mère elle-même, si je peux m'exprimer ainsi, et se combinent avec les acides de la même manière qu'elle.

Il faut excepter pourtant les actions destructrices exercées par quelques corps, l'acide nitrique par exemple,

et dans lesquelles il est bien difficile de saisir la relation qui lie à l'essence de térébenthine elle-même le composé auquel ces actions ont donné lieu.

Les combinaisons parfaitement définies qui échappent encore à cette règle, sont ceux que produit l'action des corps haloïdes sur l'essence et ses dérivés de même composition. Le chlore, par exemple, les altère dans leur composition élémentaire ; mais alors les combinaisons qui en résultent ont, pour se former, obéi à la loi des substitutions, et toutes les causes qui peuvent troubler l'équilibre de leurs molécules, l'application de la chaleur, par exemple, tendent à les ramener à l'état des corps qui rentrent dans la règle précédente.

Je trouve dans la science deux noms appliqués à l'essence de térébenthine, camphène et térébène ; pour éviter les néologismes, je conviendrai d'appeler camphène, la base du camphre artificiel solide, et térébène celle du camphre liquide. Pour plusieurs auteurs le camphène serait identique avec l'essence elle-même, et le térébène serait le résultat d'une modification moléculaire subie par celle-ci. C'est avec ces idées que j'ai travaillé, et quelle que soit la relation qui existe réellement entre les réactions de l'essence de térébenthine, je vais exposer les faits tels que je les ai observés, avec les idées théoriques qui m'ont guidé dans leur recherche, sans prétendre qu'elles soient leur expression certaine, et même qu'elles soient plus favorables que toute autre hypothèse à l'intelligence facile des expériences que j'ai faites.

#### TÉRÉBÈNE.

Le térébène se forme comme produit accidentel, lorsque l'on fait agir certains acides sur l'essence de térében-

thine. Dans la préparation du camphre artificiel, il est combiné avec de l'acide hydrochlorique, et constitue à l'état d'hydrochlorate les résidus liquides de cette préparation.

Pour le préparer en abondance et facilement, il faut faire agir l'acide sulfurique concentré sur l'essence de térébenthine dans un appareil distillatoire. On mélange lentement les deux corps dont le contact donne lieu à une grande élévation de température. La chaleur dégagée suffit pour faire passer dans le récipient une portion assez considérable du térébène qui se forme ainsi, et elle est assez grande pour causer l'inflammation des vapeurs huileuses, si l'on agit sur des masses un peu fortes d'essence et d'acide. Quand cette distillation spontanée cesse, on chauffe la cornue et l'on recueille les produits qui se volatilisent au-dessous de  $210^{\circ}$  ou  $220^{\circ}$ . Passé cette limite ils seraient mélangés de colophène, corps dont je parlerai bientôt. Il se dégage de très grandes quantités d'acide sulfureux pendant l'opération; je reviendrai plus tard sur cette préparation et en donnerai la théorie.

Le produit huileux que l'on recueille dans le récipient, soumis de nouveau à plusieurs traitements par l'acide sulfurique qui détruit l'essence de térébenthine non encore altérée, doit être enfin dépouillé d'acide sulfureux par le carbonate de potasse, et d'eau par le chlorure de calcium. Aucun moyen chimique ne peut avertir du moment où dans cette série d'opérations, on a fait disparaître la totalité de l'essence de térébenthine. Le seul guide, en cette circonstance, est l'observation du pouvoir rotatoire de la substance obtenue. On s'arrête quand ce pouvoir est nul, d'autres actions ne le modifieraient plus.

Il y aurait un autre procédé pour obtenir le térébène,

si l'on pouvait compter sur la pureté des matières que l'on emploie, et ne pas craindre l'altération que les alcalis peuvent faire éprouver à ce corps, à de hautes températures, lorsqu'il est à l'état naissant (voyez article *Térébène*). On pourrait, comme l'ont fait MM. Soubeiran et Capitaine, distiller sur la chaux les résidus de la préparation du camphre artificiel solide; mais on ne connaît pas de moyen de purifier ces résidus en les débarrassant du camphre solide qu'ils tiennent en dissolution. Quant à moi, j'ai employé des distillations ménagées avec soin, des mélanges réfrigérants pour séparer les deux corps; et toujours, après ces épreuves, il m'a été possible de démontrer dans mes résultats la présence du camphre solide. J'avais même été conduit à conclure de ces expériences, que le camphre liquide pouvait, au moins en partie, se transformer en camphre solide, tandis que c'est le contraire qui a lieu, et seulement dans certaines circonstances. De plus, l'influence de la chaux doit être la même sur la base du camphre artificiel liquide et sur celle du camphre solide. Or il est certain, comme MM. Soubeiran et Capitaine l'ont démontré, que celle-ci est altérée sous cette influence, dans sa constitution moléculaire, puisque son pouvoir rotatoire, qui a une certaine valeur négative lorsqu'elle est combinée avec l'acide chlorhydrique dans le camphre, devient nul lorsqu'on l'a isolée au moyen de la chaux. En outre, nous agissons sur des substances toutes isomériques entre elles, et l'on ne peut compter sur leur identité qu'autant qu'elles proviennent des mêmes sources influencées de la même manière. Donc pour être sûr d'avoir du térébène, c'est-à-dire le résultat d'une altération moléculaire directe de l'essence de térébenthine, il faut le recueillir comme ré-



sultat d'une réaction simple telle que celle par le moyen de laquelle j'ai appris à le préparer.

Le térébène a une odeur assez agréable, quand il n'est point souillé de soufre, elle ne rappelle en rien celle de l'essence de térébenthine, et ressemble plutôt à celle du thym. Cette propriété et sa facile préparation font que pour certains usages il pourrait remplacer avec avantage l'essence dont il partage les propriétés principales et dont il n'a pas l'odeur désagréable.

Le point d'ébullition du térébène est le même que celui de l'essence de térébenthine; sa densité à l'état liquide est à 8°, 0,864, c'est-à-dire égale à celle de l'essence. Il en est de même de la densité de vapeur.

|                                             |                        |
|---------------------------------------------|------------------------|
| Température de la balance.....              | 11°                    |
| Pression atmosphérique en faisant la tare.. | 751 <sup>mm</sup>      |
| Température de la vapeur (observée).....    | 220                    |
| Pression atmosph. en fermant le ballon....  | 749                    |
| Excès de poids du ballon plein de vapeur..  | 595 <sup>millig.</sup> |
| Capacité du ballon.....                     | 281 <sup>c.c.</sup>    |
| Air restant dans le ballon.....             | 2 <sup>c.c.</sup> ,5   |
| Poids du litre de vapeur.....               | 6,256                  |
| Densité rapportée à l'air.....              | 4,812                  |

Le térébène est isomérique avec l'essence de térébenthine; sa composition est donnée par les analyses suivantes :

|                   | I.  | II. |         | I.            | Obserré.<br>II. | Calcule.             |
|-------------------|-----|-----|---------|---------------|-----------------|----------------------|
| Matière employée. | 255 | 211 | H =     | 11,57         | 11,40           | H <sup>22</sup> 11,5 |
| Eau.....          | 266 | 217 | C =     | 88,51         | 88,47           | C <sup>40</sup> 88,5 |
| Acide carbonique. | 817 | 668 | Excès — | 0,08          | Perte + 0,13    |                      |
|                   |     |     |         | <u>100,00</u> | <u>100,00</u>   | <u>100,00</u>        |

La rotation du térébène est nulle dans une épaisseur assez considérable à travers laquelle elle a été observée.

Je prendrai occasion de ce corps pour faire remarquer combien m'a été utile, dans cette étude de corps isomériques, la propriété que certains d'entre eux ont de dévier d'angles différents le plan de polarisation de la lumière. Pour les corps isomériques en effet, et dans certains cas, la balance n'est d'aucune utilité, et ce moyen d'analyse quantitative, qui est le seul que la chimie possède, quand il ne s'agit pas de gaz, nous fait défaut complètement.

#### CHLORHYDRATES DE TÉRÉBÈNE.

Il y a deux chlorhydrates de térébène, celui que l'on obtient en faisant passer directement de l'acide chlorhydrique dans le térébène, et celui qui se forme comme produit accidentel dans la préparation du camphre artificiel.

#### *Monochlorhydrate de térébène.*

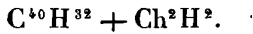
Le premier est un corps d'une grande fluidité, d'une densité égale à 0,902 à 20°, dont l'odeur rappelle beaucoup celle du térébène, mais a quelque chose de camphré qui appartient aux résidus de camphre artificiel; il a une composition fort simple; il contient pour quatre volumes de vapeur de térébène, deux volumes d'acide hydrochlorique, c'est-à-dire moitié moins d'acide que les camphres solide et liquide. Sa composition est établie par les analyses suivantes :

|                   | I.    |       | II. |   | Observé.      |               | II.             |   | Calculé.      |  |
|-------------------|-------|-------|-----|---|---------------|---------------|-----------------|---|---------------|--|
| Matière employée. | 274,3 | 311,0 | H   | = | 10,68         | 10,68         | H <sup>33</sup> | = | 10,53         |  |
| Eau .....         | 264   | 299,5 | C   | = | 78,27         | 78,29         | C <sup>40</sup> | = | 78,16         |  |
| Acide carbonique. | 776   | 880,0 | Ch  | = | 11,05         | 11,03         | Ch              | = | 11,31         |  |
|                   |       |       |     |   | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |                 |   | <u>100,00</u> |  |

Sa formule est  $C^{40}H^{39} + ChH$ . Son pouvoir rotatoire est nul.

*Bichlorhydrate de térébène.*

Ce corps est le résidu liquide de la préparation du camphre artificiel, auquel MM. Soubeiran et Capitaine ont trouvé une densité égale à 1,017, et une composition représentée par la formule



Ces chimistes ont trouvé à cette substance, mêlée de la quantité de camphre solide dont on ne peut pas la dépouiller, une rotation de  $-19^{\circ},920$  dans  $100^{\text{mm}}$  et pour une densité égale à 1. Pour supposer que cette déviation est due uniquement au camphre solide, dissous dans le camphre liquide employé, ce qui donnerait un pouvoir rotatoire nul à celui-ci, il faudrait admettre que le camphre liquide retient 0,58 de son poids de camphre solide. Les expériences que j'ai faites pour tâcher d'isoler complètement ces deux corps, me laissent croire qu'il peut en être ainsi même dans les circonstances dans lesquelles MM. Soubeiran et Capitaine se sont placés. J'ai pris en effet du camphre liquide dans lequel la précipitation du camphre solide s'était opérée à la température de  $-15^{\circ}$ , je l'ai distillé à trois reprises différentes et rapidement, et toujours à la fin de l'opération, j'ai pu séparer dans la partie horizontale d'un tube en U qui me servait de récipient une certaine quantité de camphre solide dont le poids total a été environ les 0,39 du liquide primitif. N'est-il pas probable, d'après cela, que le liquide recueilli dans les autres parties du tube en U pouvait contenir encore 0,19 du poids primitif en camphre solide? En outre, MM. Soubeiran et Capitaine ont observé un camphre liquide qui n'avait été refroidi qu'à  $-10^{\circ}$ . Or, aucune

combinaison de térébène ne m'a jusqu'ici présenté de rotation non plus que les autres substances provenant de l'altération moléculaire de l'essence de térébenthine. Je puis donc conclure, il me semble, de ces faits et de cette considération, que le bichlorhydrate de térébène ou camphre liquide n'a pas de rotation.

BROMHYDRATE DE TÉRÉBÈNE.

Le monobromhydrate de térébène est un liquide incolore, d'une densité de 1,021 à 24°. Son odeur, un peu camphrée, rappelle celle du térébène. On le prépare en faisant passer de l'acide bromhydrique dans du térébène, traitant le résultat par la craie pour chasser l'excès d'acide, le charbon animal et le chlorure de calcium. On peut faire ces trois opérations à la fois en faisant passer le bromhydrate brut à travers des couches de ces substances mises dans un tube étroit, effilé à sa partie inférieure et contenant un peu d'amiante à la naissance du tube capillaire (1). Le monobromhydrate de térébène a une composition représentée par la formule  $C^{40}H^{32}, BrH$ , donnée par les analyses.

|                   |       |     | Observé.   |        | Calculé.                |
|-------------------|-------|-----|------------|--------|-------------------------|
|                   | I.    | II. | I.         | II.    |                         |
| Matière employée. | 181,7 | 234 | H = 9,65   | 9,42   | H <sup>83</sup> = 9,25  |
| Eau.....          | 151,0 | 199 | C = 68,68  | 68,59  | C <sup>40</sup> = 68,74 |
| Acide carbonique. | 451,0 | 580 | Br = 21,67 | 21,99  | Br = 22,01              |
|                   |       |     | 100,00     | 100,00 | 100,00                  |

Son pouvoir rotatoire est nul, du moins dans la petite épaisseur à laquelle il m'a été permis de l'observer. Il s'altère au bout d'un certain temps à l'air et se colore.

(1) Ce traitement doit être exécuté sur toutes les substances de ce genre. Je n'y reviendrai plus, il fait partie essentielle de toutes les préparations.

*Le dibromhydrate de térébène* s'obtient lorsque l'on fait passer de l'acide bromhydrique dans de l'essence de térébenthine; il se forme des cristaux de bromhydrate de camphène, que l'on sépare par filtration à une température basse. Cependant, de même que pour le camphre liquide cette séparation des deux bromhydrates ne se fait qu'incomplètement, à cause de la grande solubilité du corps cristallisable dans le bromhydrate de térébène, il est aussi bien difficile de l'obtenir d'une composition constante, à cause de la petite quantité de vapeur de brome qu'entraîne toujours avec lui l'acide bromhydrique (1) et qui forme dans la liqueur du bromotérébène. Aussi ces analyses, qui devraient conduire à la formule  $C^{40}H^{32}, Br^2H^2$ , par analogie avec le camphre liquide, présentent-elles toujours une perte en carbone et hydrogène. En voici un exemple :

|                        |     |               |                         |
|------------------------|-----|---------------|-------------------------|
| Matière employée... .. | 370 | H = 7,53      | On devrait avoir ·      |
| Eau.....               | 252 | C = 54,04     | H <sup>32</sup> = 7,78  |
| Acide carbonique.....  | 722 | Br = 38,43    | C <sup>40</sup> = 56,15 |
|                        |     | <u>100,00</u> | Br <sup>2</sup> = 36,07 |
|                        |     |               | <u>100,00</u>           |

Le bromhydrate liquide ci-dessus analysé était complètement solide vers  $-10^{\circ}$ . Il avait été obtenu à une température de  $-2$  ou  $-3$ , et conservait probablement près de la moitié de son poids de bromhydrate solide.

---

(1) Un excellent moyen d'avoir de l'acide bromhydrique bien pur est de traiter par le brome l'essence de térébenthine, et mieux le térébène, qui absorbe moins de gaz acide. Il se forme du bromure d'essence de térébenthine ou du bromo-térébène, et le gaz hydrobromique s'échappe parfaitement incolore tant qu'il y a un excès du corps organique non attaqué. Lorsque, au contraire, le brome commence à saturer l'essence ou le térébène, le gaz se colore assez fortement en rouge.

A 21° la densité de ce corps est 1,279. Pour pouvoir observer sa rotation il faut le priver en partie de sa couleur foncée en le traitant par le charbon animal. Le pouvoir rotatoire rapporté au rayon rouge est — 0,15258, ce qui supposerait à la base du bromhydrate liquide, s'il était pur, un pouvoir égal à — 0,23994. Pour admettre au contraire que cette base n'a pas de rotation, il faudrait que la proportion de bromhydrate solide s'élevât dans la liqueur à 0,553 du poids total. Cette hypothèse est bien probablement vraie, à cause de la facilité avec laquelle cette liqueur se prend en masse au moindre abaissement de température au-dessous de 0°.

Le bibromhydrate de térébène se conserve sans altération à l'air et paraît résister à cet agent tout aussi bien que le camphre liquide.

*Iodhydrates de térébène. Monoiodhydrate.*

On l'obtient en faisant passer de l'acide iodhydrique (1)

(1) La préparation de l'acide iodhydrique par les moyens connus est ou fort incommode ou dispendieuse. J'ai eu recours, dans le besoin que j'ai eu de grandes quantités de ce gaz, à un procédé qui le donne très pur et avec beaucoup de régularité. Il consiste à se procurer d'abord une dissolution d'acide iodhydrique, en mélangeant de petites quantités de phosphore et d'iode dans les proportions prescrites, puis en versant de l'eau sur le résultat de la réaction. Dans cette liqueur, on met en ces mêmes proportions et séparément, l'iode et le phosphore que l'on veut employer, en ayant soin de tenir l'iode un peu en excès. L'iode se dissout dans l'acide iodhydrique, attaque lentement le phosphore; et l'iodure produit se détruit à mesure qu'il se forme. On a ainsi un courant de gaz parfaitement incolore, très régulier, mais qui ne commence que quelques minutes après que les substances sont en contact, parce que l'eau absorbe d'abord l'acide iodhydrique qui se forme. On n'a besoin de chauffer que vers la fin de l'opération, et alors il se volatilise de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, qui obstruerait les tubes, si l'on n'avait soin de faire la

dans le térébène. Le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et l'on a, après saturation, un liquide rouge foncé qui contient sans doute de l'iode en dissolution, car lorsqu'on a séparé l'excès d'acide et l'eau par la craie et le chlorure de calcium, ce liquide donne à l'analyse

$$H = 7,83,$$

$$C = 58,67,$$

$$I_o = 35,50,$$

ce qui, en admettant la présence de deux à trois pour cent d'iode, conduit à la formule  $C^{40}H^{32}, I_oH$ . Du reste, en traitant ce corps par la potasse faible, ou bien par l'alcool étendu, le mercure, tous corps qui lui enlèvent de l'iode simplement dissous, il reste un liquide incolore, d'une odeur camphrée très agréable, d'une densité égale à 1,084 à 21° et dont la composition est celle donnée par la formule précédente.

|                   |     |       | Observé.               |        | Calculé.                |
|-------------------|-----|-------|------------------------|--------|-------------------------|
|                   | I.  | II.   | I.                     | II.    |                         |
| Matière employée. | 311 | 255,3 | H = 8,21               | 8,07   | H <sup>32</sup> = 8,14  |
| Eau.....          | 230 | 186,0 | C = 60,94              | 60,80  | C <sup>40</sup> = 60,59 |
| Acide carbonique. | 685 | 561,0 | I <sub>o</sub> = 30,85 | 31,13  | I <sub>o</sub> = 31,27  |
|                   |     |       | 100,00                 | 100,00 | 100,00                  |

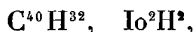
Cet hydriodate s'altère très rapidement à l'air, en se colorant en rouge foncé.

préparation dans une cornue. Quand on a besoin d'une grande quantité de gaz, il faut mettre beaucoup d'eau dans la cornue, la dissolution d'acide que l'on obtient pouvant servir à la production d'une quantité presque illimitée de gaz.

Après un jour de contact avec le gaz hydriodique, les bouchons de liège se réduisent en une pulpe noire, fumante, presque liquide. Aussi faut-il, avant de s'en servir, plonger dans du caoutchouc fondu les bouchons qui doivent servir à fermer des appareils destinés à fonctionner pendant longtemps, et se servir aussi souvent qu'on le peut de tubes de caoutchouc

La rotation de ce corps est nulle.

Le biodhydrate de térébène ne peut être obtenu qu'en mélange avec l'iodhydrate de camphène, car en faisant passer de l'acide iodhydrique dans de l'essence de térébenthine, on obtient un liquide qui ne donne pas de cristaux, même à de basses températures. Cependant la décomposition du mélange étant représentée exactement par la formule



il en résulte que le biodhydrate de térébène a la même composition, puisque les deux corps qui le constituent, l'iodhydrate de camphène et l'iodhydrate de térébène, sont isomériques, comme le sont les deux camphres artificiels liquide et solide. Je reviendrai à ce corps à l'article *iodhydrate de camphène*.

#### CHLOROTÉRÉBÈNE.

En traitant le térébène par le chlore, à la suite d'une action très vive d'abord, mais qui ne se termine que très lentement et seulement sous l'influence d'un courant prolongé de gaz, on obtient un corps visqueux, incolore lorsqu'il est dépouillé de chlore, doué d'une odeur particulière, tenace, qui rappelle celle du camphre. Pour obtenir ce corps tout-à-fait incolore, il faut faire passer au travers du térébène un courant de chlore excessivement lent, refroidir en même temps la liqueur, puis augmenter la vitesse du courant de gaz lorsque la saturation commence. L'action se termine, sous l'influence de la lumière diffuse, dans le flacon dans lequel on conserve le chlorotérébène. Le dégagement d'acide chlorhydrique est même alors assez fort pour faire craindre une explo-



sion, si l'on n'avait soin de déboucher le flacon de temps en temps. L'acide chlorhydrique se produit aussi en grande quantité pendant le passage du chlore à travers le térébène. La densité du térébène est à 15° égale à 1,360.

Sa composition est donnée par la formule et les analyses suivantes :  $C^{40}H^{24}Ch^8$ .

|                       |     |     | Observé.   |        | Calculé.         |
|-----------------------|-----|-----|------------|--------|------------------|
|                       | I.  | II. | I.         | II.    |                  |
| Matière employée..... | 190 | 405 | H = 4,67   | 4,79   | $H^{24} = 4,51$  |
| Eau.....              | 80  | 172 | C = 44,12  | 44,44  | $C^{40} = 44,35$ |
| Acide carbonique..... | 303 | 651 | Ch = 51,21 | 50,86  | $Ch^8 = 51,14$   |
|                       |     |     | 100,00     | 100,00 | 100,00           |

Le chlorotérébène provient donc du térébène, dans lequel huit atomes de chlore se seraient substitués à huit atomes d'hydrogène. Sa rotation est nulle.

Si l'on chauffe à des températures croissantes et ménagées le chlorotérébène, on le voit noircir, dégager beaucoup d'acide chlorhydrique et laisser distiller une grande quantité d'une liqueur incolore, quand on va avec lenteur, mais qui, dans le cas contraire, change d'aspect aux différentes époques de la distillation, passant du rose pur au bleu indigo et brun noirâtre par toutes les teintes intermédiaires et prenant définitivement la couleur qui appartient aux résidus de la préparation du camphre artificiel. Il reste dans la cornue du charbon parfaitement pur.

Cette expérience n'est pas simple; les produits de la distillation sont, 1° du chlorotérébène non altéré, entraîné par l'acide chlorhydrique; 2° un corps nouveau, le monochlorotérébène; 3° du chlorhydrate de térébène.

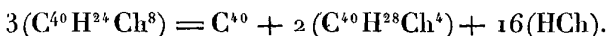
### *Monochlorotérébène.*

Si l'on fait cette distillation sur de l'eau contenant une quantité de potasse suffisante pour arrêter l'acide chlor-

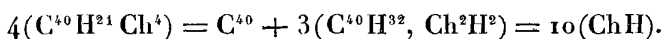
hydrique, la liqueur qui passe dans le récipient, desséchée par le chlorure de calcium, est le monochlorotérébène, dont la composition est donnée par la formule et les analyses suivantes:  $C^{40}H^{28}Ch^4$ .

|                   |       |     | Observé.   |        | Calculé.                |
|-------------------|-------|-----|------------|--------|-------------------------|
|                   | I.    | II  | I.         | II.    |                         |
| Matière employée. | 312,7 | 300 | H = 6,85   | 6,80   | H <sup>28</sup> = 6,76  |
| Eau.....          | 193,0 | 184 | C = 59,11  | 59,12  | C <sup>40</sup> = 59,07 |
| Acide carbonique. | 668,0 | 641 | Ch = 31,04 | 34,08  | Ch <sup>4</sup> = 34,17 |
|                   |       |     | 100,00     | 100,00 | 100,00                  |

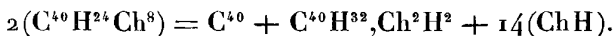
On voit que ce corps est représenté en composition par du térébène dans lequel quatre atomes d'hydrogène seulement ont été remplacés par quatre atomes de chlore. Sa production s'explique au moyen de la formule



Si maintenant on distille ce corps, on obtient encore du charbon pour résidu, de l'acide chlorhydrique, et un liquide dont la composition se rapproche de celle du bichlorhydrate de térébène, et cela en vertu de la formule



Quand on distille rapidement le chlorotérébène, ce bichlorhydrate se produit probablement tout de suite, ce qui explique la coloration du produit distillé analogue à celle des résidus de camphre artificiel, et l'on conçoit que le chlorotérébène se décompose ainsi au feu en vertu de la formule



Le monochlorotérébène a, à la température de 20°, une densité égale à 1,137.

## BROMOTÉRÉBÈNE.

Le brome agit sur le térébène de la même manière que le chlore, en donnant pour produits de l'acide bromhydrique en grande quantité et un liquide très visqueux fortement coloré en rouge, et que le charbon animal décolore en partie. Ce liquide est le bromotérébène, dont la densité est 1,978 à 20°. Sa composition est donnée par les analyses et la formule suivante :

|                   | i.    |       | II.  |        | Observe. |                   | Calculé. |
|-------------------|-------|-------|------|--------|----------|-------------------|----------|
|                   | 1.    | II.   | 1.   | II.    | 1.       | II.               |          |
| Matière employée  | 471,5 | 511,8 | H =  | 2,94   | 2,97     | H <sup>24</sup> = | 2,68     |
| Eau.....          | 126,0 | 138,0 | C =  | 27,63  | 27,84    | C <sup>40</sup> = | 27,36    |
| Acide carbonique. | 471,0 | 515,0 | Br = | 69,43  | 69,19    | Br <sup>8</sup> = | 69,96    |
|                   |       |       |      | 100,00 | 100,00   |                   | 100,00   |

Si l'on traite le bromotérébène par la chaleur, on le voit se conduire d'une manière tout-à-fait analogue au chlorotérébène. Seulement, au contact de l'air, l'acide bromhydrique se décompose et donne naissance à du brome en petite quantité, mais qui suffit pour altérer le produit de la distillation. Il reste du charbon pour résidu.

Il est probable que dans cette opération il se forme un corps analogue au monochlorotérébène et de la forme C<sup>40</sup>H<sup>28</sup>Br<sup>4</sup>, lequel, par sa décomposition, fournirait du charbon, de l'acide bromhydrique et du dibromhydrate de térébène C<sup>40</sup>H<sup>32</sup>,Br<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.

L'action de l'iode sur le térébène n'est pas aussi simple que celle du chlore et du brome. Lorsque l'on met de l'iode dans du térébène, le liquide s'échauffe, et, s'il y a un excès de térébène, le résultat est une liqueur vert foncé, sans transparence et dans laquelle l'iode est ou simplement dissous dans le térébène, ou, s'il est combiné, il s'est ajouté aux éléments du térébène, sans altérer celui-ci; car il n'y a pas de dépôt de charbon et il

n'y a pas non plus d'acide hydriodique dégagé. Quand on met un excès d'iode et qu'on chauffe, on a alors de l'acide hydriodique et une liqueur très visqueuse qui distille en même temps que de l'iode, qui perd sa couleur noire au contact de la potasse, mais s'altère avec une rapidité très grande. Est-ce la combinaison  $C^{40}H^{24}I_0^8$ ? Mes analyses ne me permettent de rien conclure.

### *Hydrate de térébène.*

Ce corps ne paraît pas se former dans les circonstances sous l'influence desquelles se produit l'hydrate d'essence de térébenthine. J'ai en effet placé l'un à côté de l'autre deux flacons contenant, l'un de l'eau et du térébène, l'autre de l'eau et de l'essence. Au bout de dix mois, le flacon qui renfermait l'essence contenait aussi de ce corps que M. Dumas a trouvé être de l'hydrate d'essence de térébenthine. Rien de semblable ne s'était passé dans le flacon au térébène; seulement celui-ci avait un peu jauni, probablement à cause de la présence de l'air.

Dans cette étude que je viens de faire des propriétés du térébène, j'ai toujours regardé ce corps comme identique avec la base du camphre artificiel liquide. On pourrait supposer qu'il n'en est pas ainsi, puisque je n'ai pu donner aucune preuve directe de cette identité. Pourtant, si l'on fait attention à cette absence constante de toute combinaison cristalline dans la série des corps qui se rattachent au térébène, à l'analogie des circonstances dans lesquelles celui-ci et la base du camphre liquide se produisent, et enfin à l'identité parfaite qui existe entre les propriétés physiques de ces deux corps et de leurs combinaisons, on n'hésitera pas, je crois, à admettre mon hypothèse. Elle s'est présentée à moi tout d'abord, et depuis,

dans les occasions nombreuses dans lesquelles j'ai pu la vérifier, elle n'a jamais été contredite.

Dans le cas où l'on serait porté à croire que ces idées ne sont pas exactes, on devra voir dans le térébène une huile essentielle artificielle, possédant une capacité de saturation double de celle de l'essence de térébenthine, et quadruple de celle de l'essence de citron. La production par les agents chimiques d'un corps de cette nature serait un fait qui n'aurait pas encore son analogue dans la chimie organique.

Je continuerai toujours à exposer mes expériences dans l'hypothèse qui m'a servi jusqu'ici à les relier entre elles. Si elle est fautive, la rectification sera dans tous les cas facile à faire.

#### CAMPHÈNE.

Le camphène est la base du camphre artificiel solide. M. Dumas, MM. Soubeiran et Capitaine ont admis que cette base était identique avec l'essence de térébenthine elle-même, ces derniers se fondant surtout sur l'égalité du pouvoir rotatoire de ces substances. Le camphène n'a jamais été isolé de ses combinaisons, et cela se conçoit, puisque toutes les fois que l'essence de térébenthine entre en combinaison avec un corps quelconque, et qu'on veut l'en dégager, on la modifie moléculairement et on la transforme en des corps isomériques avec elle.

Le chlorhydrate de camphène est le camphre artificiel dont les propriétés et la composition ont été étudiées par MM. Dumas, Biot, Soubeiran, Capitaine, etc., et sont bien connues.

L'acide nitrique l'attaque difficilement en donnant naissance à un corps cristallin blanc, susceptible de former avec les bases des combinaisons colorées en jaune.

*Bromhydrate de camphène.*

En faisant passer de l'acide bromhydrique dans l'essence jusqu'à saturation complète, on obtient un liquide de couleur foncée, fumant à cause de l'acide bromhydrique libre qu'il dissout. En laissant cet excès d'acide se dégager à l'air, quelques cristaux se déposent au bout de peu de temps; mais, pour en avoir une quantité notable, il faut refroidir la liqueur à quelques degrés au-dessous de 0° et égoutter les cristaux à cette température. On en obtient de cette manière un poids plus grand que celui de l'essence employée à l'opération. Pour être complètement purifiés, ils exigent qu'on les soumette à la presse, qu'on les dissolve dans l'alcool, et qu'après la cristallisation on les comprime encore fortement. Après ces traitements le bromhydrate de camphène est tout-à-fait pur. A cet état, il ressemble parfaitement à du camphre artificiel solide; il en a l'odeur, l'aspect et la forme cristalline. Sa composition est donnée par la formule et les analyses suivantes :

|                     | I.  | II.   | I.  | II                          | Calculé.                |
|---------------------|-----|-------|-----|-----------------------------|-------------------------|
| Matière employée... | 269 | 353,7 | H = | 7,94 7,97                   | H <sup>34</sup> = 7,81  |
| Eau .....           | 192 | 254   | C = | 56,07 56,05                 | C <sup>40</sup> = 56,24 |
| Acide carbonique... | 545 | 716   | Ch= | 35,99 35,98                 | Br <sup>2</sup> = 35,95 |
|                     |     |       |     | <u>100,00</u> <u>100,00</u> | <u>100,00</u>           |

La dissolution alcoolique de ce corps se colore en rouge à l'air, par suite d'une modification dont le résultat est de mettre à nu une certaine quantité de brome. Le chlorhydrate de camphène se conserve sans altération dans les mêmes circonstances. Le camphène a conservé dans le bromhydrate son pouvoir rotatoire, ou du moins je l'ai trouvé égal à  $-0,4264$  au lieu de  $-0,43$ , différence qui se trouve comprise entre les limites d'erreur que l'on peut com-

mettre. Voici les détails de l'opération :

|                                                                                       |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Solution alcoolique de bromhydrate<br>dont la proportion pondérable.....              | $\varepsilon = 18,41$    |
| Densité (à 21°) de cette solution....                                                 | $\delta = 0,864$         |
| Rotation (rapportée au rayon jaune<br>et dans 100 <sup>mm</sup> ) de la solution..... | $\alpha = -4^{\circ},20$ |
| Pouvoir rotatoire du bromhydrate<br>de camphène.....                                  | $[\alpha] = -0,2282$     |
| Pouvoir rotatoire du camphène....                                                     | $-0,4264$                |

*Iodhydrate de camphène.*

En faisant passer de l'acide iodhydrique dans de l'essence de térébenthine, on obtient un liquide coloré en rouge foncé, fumant et très dense. Ce corps, dépouillé de l'acide qu'il contient par la craie, et d'eau par le chlorure de calcium, ne dépose pas de cristaux à quelques degrés au-dessous de 0°; il contient de l'iode en dissolution, ce qui le colore aussi fortement, comme le prouve son analyse.

|                       |      |                        |
|-----------------------|------|------------------------|
| Matière employée..... | 652  | H = 6,14               |
| Eau.....              | 361  | C = 43,55              |
| Acide carbonique..... | 1026 | I <sub>0</sub> = 50,31 |
|                       |      | <hr/>                  |
|                       |      | 100,00                 |

ce qui exprime qu'il contient seulement deux à trois centièmes d'iode en dissolution. Car en le traitant par la potasse liquide, l'alcool faible ou le mercure, on le décolore complètement, et il donne alors à l'analyse des résultats qui concordent parfaitement, comme on peut le voir, avec la formule  $C^{40}H^{32}, H^2I_0^2$ .

|                     | I.  | II.   |      | I.            | II.           | Calcul.                |
|---------------------|-----|-------|------|---------------|---------------|------------------------|
| Matière employée... | 367 | 439,5 | H =  | 6,35          | 6,56          | H <sup>24</sup> = 6,4  |
| Eau. ....           | 210 | 260   | C =  | 45,99         | 46,36         | C <sup>40</sup> = 46,0 |
| Acide carbonique... | 610 | 737   | Io = | 47,66         | 47,80         | Io <sup>2</sup> = 47,6 |
|                     |     |       |      | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,0</u>           |

Ce corps se décompose très vite à l'air, en se colorant fortement et devenant tout-à-fait noir, par suite de l'absorption de l'oxygène. Il se dépose de l'iode. La potasse lui enlève peu à peu son acide, mais jamais complètement, même après plusieurs distillations.

Au feu la décomposition de ce corps est très rapide. A une faible chaleur il se colore déjà et fournit ensuite un liquide très dense qui passe dans le récipient en même temps que de l'iode. Il se produit aussi de l'acide iodhydrique.

La densité de cet hydriodate est 1,5097 à 15°; sa rotation ne peut être observée avec beaucoup de précision, à cause de la rapidité avec laquelle il perd sa transparence en s'altérant au contact de l'air. J'ai trouvé son pouvoir rotatoire égal à peu près à — 0,159 pour le rayon jaune.

Ce corps ne peut être évidemment considéré que comme un mélange d'iodhydrate de camphène et de biodhydrate de térébène, à cause de l'analogie d'action qui existe entre les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Il faut donc admettre ou que l'iodhydrate de camphène est liquide à la température de — 1 ou — 2, ou que, s'il est solide, il est assez soluble dans le biodhydrate de térébène pour y rester tout entier à cette température. Cette seconde hypothèse n'est probablement pas exacte, d'abord à cause de la petite quantité de térébène que donnent, dans les circonstances ordinaires, les acides hydrochlorique et hydrobromique en agissant sur l'essence de



térébenthine, et ensuite parce que je me suis assuré que le corps que l'on retire en distillant sur la chaux le camphre solide de térébenthine ne donne pas de combinaison solide avec l'acide iodhydrique, tandis qu'il se prend en masse en absorbant l'acide chlorhydrique.

En tout cas, il est bien clair que la composition de l'iodhydrate de camphène qui se trouve dans ce mélange, doit être représentée par les nombres que je viens de donner.

#### CHLOROCAMPHÈNE.

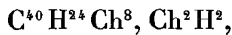
J'ai soumis à l'action du chlore le chlorhydrate de camphène ou camphre artificiel et je n'ai pu apercevoir une action entre ces deux corps qu'au bout d'un long temps. Cependant, toute lente qu'elle est à se produire, elle se complète en donnant lieu à un liquide probablement incolore, mais jauni par la présence du chlore. Pendant l'opération les appareils restent toujours pleins de chlore, ce qui fait voir que, s'il y a dégagement d'acide hydrochlorique, il est très faible. Il n'est pas toujours facile d'obtenir un produit liquide, celui-ci se détruisant avec la plus grande facilité, même dans l'atmosphère de chlore qui le contient. Mais cette destruction est bien plus rapide hors de l'influence de ce gaz. Le liquide se transforme en un corps cristallisable, d'une odeur faible rappelant la pomme reinette et ayant tout-à-fait l'aspect du camphre artificiel. En même temps il se produit presque avec explosion du gaz hydro-chlorique qui s'échappe mêlé à du chlore.

La composition du corps solide dont je viens de parler, et qui est le chlorocamphène, est donnée par les for-

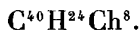
mules et les analyses suivantes :

|                       | I.  | II. | I.   | II.                         | Calculé                 |
|-----------------------|-----|-----|------|-----------------------------|-------------------------|
| Matière employée..... | 244 | 242 | H =  | 4,78    4,81                | H <sup>24</sup> = 4,51  |
| Eau.....              | 105 | 105 | C =  | 44,28    44,24              | C <sup>48</sup> = 44,35 |
| Acide carbonique..... | 389 | 387 | Ch = | 50,94    50,95              | Ch <sup>8</sup> = 51,14 |
|                       |     |     |      | <u>100,00</u> <u>100,00</u> | <u>100,00</u>           |

Pour se rendre compte des circonstances (1) dans lesquelles se produit ce corps singulier, il faut concevoir que le chlore a agi sur la base du camphre artificiel sans pour ainsi dire défaire la combinaison, qui est devenue



et il s'est formé dans l'opération  $Ch^8H^8$ , qui se sont dégagés avec le chlore en excès. Cette combinaison, qui est le liquide observé, se décompose lorsqu'on l'enlève à l'influence de certaines circonstances physiques que je n'ai pu déterminer, et qu'on le met à l'air; il donne alors lieu à un dégagement d'acide hydro-chlorique qui entraîne avec lui le chlore tenu en dissolution, et le liquide devient solide en prenant la composition trouvée plus haut,




---

(1) L'analogie de propriétés qui a été observée entre le camphre naturel et le camphre artificiel m'a conduit, pour l'intelligence des faits que j'étudie, à essayer sur le premier l'action du chlore. Ce gaz liquéfie le camphre. Le liquide a une densité à peine supérieure à 1, une rotation à droite de + 15° à + 18° dans 47<sup>mm</sup>. Il laisse dégager le chlore et restitue du camphre ordinaire doué de rotation à la température ordinaire. Au soleil, le flacon qui le contient fait explosion, et il se produit encore du camphre. L'acide hydro-chlorique produit le même effet, mais la rotation du produit liquide n'est que de + 11° dans la même épaisseur. Je n'ai pu observer ces rotations avec précision, les flacons de cristal dans lesquels j'étais obligé d'enfermer ces substances étant fortement trempés et ayant par eux-mêmes de l'action sur le plan de polarisation.

La densité du chlorocamphène est à 8° égale à 1,50.

Sa rotation, observée à travers une épaisseur de 400<sup>mm</sup>, et sur une dissolution alcoolique qui contenait 0,2424 de chlorocamphène, a été trouvée absolument nulle.

Le chlorocamphène fond, sans se volatiliser, à une température de 110° à 115°. Si on le chauffe lentement et en augmentant peu à peu la température, on le voit dégager de grandes quantités d'acide chlorhydrique et laisser pour résidu du charbon en donnant des produits distillés de deux sortes, les uns solides, les autres liquides. Ceux-ci sont peu abondants lorsqu'on a mené très lentement la distillation.

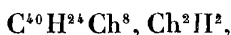
Les premiers, les solides, se composent, 1° de chlorocamphène entraîné par l'acide hydro-chlorique, lorsque l'on n'a pas mis le plus grand soin à empêcher que le dégagement de ce gaz ne soit un peu vif; 2° d'un mélange de deux corps dont l'un est probablement de la forme  $C^{40}H^{38}Ch^4$ , et l'autre du camphre artificiel solide.

Les produits liquides sont identiques avec ceux que l'on obtient comme résultats de la distillation du chlorotérébène. Ils ont le même aspect quand on a conduit les deux distillations de la même manière.

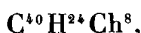
Il se forme donc, dans cette circonstance, du térébène par une altération moléculaire que subit le camphène. Cette remarque confirme l'opinion d'après laquelle on regarde le camphène comme identique avec l'essence de térébenthine, et le térébène comme le produit d'une altération moléculaire subie par cette essence.

Dans la préparation du chlorotérébène il se passe quelque chose d'analogue à la transformation en chlorocamphène du produit liquide dont j'ai parlé au commencement de cet article. On remarque en effet qu'aussitôt

après avoir retiré le chlorotérébène du vase dans lequel il s'est produit, il se fait dans son intérieur un dégagement très vif, qui dure assez longtemps, d'une grande quantité d'acide chlorhydrique. On peut supposer qu'une partie de l'acide hydro-chlorique qui a pris naissance dans la transformation du térébène en chlorotérébène s'est combinée avec celui-ci, de manière à donner le chlorhydrate de chlorotérébène



et que celui-ci, en laissant échapper son acide, devient, après cette perte,



c'est-à-dire du chlorotérébène.

#### ACTION DU CHLORE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine absorbe le chlore et se combine avec lui en donnant lieu à un développement de chaleur assez fort et à un dégagement d'acide chlorhydrique. Quand l'opération, surtout au commencement, a été conduite avec lenteur et qu'on a fait vers la fin passer un grand excès de chlore, on a pour résultat un liquide très visqueux, incolore, d'une odeur particulière camphrée, et d'une saveur sucrée et amère en même temps.

Sa densité est la même que celle du chlorotérébène, c'est-à-dire 1,36. Sa composition est représentée aussi par la même formule, ce que prouvent les analyses suivantes :

|                   |      |     | Observé. |        | Calculé. |                   |        |
|-------------------|------|-----|----------|--------|----------|-------------------|--------|
|                   | I.   | II. | I.       | II.    |          |                   |        |
| Matière employée. | 709  | 525 | H =      | 4,80   | 4,77     | H <sup>24</sup> = | 4,51   |
| Eau . . . . .     | 307  | 229 | C =      | 44,45  | 44,22    | C <sup>40</sup> = | 44,35  |
| Acide carbonique. | 1139 | 841 | Ch =     | 50,75  | 51,01    | Ch <sup>8</sup> = | 51,14  |
|                   |      |     |          | 100,00 | 100,00   |                   | 100,00 |

587 de matière ont  
 donné : chlorure d'argent 287,  
 ou bien..... 50,45 pour cent de chlore.

On remarque après la préparation de ce chlorure le même dégagement d'acide chlorhydrique qui accompagne la formation du chlorocamphène et celle du chlorotérébène. Les mêmes raisonnements et les mêmes formules s'appliqueraient également à l'explication de ce fait.

La rotation de ce corps est remarquable en ce sens qu'elle a le signe contraire de celui de toutes les combinaisons de l'essence dans lesquelles on a observé une action sur la lumière polarisée. Le chlorure d'essence dévie à droite, tandis que l'essence et toutes ses combinaisons jusqu'ici observées dévient à gauche. La rotation dans  $78^{\text{mm}}$ , est de  $+3,075$ , ce qui lui donne un pouvoir rotatoire de  $0,02854$  rapporté au rayon jaune.

Ce chlorure se conduit au feu exactement comme le ferait un mélange de chlorocamphène et de chlorotérébène, le premier étant en quantité prépondérante. En effet, quand on chauffe doucement le chlorure d'essence, il dégage de l'acide chlorhydrique, laisse du charbon pour résidu, et donne des produits dont les premières portions sont cristallines et sont identiquement les mêmes que les cristaux obtenus dans la distillation du chlorocamphène, excepté pourtant que pour le chlorure d'essence ils sont presque uniquement formés de camphre artificiel. La rotation de celui-ci est la même que celle du camphre obtenu directement. Les dernières portions qui passent à la distillation sont les mêmes que celles que l'on obtient en traitant le chlorotérébène par la chaleur.

La proportion des produits liquides aux produits cris-

tallisés que l'on obtient ainsi est beaucoup plus grande que celle du camphre liquide au camphre solide, dans le résultat du traitement de l'essence par l'acide chlorhydrique. En admettant que le térébène est le produit d'une altération moléculaire de l'essence, et que la quantité d'altération augmente avec le nombre de réactions auxquelles on la soumet, on se rendra facilement compte de ce fait. Il suffira d'analyser les actions diverses qui, dans le cas de la formation et de la décomposition du chlorure d'essence, déterminent l'altération moléculaire de celle-ci :

1°. La réaction du chlore sur l'essence elle-même ;

2°. Celle de l'acide chlorhydrique, résultant de la première réaction sur la partie non attaquée de l'essence ;

3°. L'action du feu qui, comme nous l'a prouvé la distillation du chlorocamphène, tend toujours à donner lieu à une production de térébène aux dépens du camphène. La quantité de térébène ou de produits liquides fournis par cette opération est telle, que le résultat total de la distillation est liquide quand on n'a pas soin de séparer les produits. Jamais dans la préparation du camphre artificiel la quantité de camphre liquide n'est assez grande pour opérer ainsi une dissolution complète du camphre solide.

L'acide nitrique bouillant agit avec la plus grande difficulté sur le chlorure d'essence. Il distille des camphres liquide et solide, précisément comme si l'on opérait sans le concours de l'acide ; puis, à la fin, celui-ci réagit sur les camphres et les convertit en produits cristallins, incolores, et susceptibles de former avec la potasse des combinaisons colorées en jaune et peu solubles dans l'eau. Il reste dans la cornue, avec l'acide qu'on est obligé de renouveler souvent pour que son action soit sensible, du

chlorure d'essence non attaqué, des produits cristallins analogues à ceux dont je viens de parler, puis une substance demi résineuse qui paraît soluble dans l'acide nitrique fort et se précipite quand on y verse de l'eau.

*Bromure d'essence de térébenthine.*

L'essence de térébenthine et le brome se combinent en donnant naissance à de l'acide hydrobromique et à un liquide rouge foncé, fumant, visqueux et très dense. Le charbon animal lui enlève un peu de sa couleur, et quand, après ce traitement, on l'a mis en contact avec de la craie et du chlorure de calcium pour lui enlever l'acide et l'eau qu'il retient, il reste une liqueur d'une densité de 1,975 à 20°, c'est-à-dire la même que celle du bromotérébène et isomérique avec ce corps, comme le prouvent les analyses suivantes :

|                   | I.       |       | II.        |        | Calculé.                |
|-------------------|----------|-------|------------|--------|-------------------------|
|                   | Observé. |       | Calculé.   |        |                         |
| Matière employée. | 540      | 509,5 | H = 2,99   | 3,01   | H <sup>24</sup> = 2,68  |
| Eau.....          | 146      | 135,0 | C = 27,92  | 27,94  | C <sup>40</sup> = 27,36 |
| Acide carbonique. | 545      | 511,0 | Br = 69,19 | 69,05  | Br <sup>8</sup> = 69,96 |
|                   |          |       | 100,00     | 100,00 | 100,00                  |

Il est difficile de prendre avec exactitude le pouvoir rotatoire de cette substance, à cause de la forte coloration de ses dissolutions alcooliques et éthérées; cependant j'ai trouvé que le sens de la déviation était la droite, et dans une expérience qui ne comporte que peu de précision, à cause de la petite épaisseur à travers laquelle j'ai dû observer, j'ai trouvé un pouvoir rotatoire égal à peu près à + 0,024 ou + 0,025. D'après ces nombres et ceux que j'ai donnés pour le chlorure d'essence de térébenthine, on peut s'assurer que la partie organique a dans ces deux corps le même pouvoir rotatoire qui serait pour le pre-

mier + 0,0786, et pour le second à peu près + 0,08.

L'*iode* agit sur l'essence de térébenthine exactement de la même manière que sur le térébène. Un excès d'essence maintenue froide dissout l'iode en se colorant en vert foncé. A chaud, et sous l'influence d'un excès d'iode, il se dégage de l'acide hydriodique, il distille en même temps un liquide noirâtre, visqueux, et que la solution de potasse décolore.

L'*acide fluorhydrique* ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'essence de térébenthine. J'ai fait passer une grande quantité des vapeurs de l'acide sur une petite portion d'essence placée dans un récipient en plomb refroidi. Après un contact prolongé des deux corps, l'essence s'était un peu colorée en jaune, n'avait pas sensiblement perdu de son pouvoir rotatoire et m'a donné à l'analyse :

|                       |       |                  |
|-----------------------|-------|------------------|
| Matière employée..... | 250,5 | H = 11,46        |
| Eau.....              | 259   | C = 85,49        |
| Acide carbonique..... | 774   | Fl = <u>3,05</u> |
|                       |       | 100,00           |

Ce qui indique une altération que l'on ne peut attribuer à la présence de l'acide en combinaison avec l'essence, mais due plutôt à l'action de l'air sur celle-ci.

L'*acide fluo-silicique* ne me paraît pas non plus agir d'une manière sensible sur l'essence.

L'*acide acétique* cristallisable ne se combine ni à froid ni à chaud avec l'essence. A froid, après six mois de contact, ces deux corps ne m'ont pas paru avoir agi l'un sur l'autre. A chaud, au moment où le plus volatil des deux va entrer en ébullition, il se fait un mélange intime des deux corps qui semblent se dissoudre l'un dans l'autre. Le



refroidissement les sépare. La distillation du mélange donne l'acide et l'essence intacts.

L'essence de térébenthine, l'acide sulfurique et l'acétate de potasse fondu, distillés ensemble, donnent de l'acide acétique, de l'acide sulfureux, du térébène et du colophène.

L'*acide phosphorique* vitreux m'a paru n'avoir qu'une action très faible et à peine sensible sur l'essence. Ce corps s'est seulement coloré en rouge faible.

L'*acide nitrique* concentré désorganise l'essence de térébenthine, et le mélange des deux corps s'enflamme. J'ai trouvé de l'acide acétique dans un produit distillé provenant de l'action sur l'essence d'un acide plus faible.

Le même acide très étendu change l'essence, après une ébullition de plusieurs jours, en une substance résineuse jaune, qui m'a paru susceptible de donner des fils en se combinant avec les bases et qui doit contenir de l'acide formique que l'on reconnaît à son odeur. Pendant l'opération il se dégage de l'azote, de l'acide carbonique et un gaz inflammable qui est de l'oxide de carbone.

L'*acide nitreux* gazeux transforme l'essence en un produit résinoïde noir, cassant, que je n'ai pas étudié parce que l'action des deux corps l'un sur l'autre n'a jamais pu se compléter dans mes opérations, la consistance résineuse du produit mettant obstacle à son contact avec le gaz. Il distille, pendant cette expérience dans laquelle la température de l'essence s'élève beaucoup, une huile rouge dont l'odeur rappelle en même temps un peu l'essence de térébenthine et beaucoup les amandes amères.

L'*acide carbonique* n'agit pas à froid sur l'essence, mais à une chaleur qui n'est pas encore le rouge sombre la décomposition se fait. On obtient dans le récipient une

huile très fluide qui ressemble à de l'acétone et fortement chargée de produits empyreumatiques (1). Il se dégage de l'oxide de carbone et de l'eau. Je n'ai pu obtenir de ce liquide des quantités suffisantes pour lui enlever complètement sa couleur citrine. Cependant je citerai deux analyses que j'en ai faites pour indiquer le sens dans lequel la réaction s'est faite :

|                   | I.   | II. | I.        | Observé.  | II.                       | Calculé. |
|-------------------|------|-----|-----------|-----------|---------------------------|----------|
| Matière employée. | 464  | 307 | H = 10,60 | H = 10,65 | H <sup>28</sup> = 10,28   |          |
| Eau.....          | 444  | 275 | C = 89,40 |           | » C <sup>40</sup> = 89,72 |          |
| Acide carbonique. | 1504 |     |           |           |                           |          |
|                   |      |     |           | 100,00    |                           | 100,00   |

L'acide sulfurique anhydre et l'acide du commerce m'ont paru donner les mêmes résultats en agissant sur l'essence. J'ai déjà parlé d'un des produits de cette réaction, je vais m'occuper tout au long des autres dans l'article suivant.

La *potasse* ne se combine pas avec l'essence de térébenthine; cependant celle-ci, distillée sur l'alcali, laisse toujours un résidu floconneux et noirâtre.

#### COLOPHÈNE.

Ce corps est, ainsi que le térébène, le résultat de l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine. En faisant le mélange de ces deux derniers corps lentement, il se dégage, comme je l'ai déjà dit, de l'acide sulfureux et du térébène. Lorsque la production de celui-ci cesse et qu'en chauffant jusqu'à 200° on n'en ob-

---

(1) L'acide carbonique employé dans cette opération était humide. En ne tenant pas compte de cette circonstance, on voit que 2 atomes d'acide carbonique C<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, en enlevant 4 atomes d'hydrogène à l'essence, donnent naissance à 2 atomes d'eau H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, 2 atomes d'oxide de carbone C<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, et au corps obtenu C<sup>40</sup>H<sup>28</sup>

tient plus, on pousse le feu sous la cornue et l'on amène le produit visqueux qu'elle contient jusqu'à une ébullition très vive. Il passe en grande abondance une huile visqueuse, jaune clair, qui, redistillée plusieurs fois seule et une dernière fois sur l'alliage de potassium et d'antimoine, constitue le colophène. Il ne faut exécuter cette dernière opération qu'autant que l'on est sûr que le produit que l'on traite n'est souillé que par la présence du soufre qu'il retient obstinément et que les distillations ne lui enlèvent pas. S'il en était autrement et que le colophène contient quelque combinaison oxidée analogue à la colophane, celle-ci donnerait avec l'alliage un corps plus carboné que le colophène, qui en altérerait la pureté et en changerait la composition.

A cet état le colophène est incolore, lorsqu'on le regarde en laissant venir à l'œil la lumière qui le traverse; mais si l'on tient le flacon un peu élevé et si l'on a soin, en plaçant derrière lui un corps de couleur foncée, de diminuer la quantité de lumière qui le traverse, on s'aperçoit que le colophène est doué d'une espèce de dichroïsme, et que la seconde couleur est le bleu-indigo foncé que l'on peut rendre très éclatant, si l'on dispose convenablement le flacon par rapport à l'œil. Cette double couleur se retrouve dans presque toutes les combinaisons du colophène; seulement, quand cette combinaison possède une couleur propre, le jaune par exemple, la couleur bleue est altérée par celle-ci et devient verte, mais le dichroïsme s'observe toujours. Une dissolution de colophane fine dans l'éther présente une seconde couleur verte très pure, en même temps que la couleur jaune qu'on lui connaît.

La densité du colophène à 9° est 0,940; à 25°, 0,9394. Il est isomérique avec l'essence de térébenthine, et sa

5..

composition est donnée par les analyses suivantes :

|                    | I.    | II.   | Observé.      |               | Calculé.               |
|--------------------|-------|-------|---------------|---------------|------------------------|
|                    |       |       | I.            | II.           |                        |
| Matière employée.. | 198,5 | 194,5 | H = 11,52     | 11,67         | H <sup>23</sup> = 11,5 |
| Eau.....           | 206,0 | 204,5 | C = 88,38     | 88,48         | C <sup>40</sup> = 88,5 |
| Acide carbonique   | 634,0 | 622,0 | + 0,10        | - 0,15        | »                      |
|                    |       |       | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u>          |

Son point d'ébullition est à peu près 310° ou 315°. J'en ai pris la densité de vapeur et j'ai obtenu 11,13, nombre qui est égal aux  $\frac{1}{3}$  de 4,763, densité de vapeur de l'essence de térébenthine. Mais je ne puis répondre de l'opération, à cause d'abord de la forte coloration du colophène vidé dans le ballon, des difficultés manuelles qu'elle présente, à cause de l'ébullition de l'huile, puis de l'impossibilité, avec des thermomètres ordinaires, d'obtenir avec quelque exactitude des températures comprises entre 350 et 360°, comme celles que j'étais obligé d'employer. Il est probable au contraire que le nombre observé est beaucoup trop fort et se réduirait, dans une expérience convenablement faite, à 9,526 ou environ, double de la densité de vapeur de l'essence de térébenthine. On aurait alors pour l'atome du colophène C<sup>80</sup>H<sup>64</sup> ou 4 volumes de vapeur, ce que les relations qui existent la colophane et le colophène confirmeraient.

Maintenant que la composition du colophène est bien établie, nous pouvons nous rendre compte de l'opération qui a donné naissance au térébène et à lui. Au contact de l'acide et de l'essence, il se forme un sulfate de camphène, et analogiquement avec ce qui se passe avec l'acide hydro-chlorique, un sulfate de térébène ou au moins du térébène. Il paraît que ce dernier sulfate ne peut rester dans cet état de combinaison, ou même ne peut se former, puisque aussitôt le mélange de

l'acide et de l'essence fait, celui-ci distille, et qu'il se dégage en même temps de l'acide sulfureux. Le sulfate de térébène se détruit donc, et après la dissociation des éléments, acide sulfurique et térébène, il y a altération d'une certaine quantité de celui-ci par une portion correspondante d'acide sulfurique donnant pour résultats de l'acide sulfureux, du soufre, de l'eau et enfin du charbon ou un corps beaucoup plus carboné que le térébène. Ce produit carboné ou charbon se retrouve dans les résidus de la préparation, et il est en quantité considérable (1). La portion de térébène non décomposée distille, et c'est elle que l'on recueille. On en obtient moins que de colophène dans cette opération.

Le sulfate de camphène se détruit à son tour dans les mêmes circonstances, et en donnant les mêmes produits. Seulement, comme on devait s'y attendre, ce n'est pas le camphène que l'on obtient, mais un corps isomérique avec lui et provenant d'une altération moléculaire qu'il subit, exactement comme il arrive lorsque l'on distille sur la chaux le camphre artificiel, et que l'on obtient un liquide privé de rotation et qui n'est pas le camphène.

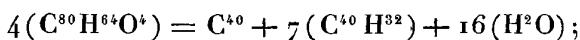
Le colophène a une odeur particulière rappelant beaucoup celle du corps dont je viens de parler. Son pouvoir rotatoire est nul.

Le colophène se forme en outre dans une circonstance fort remarquable. Si l'on distille de la colophane à feu nu et un peu vivement, on obtient de l'eau, un résidu charbonneux et enfin une grande quantité de colophène,

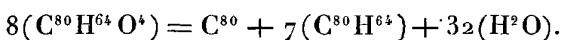
---

(1) Je crois que le sulfate de térébène n'existe pas, mais que le térébène produit par le fait même d'une réaction de l'essence se détruit en partie comme je viens de le dire, et que le reste distille sans altération.

cela en vertu de la formule :



ou bien, en représentant l'atome du colophène par  $\text{C}^{80}\text{H}^{64}$ ,



Le colophène que l'on obtient ainsi est toujours un peu coloré en jaune et contient, même après plusieurs distillations, de la colophane non altérée. Malgré cela, on peut s'apercevoir facilement du dichroïsme qu'il présente, et on le rend aussi évident que dans le colophène obtenu par l'autre méthode en distillant le premier sur de l'alliage de potassium, ce qui détruit immédiatement la colophane et enlève la couleur au colophène. Mais en même temps qu'il produit cet effet, l'alliage détermine toujours la formation d'un hydrogène carboné plus carboné que le colophène et que l'on ne peut séparer de celui-ci. En distillant en effet la colophane sur de l'alliage de potassium, on obtient un dégagement de gaz hydrogène, du colophène et un corps plus carboné encore que lui, et qui en altère la composition d'une manière très sensible.

Dans toutes ces distillations de colophane il se produit toujours, en même temps que le colophène, un corps de même composition que lui. Mêlé de colophane et de produits empyreumatiques, les résultats de son analyse diffèrent des nombres théoriques d'une manière sensible. Ce corps, qui est en quantité moindre que le colophène, est fluide comme l'essence de térébenthine et n'a pas de rotation, ou en a une légère à droite qu'il doit à la présence de la colophane (1), ce qui tendrait à me faire

---

(1) La colophane que j'ai employée a une rotation de  $+5^\circ$  à droite, à travers  $300^{\text{mm}}$ , et dans une dissolution étherée dont la densité était de  $1,7886$  à  $21^\circ$ , et dans laquelle il entraient  $0,1946$  de colophane; ce qui

croire que c'est du térébène. Or on sait que M. Unverdorben a trouvé deux résines acides dans la colophane, l'acide pinique et l'acide sylvique; l'un d'eux serait donc le résultat de l'oxidation du camphène et donnerait du colophène à la distillation, comme le sulfate de camphène; l'autre serait l'oxide du térébène qui se serait formé lors de l'oxidation du camphène, et par suite d'une altération moléculaire de celui-ci, comme nous l'avons déjà vu arriver dans d'autres circonstances (1).

Ce serait alors, dans la distillation de la colophane, l'oxide de térébène qui fournirait le corps fluide et sans rotation dont je viens de parler.

### *Chlorhydrate de colophène.*

Le colophène absorbe l'acide chlorhydrique en dégageant de la chaleur; mais la craie que l'on emploie pour retenir l'acide que le chlorhydrate ainsi formé dissout suffit aussi pour enlever l'acide chlorhydrique combiné avec le colophène, de telle sorte que l'analyse ne donne dans le produit que des quantités insignifiantes de chlore, c'est-à-dire 3 ou 4 centièmes (2). Le chlorhydrate brut a une très belle couleur indigo.

#### CHLOROCOLOPHÈNE.

Quand on fait agir le chlore sur le colophène, il l'ab-

donne à celle-ci un pouvoir rotatoire de  $+ 0,10864$  rapporté au rayon rouge.

(1) Je rappellerai encore ici que, dans tout ceci, j'admets, comme M. Dumas, MM. Soubeiran et Capitaine, l'identité du camphène et de l'essence de térébenthine.

(2) Le composé  $C^{80}H^{64}$ ,  $ChH$  en contiendrait 6 centièmes.

sorbe en s'échauffant et se convertit sans dégagement de gaz en une résine qui ressemble beaucoup à la colophane. Ce corps aurait une composition représentée par la formule  $C^{80}H^{64}Ch^8$  d'après des analyses qui diffèrent trop des nombres théoriques pour être citées. Il serait l'analogue de la colophane, qui est  $C^{80}H^{64}O^4$ . Il se dissout dans l'alcool absolu et cristallise dans un endroit frais en petits cristaux circulaires jaunâtres qui perdent leur forme et s'arrondissent lorsque la température ambiante augmente. Lorsque l'on recueille ces cristaux et qu'on les analyse, on leur trouve une composition qui se rapproche de la formule  $C^{80}H^{64}Ch^8$ , tandis que la masse de chlorocolophène brut telle qu'on l'obtient après le traitement par le chlore contient plus de ce gaz.

Si l'on chauffe la résine obtenue tout d'abord, par suite de l'absorption du chlore par le colophène, et qu'on fasse passer un courant de ce gaz au travers de la substance fondue, on observe un grand dégagement de gaz hydro-chlorique, et la couleur du résultat de cette opération est d'un jaune clair. Dans cet état, il contient beaucoup plus de chlore et se laisse bien mieux représenter par la formule  $C^{40}H^{24}Ch^8$  ou  $C^{80}C^{48}Ch^{16}$ , quoique l'alcool en retire encore une grande quantité de cristaux dont la composition est, comme je l'ai déjà dit,  $C^{80}H^{64}Ch^8$ . La décomposition de ces corps par le feu m'a semblé suivre à peu près les mêmes lois que celle du chlorocamphène et du chlorotérébène, c'est-à-dire du charbon du gaz hydro-chlorique du colophène et de son chlorhydrate.

Nous avons toujours vu jusqu'ici que chaque réaction de l'essence de térébenthine donne naissance à un corps nouveau isomérique avec cette essence, mais possédant



quelque caractère chimique ou physique qui permet d'établir la non-identité des deux substances.

Un des faits les plus remarquables de ce genre est l'expérience dans laquelle MM. Soubeiran et Capitaine ont démontré que tout en ayant tous les caractères physiques et chimiques communs, l'essence de térébenthine et le corps découvert par M. Oppermann en distillant le camphre artificiel sur la chaux ne sont pas identiques et différent par leur pouvoir rotatoire.

Ces considérations me font conclure, par analogie, que lorsqu'une substance provenant de l'essence de térébenthine, isomérique avec elle, et l'essence de térébenthine elle-même, sont engagées dans une combinaison, lorsqu'on veut l'isoler en la dégageant de cette combinaison, on les modifie dans leur état moléculaire et on les transforme en d'autres corps isomériques avec les premiers.

Ainsi, traitez le camphre artificiel, le bromhydrate, etc., de camphène par la chaux, vous aurez le corps obtenu par M. Oppermann; traitez de même le chlorhydrate, le bromhydrate, etc., de térébène, vous aurez un nouveau corps, le térébilène; traitez de même les combinaisons du colophène, vous aurez le colophilène.

Les caractères physiques et chimiques, jusqu'ici employés pour différencier entre eux les corps, peuvent nous manquer dans ce cas, sans pourtant que nous devions ne pas obéir à l'analogie; ainsi je ne connais pas de différence à établir entre le térébène et le térébilène, si ce n'est peut-être la densité à l'état liquide, et je ne crois pas que l'on doive considérer ces deux corps comme identiques, quoique aucun caractère différent emprunté, soit à la physique, soit à la chimie, ne puisse infirmer cette identité.

MM. Soubeiran et Capitaine ont adopté la terminaison *ilène* pour désigner le corps obtenu en distillant sur la chaux le camphre liquide ou chlorhydrate de térébène; je propose d'adopter cette terminaison pour tous ces corps de seconde formation, et d'appeler ainsi camphilène le corps découvert par M. Oppermann, colophilène celui obtenu en traitant le chlorhydrate de colophène par la chaux.

#### CAMPHILÈNE.

Ses propriétés ont déjà été étudiées; je n'ai qu'une chose à ajouter à ce qui est déjà connu, c'est que son iodhydrate est liquide, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer. Le brome le solidifie en formant probablement du bromocamphilène; je dirai en outre que les procédés qui servent ordinairement à la préparation du camphilène le donnent toujours souillé de colophène, surtout quand on emploie l'alliage de potassium pour le purifier. Ce sont surtout les dernières parties qui passent à la distillation qui renferment le colophène: elles finissent par acquérir tout-à-fait la consistance visqueuse.

#### TÉRÉBILÈNE.

J'ai obtenu ce corps en décomposant l'iodhydrate de térébène par la potasse à chaud, et en purifiant le résultat par une distillation sur l'alliage de potassium. Le térébilène retient obstinément les dernières traces d'iode, que ce traitement seul peut lui enlever. Sa densité à 21° est 0,843, c'est-à-dire un peu plus faible que celle de l'essence de térébenthine; il a la même composition et la même densité de vapeur que celle-ci :

|                   |       |               | Calcule.     |
|-------------------|-------|---------------|--------------|
| Matière employée. | 212,5 | H = 11,60     | H = 11,5     |
| Eau.....          | 222   | C = 88,42     | C = 11,5     |
| Acide carbonique. | 679   | ' - 0,02      |              |
|                   |       | <u>100,00</u> | <u>100,0</u> |

Densité de vapeur = 4,767. Calculée elle est 4,763.

|                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------|
| Pression barométrique.....        | 769 <sup>mm</sup>      |
| Température de la balance.....    | 21°                    |
| Température du bain (observée)... | 197°                   |
| Excès de poids.....               | 712 <sup>millig.</sup> |
| Capacité du ballon.....           | 287 <sup>c.c.</sup>    |
| Air rentré.....                   | des traces             |
| Poids du litre.....               | 6,1906                 |
| Densité de la vapeur.....         | 4,767                  |

MM. Soubeiran et Capitaine ont trouvé la même composition et la même densité de vapeur au térébenthène tiré du chlorhydrate de térébène.

#### COLOPHILÈNE.

J'ai obtenu ce corps en distillant sur la baryte le chlorhydrate non purifié de colophène. Il m'a semblé que ce produit ne possédait pas le dichroïsme que l'on observe dans le colophène.

#### CONCLUSION.

L'essence de térébenthine ne m'a offert dans toutes ses réactions que deux espèces de résultats :

1°. Des corps isomériques avec elle et leurs combinaisons avec les acides;

2°. Des corps représentant en composition de l'essence de térébenthine modifiée par la présence d'un corps halogène : celui-ci s'est substitué atome pour atome à une fraction simple de l'hydrogène contenu dans l'essence.

I°. Les corps isomériques avec l'essence de térébenthine et produits par elle directement ou non, sont jusqu'ici de trois ordres :

1°. Le camphène ou l'essence elle-même, dans l'hypothèse de l'homogénéité de celle-ci ;

2°. Le térébène et le sulfène, produits d'une réaction simple du camphène ;

3°. Le camphilène, le térébilène, le colophilène, les deux derniers produits d'une réaction simple des corps du deuxième ordre, et tous les trois produits d'une réaction double du camphène.

Chaque réaction de l'essence de térébenthine et des corps qu'elle engendre, engendre aussi de nouvelles substances. Ainsi le térébène, produit par le camphène, produit lui-même le térébilène ; celui-ci produirait probablement une substance isomérique avec lui, et du quatrième ordre.

On a ainsi une série de corps isomériques entre eux, dont le caractère est très simple : chaque terme de cette série engendre le terme suivant dans les circonstances sous l'influence desquelles il a été produit par le terme précédent. Jusqu'ici cette série n'a encore que trois termes.

II°. Les dérivés suivant la loi des substitutions de tous ces corps ne m'ont pas offert tout d'abord de semblables classifications à faire ; mais, d'après une remarque faite déjà à la première page de ce Mémoire, chacun d'eux, fournissant par l'action du feu une substance comprise dans la catégorie précédente, se trouve classé de la même manière qu'elle. Ainsi le chlorocolophène appartient au deuxième ordre des dérivés de l'essence, parce qu'il donne à la distillation du chlorhydrate de colophène.

Avec ces éléments on peut faire le tableau suivant :

PREMIER ORDRE.

DEUXIÈME ORDRE.

TROISIÈME ORDRE.

|                                                          |                  |                                                         |                |                                    |
|----------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------|
| Camphène,<br>$C^{40} H^{32}$ .                           | isomérique avec  | Térébène                                                | isomériq. avec | Camphilène.                        |
|                                                          |                  | Colophène                                               |                | Térébilène.<br>Colophilène.        |
| Chlorhydrate de camphène,<br>$C^{40} H^{32}, Ch^2 H^2$ . | isomériques avec | Bichlorhydrate de térébène.                             |                |                                    |
| Bromhydrate de camphène,<br>$C^{40} H^{32}, B^2 r H$ .   |                  | Bibromhydrate de térébène.                              |                |                                    |
| Iodhydrate de camphène,<br>$C^{40} H^{32}, I^2 H^2$ .    |                  | Biodhydrate de térébène.                                |                |                                    |
|                                                          |                  | Monochlorhydrate de térébène,<br>$C^{40} H^{32}, ChH$ . |                |                                    |
|                                                          |                  | Monobromhydrate de térébène,<br>$C^{40} H^{32}, BrH$ .  |                |                                    |
|                                                          |                  | Monoiodhydrate de térébène,<br>$C^{40} H^{32}, IoH$ .   |                |                                    |
|                                                          |                  | Chlorhydrate de colophène,<br>$C^{80} H^{64}, ChH$ .    |                |                                    |
| Chlorocamphène,<br>$C^{40} H^{34} Ch^4$ .                | isomér. avec     | Chlorotérébène                                          | }              | isomér. avec chlorocamphilène (1). |
|                                                          |                  | Chlorocolophène                                         |                |                                    |
|                                                          |                  | Monochlorotérébène,<br>$C^{40} H^{34} Ch^4$ .           |                |                                    |
|                                                          |                  | Monochlorocolophène,<br>$C^{80} H^{64} Ch^4$            |                |                                    |
| Oxide de camphène,<br>$C^{40} H^{34} O^4$ .              | }                |                                                         |                | isomér. avec oxide de térébène.    |
|                                                          |                  |                                                         |                |                                    |

En dehors de toute classification:

|                                      |                  |   |                               |
|--------------------------------------|------------------|---|-------------------------------|
| Chlorure d'essence de térébenthine   | } combinaison de | } | Chlorocamphène et chlorotéré- |
| Bromure d'essence de térébenthine    |                  |   | bène.                         |
| Oxide d'essence de térébenthine (co- |                  |   | Bromocamphène et bromoté-     |
| lophane).                            |                  |   | rébène.                       |
|                                      |                  |   | Oxide de camphène et oxide de |
|                                      |                  |   | térébène.                     |

(1) M. Dumas a obtenu un corps cristallisé en faisant passer du chlore à saturation à travers le camphilène. D'après ce que nous savons déjà, ce ne peut être que du chlorocamphène :  $C^{40} H^{34} Cl^4$  - LILLIAD - Université Lille 1

Table des principales propriétés physiques des corps que produit l'essence de térébenthine.

| SUBSTANCES.                                   | COMPOSITION.                 | DENSITÉ<br>à l'état<br>liquide. | DENSITÉ<br>de<br>vapeur. | POUVOIR<br>rotatoire. | POUVOIR<br>rotatoire de la<br>partie organique. | ÉTAT PHYSIQUE. |
|-----------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|----------------|
| Camphène ou essence de térébène.              | $C^{10}H^{12}$               | 0,860 à 20°                     | 4,763                    | — 0,43048             | — 0,43048                                       | Liquide.       |
| Chlorhydrate de camphène.                     | $C^{10}H^{12}, Ch^2H^2$      |                                 |                          | — 0,34072             | — 0,43048                                       | Solide.        |
| Bromhydrate de camphène.                      | $C^{10}H^{12}, Br^2H^2$      |                                 |                          | — 0,2282              | — 0,43048                                       | Solide.        |
| Iohhydrate de camphène.                       | $C^{10}H^{12}, Io^2H^2$      | 1,5097 à 15°                    |                          | — 0,2236?             | — 0,43048?                                      | Solide.        |
| Chlorocamphène                                | $C^{10}H^{14}Ch^2$           | 1,50 à 8°                       |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Solide.        |
| Chlorhydrate de chlorocamphène.               | $C^{10}H^{14}Ch^2, Ch^2H^2?$ |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Térébène                                      | $C^{10}H^{12}$               | 0,864 à 8°                      | 4,763                    | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Monochlorhydrate de térébène.                 | $C^{10}H^{12}, ChH$          | 0,992 à 20°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Monobromhydrate de térébène.                  | $C^{10}H^{12}, BrH$          | 1,021 à 24°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Monoiodyhydrate de térébène.                  | $C^{10}H^{12}, IoH$          | 1,084 à 21°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Bichlorhydrate de térébène                    | $C^{10}H^{12}, Ch^2H^2$      | 1,017                           |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Bibromhydrate de térébène.                    | $C^{10}H^{12}, Br^2H^2$      | 1,279 à 21°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Biodhydrate de térébène.                      | $C^{10}H^{12}, Io^2H^2$      | 1,5097 à 15°                    |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Chlorotérébène.                               | $C^{10}H^{14}Ch^2$           | 1,360 à 15°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Monochlorotérébène.                           | $C^{10}H^{12}, Ch$           | 1,137 à 20°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Bromotérébène                                 | $C^{10}H^{12}, Br$           | 1,973 à 20°                     |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Colophène                                     | $C^{10}H^{14}, Br^2$         | 0,939 à 25°                     | 9,526?                   | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Chlorhydrate de colophène.                    | $C^{10}H^{14}, ChH?$         |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Chlorocolophène.                              | $C^{10}H^{14}, Ch^2$         |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Monochlorocolophène.                          | $C^{10}H^{14}, Ch$           |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Solide.        |
| Camphilène.                                   | $C^{10}H^{12}$               |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Solide.        |
| Térébilène.                                   | $C^{10}H^{12}$               | { 0,860<br>0,843 } à 20°        | 4,763                    | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Colophilène.                                  | $C^{10}H^{14}$               |                                 |                          | 0,0000                | 0,00000                                         | Liquide.       |
| Chlorure d'essence de térébenthine.           | $C^{10}H^{14}, Ch^2$         | 1,360 à 15°                     |                          | + 0,12854             | + 0,0786                                        | Liquide.       |
| Bromure d'essence de térébenthin.             | $C^{10}H^{14}, Br^2$         | 1,978 à 20°                     |                          | + 0,024               | + 0,08                                          | Liquide.       |
| Colophane ou oxide d'essence de térébenthine. | $C^{10}H^{14}, O^2$          |                                 |                          | + 0,10864             | + 0,1267                                        | Solide.        |

En examinant ce tableau, on voit :

1°. Que les corps qui contiennent l'essence de térébenthine en combinaison ont une rotation à gauche, comme l'essence elle-même ;

2°. Que ceux qui sont des produits de l'altération moléculaire de l'essence ont une rotation nulle ;

3°. Enfin que ceux qui sont des mélanges ou des combinaisons de deux corps isomériques, comme les trois dernières substances inscrites à ce tableau, ont une rotation à droite.

On remarquera encore que les combinaisons isomériques chlorées ou bromées ont, dans le même état physique, la même densité, lorsque les corps dont ils proviennent ont aussi la même densité. Exemple : le chlorotérébène et le chlorure d'essence de térébenthine.

Qu'il me soit permis, avant de finir ce Mémoire, d'adresser mes remerciements à M. Biot et à M. Soubeiran, qui ont bien voulu, lorsque j'en ai eu besoin, mettre leur appareil de polarisation à ma disposition, et à M. Pelouze, qui m'a fourni le brome dont je me suis servi dans mes expériences. Je dirai aussi que M. Dumas a eu la complaisance de faire exécuter dans son laboratoire une analyse du térébène, et que ses résultats ont confirmé les miens.

*N. B.* Pendant l'impression de ce Mémoire, je me suis servi pour préparer le colophène et le térébène d'une méthode fort commode et destinée à donner une idée nette des réactions sous l'influence desquelles ces corps prennent naissance. En outre, la production du colophène au moyen du résidu magmateux et bitumineux de la préparation du térébène, est accompagnée d'un grand dégagement d'acide sulfureux et d'une destruction de la substance

due à la présence de l'acide sulfurique, ce qui rend cette opération incommode et longue.

On mêle dans un ballon constamment refroidi de l'essence de térébenthine, et la plus faible portion possible d'acide sulfurique ( $\frac{1}{20}$  du poids de l'essence est suffisant), de manière pourtant à ce que le résultat, après avoir été vivement agité, soit rouge foncé et visqueux. On laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on décante, et on laisse au fond du ballon un dépôt noir fortement chargé d'acide en excès. En chauffant la liqueur rouge et visqueuse qui se trouvait à la partie supérieure, on voit, après quelques bulles d'acide sulfureux, le liquide devenir incolore et se transformer en un mélange de térébène et de colophène. Le premier distille d'abord, puis, quand sa production a cessé, on chauffe fortement pour obtenir le colophène. Quand le térébène ainsi préparé conserve de la rotation (elle est toujours très faible), une rectification sur un peu d'acide sulfurique enlève les traces d'essence que pouvait encore contenir la liqueur.



### *Recherches thermo-chimiques ;*

PAR M. HESS.

(Extrait du *Bulletin scientifique* publié par l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg, tome VII.)



1. Le dégagement de chaleur qui accompagne toute combinaison chimique a, de tout temps, attiré l'attention des savants ; aussi voyons-nous les noms de Crawford, de Lavoisier, de Dalton, de H. Davy, de J.-B. Richter,



de Dulong, et de plusieurs autres, attachés à cette partie de la science. Cependant nos progrès dans cette matière ne se sont bornés jusqu'ici qu'à la connaissance de quelques faits isolés. C'est donc avec un plein droit à l'indulgence du lecteur que j'aborde aujourd'hui cette question.

2. Il y a un an que j'ai publié une Note (1) qui avait pour but d'établir la loi suivante : *Deux substances, se combinant en plusieurs proportions, les quantités de chaleur dégagées par chacune de ces combinaisons se trouvent entre elles en proportions multiples.* J'exposerai d'abord la manière dont je suis parvenu à ce résultat, et les moyens que j'ai employés ensuite pour le vérifier.

3. Je commençai par mêler des quantités déterminées d'acide sulfurique et d'eau. L'acide sulfurique ordinaire ( $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ), ne pouvant être sans danger étendu que de la quantité d'eau nécessaire pour former le bihydrate ( $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ), je me vis obligé de recourir à une méthode indirecte. Je déterminai d'abord jusqu'à quel degré l'acide devait être étendu, pour qu'une nouvelle addition d'eau ne manifestât plus aucune élévation de température appréciable au thermomètre.

Je me suis servi d'un thermomètre de Collardeau, avec divisions sur verre, et permettant d'observer avec précision les dixièmes de degré.

Ayant trouvé la limite qu'il fallait atteindre, je cherchai, au moyen des Tables de Parkes (2), la quantité d'eau nécessaire pour ramener à cette densité l'acide sulfurique contenant 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXIII, page 325.

(2) Voyez *Parkes chemical essays*, tome I, pag. 504.

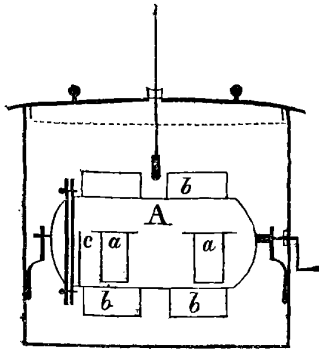
Je préparai dans ce but, et au moyen des mêmes tables une certaine quantité de ces acides à différents degrés d'hydratation. Ensuite une portion de l'un de ces acides fut mêlée à la quantité d'eau requise : le mélange se faisait dans un vase en verre. Les deux liquides avaient exactement la même température, ce qu'on obtenait facilement en les laissant reposer la nuit l'un à côté de l'autre. Le mélange fait, le thermomètre indiquait la température du liquide. La masse du liquide étant connue, de même que l'accroissement de température, on avait la quantité de chaleur dégagée par la combinaison. Pour comparer les résultats fournis par plusieurs expériences, il fallait une unité ; je pris pour telle une partie d'acide sulfurique supposé anhydre. Ainsi, supposons que l'expérience ait été faite avec l'acide  $\text{H}^3 \ddot{\text{S}}$ . La quantité de ce dernier étant connue, on connaît aussi la quantité d'acide anhydre qui y était contenue ; par exemple, 4 parties. La quantité de chaleur indiquée par l'expérience, divisée par 4, nous indique combien une partie d'acide anhydre élève de parties d'eau à la température d'un degré. Le thermomètre employé étant centigrade, toutes les indications que l'on trouvera plus loin ne se rapportent qu'à ce thermomètre. Le poids étant indifférent, il peut être rapporté à tout poids voulu. C'est ainsi que furent obtenus les nombres que j'ai communiqués l'année dernière, savoir :

| l'acide,                           | dégagé d'unités, | multiples. |
|------------------------------------|------------------|------------|
| $\text{H}^6 \ddot{\text{S}}$ ..... | 43,8             | 2          |
| $\text{H}^4 \ddot{\text{S}}$ ..... | 67,2             | 3          |
| $\text{H}^3 \ddot{\text{S}}$ ..... | 93,5             | 4          |
| $\text{H}^2 \ddot{\text{S}}$ ..... | 132,6            | 6          |
| $\text{H} \ddot{\text{S}}$ .....   | 227,5            | 10         |

4. Ces chiffres ne sont pas tout-à-fait exacts, car outre qu'ils sont nécessairement affectés par le mode d'opération, je ne leur avais point fait subir de correction pour la capacité du liquide pour la chaleur, la supposant sensiblement égale à celle de l'eau; mais cette supposition n'est pas exacte. Corrigés pour la capacité du liquide, ces chiffres deviennent à peu près :

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| $\dot{H}^6 \ddot{S}$ ..... | 39,4    |
| $\dot{H}^4 \ddot{S}$ ..... | 60,4    |
| $\dot{H}^3 \ddot{S}$ ..... | 84,1    |
| $\dot{H}^2 \ddot{S}$ ..... | 119,34  |
| $\dot{H} \ddot{S}$ .....   | 204,75. |

5. Ces expériences furent répétées par une autre méthode. La figure ci-jointe



représente un calorimètre en cuivre. Il se compose d'une boîte, destinée à contenir de l'eau. Dans son intérieur se trouve un cylindre A muni d'un rebord, de même que

6. .

son couvercle. Les bords du cylindre et de son couvercle sont usés à l'émeri, et assujétis au moyen de huit vis. L'extérieur du cylindre est muni de lames de cuivre *b* qui servent d'agitateurs; elles laissent entre elles un espace, afin de ne pas endommager le thermomètre, qui passe à travers le couvercle. Le cylindre *A* repose par son axe sur deux supports, et communique d'un côté avec une manivelle. La manivelle tient à la caisse; le cylindre *A*, étant dégagé de la manivelle, peut être retiré de la boîte. Voici la manière d'opérer. Le cylindre *A* étant enlevé, on le place sur un support en bois, dont il occupe la cavité de manière à se trouver bien fixé. On enlève le couvercle du cylindre, et alors on trouve, presque à fleur du bord, la séparation *c* qui ne s'élève qu'à la demi-hauteur du cylindre. On introduit un vase en cuivre ou en verre dans l'intérieur et l'on y verse celui des deux liquides qui occupe le moindre volume; l'autre liquide est versé dans le cylindre même. Alors le couvercle est remis en place. Pour bien opérer la jonction, j'interposai d'abord un disque en plomb, entre les deux parties de l'appareil; dans la suite je me servis d'un disque en caoutchouc. Le cylindre étant bien fermé, on le remet en place, de même que le couvercle de la boîte et le thermomètre. Après avoir noté la température de tout l'appareil, on fait tourner la manivelle, le vase contenant l'un des liquides fait bascule, le mélange a lieu et le thermomètre indique l'élévation de température de toute la masse. On l'observe jusqu'à ce que la température commence à décroître. Chacun comprend facilement les petites modifications à apporter dans certains cas, comme, par exemple, quand l'une des deux substances est solide. J'ajouterai seulement que, pour dimi-

nuer les causes d'erreur, la boîte en cuivre était recouverte d'une enveloppe en carton, et que, quand je faisais l'expérience pour la première fois, je donnais à l'eau qui remplissait l'appareil une température de deux degrés au-dessous de l'air ambiant; l'expérience préalable indiquait à peu de chose près la température qu'il était le plus convenable de donner à l'appareil.

6. Tout l'appareil, plus le disque en plomb dont il a été fait mention, corrigé par rapport à la capacité pour la chaleur, équivalait à 309 parties d'eau. L'appareil sans le disque pesait 3158<sup>gr</sup>,1. En admettant pour la capacité de chaleur du cuivre 0,0949, il équivaut à 299<sup>gr</sup>,7 d'eau. En outre l'appareil contenait 7500<sup>gr</sup> d'eau. Voici les expériences qui servirent à trouver les quantités de chaleur dégagées par l'acide sulfurique.

7. L'appareil plein d'eau..... 7809,7  
 Vases en verre 100<sup>gr</sup> × 0,19. 19  
 Acide (H<sup>2</sup>S) 266,4  
 Eau..... 48
- 
- 314,4 (H<sup>2</sup>S) × 0,474 = 149,9  
 Toute la masse = 7978,6  
 Augmentation de température 2°,1.  
 Ce qui donne..... 77,17.
8. L'appareil plein d'eau..... 7809,7  
 Vases en verre 100<sup>gr</sup> × 0,19. 19  
 Acide (H<sup>2</sup>S). 370  
 Eau..... 71
- 
- 441 × 0,474 210,3  
 Toute la masse = 8039,0  
 Augmentation de température 2°,9  
 Ce qui donne..... 77,33.

*N. B.* Le nombre qui exprime la capacité pour la chaleur a été déterminé par une expérience directe, dans tous les cas où le contraire n'est pas indiqué.

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| 9. L'appareil plein d'eau.....           | 7809,7 |
| Vases en verre 150 <sup>gr.</sup> × 0,19 | 27,5   |
| Acide (H <sup>3</sup> S̄)                | 185    |
| Eau.....                                 | 71     |

$$256 (\text{H}^3 \text{S}̄) \times 0,5 = 128,0$$


---


$$7965,2$$

Augmentation de température 2°, 2

Ces chiffres donnent..... 116,7.

*N. B.* La capacité pour la chaleur de l'acide H<sup>3</sup> S̄ n'est pas le résultat d'une expérience directe, mais une estimation approximative.

|                                          |                    |
|------------------------------------------|--------------------|
| 10. L'appareil plein d'eau.....          | 7809,7             |
| Vases en verre 150 <sup>gr.</sup> × 0,19 | 27,5               |
| Acide (H <sup>2</sup> S̄)                | 528 <sup>gr.</sup> |
| Eau.....                                 | 85                 |

$$613,2 \times 0,5 \quad 306,6$$


---


$$8143,8$$

Augmentation de température 1°, 7

Ces chiffres donnent..... 38,56.

11. J'ai essayé aussi de déterminer le dégagement de chaleur que produit l'acide anhydre. Pour cela il fut recueilli dans un tube et pesé avec le verre. Ne pouvant me servir de tout le calorimètre, à cause de la petite quantité d'acide dont je pouvais disposer, je ne pris que le cylindre intérieur, qui fut soigneusement entouré d'un

mauvais conducteur, bien fermé et secoué; la combinaison eut lieu; aussitôt après, le cylindre fut ouvert pour y introduire le thermomètre et observer la température. La chaleur qui se produit à l'endroit du contact est si forte, que le tube en verre est tout brisé; il s'agit donc d'apporter le plus grand soin à ne pas perdre la moindre parcelle de verre. Tous les fragments de verre ayant été recueillis, lavés et pesés, ce qui manquait à la pesée précédente indiquait la quantité d'acide anhydre employée; elle était de 15<sup>gr</sup>,92. Mais comme cette manière de déterminer la quantité de l'acide paraissait trop facilement susceptible d'erreurs, et que l'acide obtenu par le mélange était trop étendu pour que l'on pût déterminer sa force à l'aréomètre, je décomposai une certaine quantité de l'acide provenant du mélange, par une dissolution parfaitement neutre de chlorure barytique, et j'y plongeai un morceau de marbre pesé, comme l'a indiqué M. Runge pour l'acide muriatique. Ce moyen m'indiqua 16<sup>gr</sup>. d'acide anhydre.

|             |        |                                                                      |
|-------------|--------|----------------------------------------------------------------------|
| Verre.....  | 5,26   | } tous deux corrigés par rapport<br>à leur capacité pour la chaleur. |
| Cylindre .. | 93,47  |                                                                      |
| Acide.....  | 15,97  |                                                                      |
| Eau .....   | 700,00 |                                                                      |
|             | <hr/>  |                                                                      |
|             | 814,70 |                                                                      |

Augmentation de température 10°.

Le résultat n'a point subi d'autre correction, vu que la capacité pour la chaleur du mélange se trouvait ne pas différer sensiblement de celle de l'eau.

Ces chiffres donnent..... 510,1.

12. Il résulte des §§ 7 et 8, qu'un atome d'eau ajouté

à  $\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}$  dégage 77,17 et 77,33 de chaleur. Le § 9 nous donne 116,7 pour deux atomes d'eau, dont les  $\frac{2}{3} = 77,8$  se rapportent au premier atome et 38,9 au second. Enfin le § 10 nous donne pour ce même atome d'eau directement 38,56. Si nous ajoutons à cela le résultat du § 11 et ceux qui ont été cités plus haut (§ 4), nous aurons la série suivante :

| Composition.                                                          | Chaleur dégagée. |   |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------|---|
| $\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}} \dots \dots \dots$                  | 310,4            | 8 |
| $\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}} \dots \dots \dots$    | 77,86            | 2 |
| $\dot{\text{H}}^2\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}} \dots \dots \dots$  | 38,9             | 1 |
| $\dot{\text{H}}^3\ddot{\text{S}} + 3\dot{\text{H}} \dots \dots \dots$ | 38,9             |   |
| $\dot{\text{H}}^6\ddot{\text{S}} + x\dot{\text{H}} \dots \dots \dots$ | 38,9             |   |
|                                                                       | 504,96           |   |

D'après ces chiffres, on doit obtenir en mêlant avec de l'eau en excès :

|                                                     |        |
|-----------------------------------------------------|--------|
| $\ddot{\text{S}} \dots \dots \dots$                 | 504,96 |
| $\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}} \dots \dots \dots$   | 194,5  |
| $\dot{\text{H}}^2\ddot{\text{S}} \dots \dots \dots$ | 116,7  |
| $\dot{\text{H}}^3\ddot{\text{S}} \dots \dots \dots$ | 77,8   |
| $\dot{\text{H}}^6\ddot{\text{S}} \dots \dots \dots$ | 38,9   |

L'accord entre ces nombres est tel, qu'ils prouvent parfaitement la loi des proportions multiples pour les quantités de calorique dégagées. Quant à la valeur absolue de ces nombres, il est certain qu'ils n'ont pas atteint la rigueur qu'on peut en espérer par la suite; mais pour le moment j'ai cru qu'il était beaucoup plus important de chercher à établir les lois fondamentales de cette partie



de la science, que de s'arrêter à discuter s'il fallait admettre pour unité le nombre 38,9 ou le nombre 39.

13. *Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est toujours constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement, et à reprises différentes.*

*Expérience faite avec l'ammoniaque liquide.*

|                                       |                      |
|---------------------------------------|----------------------|
| 14. L'appareil plein d'eau.....       | 7809,7               |
| Vase en verre $100 \times 0,19$ ..... | 19                   |
| Acide ( $\text{H}^{\text{S}}$ ).....  | 92,5                 |
| Amm. (densité 0,935).....             | 280,5                |
|                                       | <hr/>                |
|                                       | $373,0 \times 0,828$ |
|                                       | 308,8                |
|                                       | <hr/>                |
|                                       | 8137,5               |
| Augmentation de température.....      | 5,44                 |
| Autre expérience.....                 | 5,6                  |
|                                       | <hr/>                |
| Moyenne.....                          | 5,52                 |
| Ces chiffres donnent.....             | 595,8.               |
| 15. L'appareil plein d'eau.....       | 7809,7               |
| Vase en verre $100 \times 0,19$ ..... | 19                   |
| Acide ( $\text{H}^{\text{S}}$ ).....  | 88                   |
| Ammoniaque.....                       | 233,75               |
|                                       | <hr/>                |
|                                       | $321,7 \times 0,76$  |
|                                       | 244,5                |
|                                       | <hr/>                |
|                                       | 8073,2               |
| Élévation de température.....         | 3°,92                |
| Ces chiffres donnent.....             | 518,9.               |

(90)

16. Acide ( $\text{H}^3 \ddot{\text{S}}$ ). 81,5  
 Ammoniaque . 187,0  


---

 268,5  $\times$  0,77 = 206,7  
 Verre..... 19  
 L'appareil plein d'eau..... 7809,7  


---

 8035,4  
 Augmentation de température 2°,9  
 Ces nombres donnent..... 480,5.

17. Acide ( $\text{H}^6 \ddot{\text{S}}$ ). 70,5  
 Ammoniaque 93,5  


---

 164,0  $\times$  0,786 = 128,9  
 Verre ..... 19  
 L'appareil plein d'eau..... 7809,7  


---

 7957,6  
 L'augmentation de température 1°,7  
 Ces nombres donnent..... 446,2

18. L'expérience n'ayant pas encore été faite avec l'acide anhydre, prenons pour point de départ l'acide hydraté ordinaire  $\text{H} \ddot{\text{S}}$ , et ajoutons à chacun des résultats subséquents la quantité de chaleur dégagée pendant la combinaison de l'acide avec l'eau; nous aurons, pour les quantités de chaleur dégagées par la saturation d'une partie d'acide ( $\ddot{\text{S}}$ ) par l'ammoniaque :

| Acide.                       | QUANTITÉ DE CHALEUR DÉGAGÉE . |            | Somme.                                                              |
|------------------------------|-------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------|
|                              | par l'ammoniaque.             | par l'eau. |                                                                     |
| $\text{H} \ddot{\text{S}}$   | 595,8                         | —          | 595,8                                                               |
| $\text{H}^2 \ddot{\text{S}}$ | 518,9                         | 77,8       | 596,7                                                               |
| $\text{H}^3 \ddot{\text{S}}$ | 480,5                         | 116,7      | 597,2                                                               |
| $\text{H}^6 \ddot{\text{S}}$ | 446,2                         | 155,6      | 601,8                                                               |
|                              | Moyenne.....                  |            | <hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 597,9 |

19. Comme l'acide anhydre dégage en tout 510,1, et que pour avoir la quantité qu'il dégage pour devenir  $\text{H}^{\text{S}}$ , il faut retrancher de ce nombre 38,9, la somme de chaleur déagée par l'acide supposé anhydre et se combinant à l'ammoniaque liquide, serait 1069,1.

*Expériences avec la potasse.*

20. J'ai essayé de faire les mêmes expériences, me servant d'une dissolution de potasse caustique. J'ai été longtemps avant d'obtenir des nombres qui s'accordent, mais la comparaison de diverses expériences me mit enfin sur la trace. La potasse se combine avec l'eau en plusieurs proportions, à l'instar de l'acide sulfurique, en sorte que si l'on emploie la même quantité d'alcali, mais à l'état de dissolution, d'une densité différente, on obtient des chiffres différents. Il faut se servir d'une dissolution assez étendue, pour ne plus dégager de chaleur par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau. La masse du liquide à traiter étant trop forte, pour faire l'expérience dans le calorimètre, je me servis de la méthode des mélanges. Le vase dans lequel s'opérait le mélange est un flacon de forme presque sphérique, et de la capacité d'un litre. Son poids est 290<sup>gr.</sup>, ce qui, corrigé pour la chaleur spécifique du verre, équivaut à 55<sup>gr.</sup> d'eau. On y introduisait l'eau, à laquelle on ajoutait la quantité de dissolution potassique nécessaire pour saturer une certaine quantité d'acide. La température du liquide était toujours observée après l'addition de la potasse, et ensuite l'augmentation de température après l'addition de l'acide. Tous ces liquides étaient mesurés par volumes. Le mélange étant revenu à la température ordinaire, on en

déterminait la densité, qui, multipliée par le volume, donnait la mesure du liquide. Sa chaleur spécifique a été trouvée par l'expérience = 0,943.

21. Pour l'acide sulfurique  $\text{H}^6 \ddot{\text{S}}$  :

|                         |                     |
|-------------------------|---------------------|
| Eau.....                | 700 <sup>c.c.</sup> |
| Dissolution potassique. | 100                 |
| Acide.....              | 33                  |
|                         | <hr/>               |
|                         | 833                 |

Pesanteur spécifique du mélange 1,025

L'augmentation de température 16,6

L'acide employé contenait 20<sup>gr.</sup> d'acide  
supposé anhydre.

De ces données on tire..... 445,4.

22. Pour l'acide.....  $\text{H}^3 \ddot{\text{S}}$  :

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Eau.....             | 700 <sup>c.c.</sup> |
| Dissolution alcaline | 100                 |
| Acide.....           | 20,62               |
| Densité.....         | 1,025               |

L'augmentation de température. 11<sup>o</sup>,4

L'acide employé contenait 20<sup>gr.</sup> d'acide  
anhydre.

De ces données on tire..... 483,4.

23. Pour l'acide.....  $\text{H}^2 \ddot{\text{S}}$  :

Eau et diss. alcaline. 800<sup>c.c.</sup>

Acide..... 16<sup>c.</sup> contenait 20<sup>gr.</sup>

Densité du mélange. 1,025

Augm. de tempér.. 12,5

De ces données on tire..... 527,1.

24. Pour l'acide.....  $\text{H}\ddot{\text{S}}$ :

Eau et diss. alcaline 800<sup>c.c.</sup>

Acide..... 13,4 contenait 20<sup>gr.</sup>

Densité du mélange 1,025

Augment. de temp. 14,2

De ces données on tire..... 597,2.

25. En comparant ces nombres nous retrouvons, comme au § 19 :

| Acide.                      | QUANTITÉ DE CHALEUR DÉGAGÉE |            | Somme. |
|-----------------------------|-----------------------------|------------|--------|
|                             | par la potasse.             | par l'eau. |        |
| $\text{H}\ddot{\text{S}}$   | 597,2                       | —          | 597,2  |
| $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ | 527,1                       | 77,8       | 604,9  |
| $\text{H}^3\ddot{\text{S}}$ | 483,4                       | 116,7      | 600,1  |
| $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$ | 445,4                       | 155,6      | 601,0  |
|                             | Moyenne.....                |            | 601    |

*Expériences faites avec de la soude caustique dans le calorimètre.*

26. Acide  $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$ ..... 46,5<sup>gr.</sup>

Dissolution alcaline 349,5

396,0

Corrigé pour la chaleur spéc. (0,797). 315,6

Verre..... 19

Appareil plein d'eau..... 7799,7

8134,3

L'augmentation de température 1°, 1

Ces nombres donnent..... 447,4

|                                           |        |        |
|-------------------------------------------|--------|--------|
| 27. Acide $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ..... | 24,6   |        |
| Dissolution alcaline.                     | 349,5  |        |
|                                           | <hr/>  |        |
|                                           | 374,1  |        |
| Capacité pour la chaleur.....             |        | 0,797  |
| L'appareil plein d'eau et verre           | 7818,7 |        |
| L'augmentation de température             | 1°,5   |        |
| Ces nombres donnent.....                  |        | 608,7. |

28. Nous avons donc, comme antérieurement :

|                             |               |       |
|-----------------------------|---------------|-------|
| $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$ | 447,4 + 155,6 | 603,0 |
| $\text{H}\ddot{\text{S}}$   |               | 608,7 |

Ces chiffres se trouvent un peu plus forts que les précédents.

Si les nombres fournis par la combinaison de l'acide à la soude caustique sont les mêmes que pour l'oxide potassique, il faut en conclure que le dégagement de chaleur qu'on observe en mêlant le sulfate  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$  avec 10  $\text{H}$  ne se manifeste pas pendant la combinaison des deux liquides, ce qui ferait supposer que  $\text{Na}$  peut se combiner au moins avec 10 atomes d'eau.

### *Expériences avec la chaux.*

29. Pour déterminer les quantités des substances employées, la chaux fut pesée anhydre; introduite ensuite dans le flacon, contenant 700<sup>gr</sup>. d'eau, elle s'y délitait, en produisant une élévation de température. On attendait ensuite que la température fût revenue à celle de l'air ambiant, après quoi l'on ajoutait l'acide. Il est nécessaire d'observer que dans toutes les expériences avec les alcalis,

j'ai toujours eu soin de l'employer en excès, d'abord pour être sûr de la saturation de l'acide et ensuite pour que si, par hasard, l'alcali contenait un peu d'acide carbonique, non-seulement celui-ci ne puisse pas se dégager et vicier ainsi le résultat, mais pour qu'il ne puisse pas même se former de bicarbonate qui eût également vicié le résultat. Le mélange étant fait, il est évident que les éléments se trouvent combinés dans un autre ordre. C'est pourquoi toutes les fois que le mélange était liquide, je déterminai par une expérience directe sa capacité pour la chaleur. Ceci ne pouvait pas être exécuté lorsque l'on employait de la chaux; il en résultait la nécessité de prendre en considération et la composition du mélange et la chaleur spécifique de chacune des substances qu'il contenait.

30. Pour l'acide  $\text{H}^6\text{S}$  :

| Substances employées.                | Mélange résultant.                                    | Masse.        |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------|
| Acide. 46,5 <sup>gr</sup> .          | $\text{Ca}\ddot{\text{S}}+\dot{\text{H}}$ 43,18.0,302 | 13,04         |
| Chaux 53,1                           | $\text{Ca}\dot{\text{H}}\dots$ 51,19.0,2              | 10,24         |
| Eau. . 700,0                         | Eau....705,23,                                        | 705,23        |
| .                                    | Le verre.....                                         | 55            |
|                                      |                                                       | <u>783,51</u> |
| L'augmentation de température 12°,3. |                                                       |               |
| De ces données on tire.....          |                                                       | 481,8.        |

31. Pour l'acide  $\text{H}^2\text{S}$  :

| Substances employées. | Mélange résultant.                                    | Masse.        |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|---------------|
| Acide. 28,48          | $\text{Ca}\ddot{\text{S}}+\dot{\text{H}}$ 43,18.0,302 | 13,04         |
| Chaux 53,1            | $\text{Ca}\dot{\text{H}}\dots$ 51,19.0,2              | 10,24         |
| Eau. . 700            | 687,21                                                | 687,21        |
|                       | <u>781,58</u>                                         |               |
|                       | Le verre.....                                         | 55            |
|                       |                                                       | <u>765,49</u> |

L'augmentation de température  $14^{\circ},2$

De ces données on tire..... 543,5

32. Pour l'acide  $\text{H}^{\text{III}}\text{S}$ . La quantité de l'acide étant  $24^{\text{gr}},6$ , les autres substances restant les mêmes, l'augmentation de température fut de  $16,5$ , ce qui donne

628,3.

En ajoutant à ces nombres la chaleur dégagée par l'eau, on aurait :

|                                       |         |            |        |
|---------------------------------------|---------|------------|--------|
| $\text{H}^{\text{III}}\text{S}$ ..... |         |            | 628,3  |
| $\text{H}^{\text{II}}\text{S}$        | 543,5 + | 77,8.....  | 621,3  |
| $\text{H}^{\text{I}}\text{S}$         | 481,8 + | 155,6..... | 637,4. |

Ces expériences furent répétées dans le calorimètre.

33. Pour l'acide  $\text{H}^{\text{VI}}\text{S}$  :

|                                    | Avant le mélange.          | Après.                              | Masse.                      |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Chaux.                             | $106^{\text{gr}},37$       | $\text{CaS} + \text{H}^{\text{II}}$ | $86,37.0,302$ 26,08         |
| Acide..                            | $93,06$                    | $\text{CaH} \dots$                  | $102,58.0,2$ 20,51          |
| Eau...                             | $296,70$                   | Eau.....                            | $307,17$ 307,17             |
|                                    | <u><math>496,13</math></u> | <u><math>496,12</math></u>          |                             |
| Verre et appareil plein d'eau..... |                            |                                     | <u><math>7818,70</math></u> |

L'augmentation de température  $2^{\circ},4$

De ces données on tire le chiffre... 489,2.

Cette expérience pouvait être affectée de deux sortes d'erreurs, ce qui m'engagea à la répéter. La première d'entre elles est qu'on ne peut pas introduire la chaux anhydre dans le calorimètre ; car, mêlée dans cet état à l'acide, elle ne se combine qu'imparfaitement, ou elle



exige un temps plus considérable. C'est pourquoi la chaux fut pesée dans une capsule en porcelaine, éteinte et pesée de nouveau. L'augmentation du poids indiquait la quantité d'eau employée. Le lait de chaux qui en résulte exige un temps assez considérable pour reprendre la température de la chambre, il faut donc l'y ramener en le plaçant dans de la glace, et remuer le mélange; mais il peut malgré cela arriver que le thermomètre touchant le fond du vase indique une température moindre que celle du milieu de la masse, ce qui donnerait un chiffre trop fort. La seconde source d'erreur pouvait avoir dans un sens contraire. Le sulfate de chaux hydraté qui résulte de la combinaison est assez pâteux, il peut arriver alors que le verre qui se trouve dans l'appareil ne le remue pas assez, alors la chaleur ne se communique pas assez vite aux parois du cylindre. Je ne crois pas que cette cause ait influé dans l'expérience que je viens de rapporter; cependant, pour diminuer ces sources d'erreur, et vu que la chaux que j'employais ne contenait pas d'acide carbonique, sa quantité fut diminuée; en outre j'introduisis dans le cylindre quelques balles en plomb qui opéraient un mélange parfait.

### 34. Pour l'acide $\text{H}^6\text{S}$ :

|                                         | Avant le mélange.   |                                                                 | Après.        |       | Masse.         |
|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------|-------|----------------|
| Chaux..                                 | 42 <sup>gr</sup> ,5 | $\text{Ca } \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}_2 + \text{H}^2$ | 86,37         | 0,302 | 26,08          |
| Acide...                                | 93                  | $\text{Ca } \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{H}} \dots$          | 18,53         | 0,2   | 8,70           |
| Eau....                                 | 299                 |                                                                 | 329,59        |       | 329,59         |
|                                         | <u>434,5</u>        |                                                                 | <u>434,49</u> |       |                |
| Verre, appareil plein d'eau et plomb... |                     |                                                                 |               |       | <u>7823,70</u> |
|                                         |                     |                                                                 |               |       | 8183,07        |

L'augmentation de température, 2°,4.

Ce qui donne..... 490,9.

35. Pour l'acide  $\text{H}^2\text{S}$  :

| Avant le mélange.                             |              | Après.                  |               | Masse. |                |
|-----------------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------|--------|----------------|
| Chaux..                                       | 46,7         | $\text{CaS} + \text{H}$ | 86,57         | 0,302  | 26,08          |
| Acide...                                      | 57,0         | $\text{CaH} \dots$      | 26,05         | 0,2    | 5,21           |
| Eau....                                       | 307          |                         | 298,27        |        | 298,27         |
|                                               | <u>410,7</u> |                         | <u>410,69</u> |        |                |
| L'appareil plein d'eau, le verre et le plomb. |              |                         |               | 7823,7 |                |
|                                               |              |                         |               |        | <u>8153,26</u> |

L'augmentation de température 2°,77.

Ce qui donne..... 564,6

Cette expérience répétée produisit une augmentation de température de 2°,73.

Ce qui donne..... 556,4

36. Pour l'acide  $\text{H}^2\text{S}$  :

| Avant le mélange.     |              | Après.                    |               | Masse   |                |
|-----------------------|--------------|---------------------------|---------------|---------|----------------|
| Chaux..               | 42,5         | $\text{CaS} + \text{H}^2$ | 86,37         | 26,08   |                |
| Acide...              | 49,3         | $\text{CaH} \dots$        | 18,53         | 3,70    |                |
| Eau....               | 324,5        |                           | 311,39        | 311,39  |                |
|                       | <u>416,3</u> |                           | <u>416,29</u> |         |                |
| L'appareil, etc. .... |              |                           |               | 7823,70 |                |
|                       |              |                           |               |         | <u>8164,87</u> |

L'augmentation de la température 3°,6.

Ce qui donne..... 645

37. En ajoutant à ces nombres la chaleur dégagée par

l'eau, nous aurons :

|                        |       |       |              |
|------------------------|-------|-------|--------------|
| H S.....               | 645   | o     | 645          |
| H <sup>2</sup> S̄..... | 564,6 | 77,8  | 642,4        |
| H <sup>2</sup> S̄..... | 556,4 | 77,8  | 634,2        |
| H <sup>6</sup> S̄..... | 490,9 | 155,6 | 646,5        |
| H <sup>6</sup> S̄..... | 489,2 | 155,6 | <u>644,8</u> |
| Moyenne.....           |       |       | 642,6        |

La moyenne des résultats obtenus par le mélange direct et sans l'intervention du calorimètre est 628,9. Ce chiffre est nécessairement trop faible, la combinaison ne pouvant s'opérer aussi promptement que quand on mélange deux liquides, et l'élévation de température du liquide étant beaucoup plus considérable que dans le calorimètre; ces deux causes simultanées tendent à rendre le chiffre trop faible. En admettant la moyenne de ces dernières expériences 642,6, on peut se demander d'où vient ce chiffre si fort, tandis que les autres bases fournirent toutes un chiffre approchant de 600. Il peut y avoir à cela deux causes: 1° les deux atomes d'eau, combinés au sulfate, dégagent nécessairement de la chaleur, ou ce ne serait pas une combinaison chimique; en second lieu, on pourrait attribuer ce résultat à la solidification de l'acide sulfurique.

38. Pour m'éclairer là-dessus, je fis une expérience préalable qui indiqua que quand le plâtre lie, il y avait pour 1 d'acide sulfurique (S̄) 36,5 de chaleur dégagée.

Je fis une autre expérience par voie de mélange. Le verre employé pesait 174<sup>gr</sup>,5... 0,19 33,15

| Avant le mélange. |     | Après.               |     |             |
|-------------------|-----|----------------------|-----|-------------|
| CaS               | 100 | CaS + H <sup>2</sup> | 120 | 0,302 36,24 |
| Eau               | 400 |                      | 380 | 380,00      |
|                   |     |                      |     | 449,39      |

L'augmentation de température 4<sup>o</sup>,9.

Ce qui donne..... 37,7

Sans être tout-à-fait juste, ce chiffre doit approcher de la vérité; la principale cause d'erreur est que la combinaison du plâtre et de l'eau n'est pas instantanée, ce qui rend difficile de recueillir toute la chaleur dégagée.

En retranchant ce nombre quoique trop faible de la moyenne 642,5, nous avons 604,9 pour la chaleur dégagée par l'acide anhydre 1076,1.

Il semble résulter de cette expérience, que la solidification de l'acide sulfurique n'est pour rien dans le dégagement de chaleur.

39. Antérieurement à ces expériences j'avais essayé de mesurer la chaleur dégagée par la combinaison de la chaux avec l'eau. En voici les données :

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| Chaux anhydre.....                                       | 51   |
| Eau.....                                                 | 200  |
| L'appareil.....                                          | 7809 |
| L'augmentation de température 5 <sup>o</sup> ,1... 167,2 |      |

*Expériences avec l'acide muriatique.*

40. Un acide muriatique de la composition de H+HCl contiendrait 0,802 d'acide; il n'est pas connu. Un

acide contenant  $\dot{\text{H}}^6 + \text{HCl}$  contient 40,2 pour cent d'acide anhydre. C'est donc l'acide le plus concentré que l'on connaisse à l'état liquide; sa densité est de 1,2.

L'acide  $\dot{\text{H}}^{12}\text{HCl}$  contenant 25,2 pour cent d'acide anhydre, est d'une densité de 1,125. C'est celui dont je me servi.

Mêlé à de l'eau cet acide dégage encore de la chaleur, que j'essayai de déterminer par l'expérience suivante :

|                                               |       |                    |
|-----------------------------------------------|-------|--------------------|
| 41. Acide $\dot{\text{H}}^{12}\text{HCl}$ ... | 112,5 | parties            |
| Eau.....                                      | 700,0 |                    |
|                                               | 812,5 | 0,91 = 739,37      |
|                                               |       | Pour le verre.. 55 |

0,91 est la capacité du mélange.

L'augmentation de température fut de 2°, ce qui donne pour 1 atome 50,84.

Il est bien entendu que c'est toujours  $\ddot{\text{S}} = 1$  qui est pris pour l'unité, ce qui porte l'atome de  $\text{HCl}$  à 0,908

42. Pour l'ammoniaque :

|                                           |       |               |
|-------------------------------------------|-------|---------------|
| Acide $\dot{\text{H}}^{12}\text{HCl}$ ... | 112,5 |               |
| Eau.....                                  | 700,0 |               |
| Ammoniaque.....                           | 93,5  |               |
|                                           | 906,0 | 0,904 = 819   |
|                                           |       | Verre..... 55 |

L'augmentation de température 11°,4.

Ces chiffres donnent..... 318,8

Cette expérience, -répétée à quatorze jours de distance, donna exactement le même résultat... 318,8

43. Trois expériences faites avec les mêmes quantités de substances, mais en mêlant à la fois l'acide et l'ammoniaque à l'eau, indiquèrent une augmentation de température de 13,15, 13,05 et 13,4; ce qui donne les nombres .....

367,7

364,9

374,7

Moyenne.... 369,1

Ce qui représente  $318,8 + 50,84 = 369,64$ .

44. Pour la potasse caustique :

L'acide  $H^{12}HCl$  112,5

Eau..... 300

Potasse..... 486

898,5 0,688

Verre..... 55

Augmentation de température  $16^{\circ},8$ .

Ce qui donne..... 361,9

45. Pour la soude caustique :

Acide.... 112,5

Soude.... 251,5

Eau..... 500

864 0,82

Verre.... 55

Augmentation de température  $15^{\circ},4$ .

Ce qui donne..... 376,4

|     |                             |            |       |
|-----|-----------------------------|------------|-------|
| 46. | Acide . . . .               | 56,2       |       |
|     | Soude . . . .               | 117,8      |       |
|     | Eau . . . . .               | 700        |       |
|     |                             | <hr/>      |       |
|     |                             | 874,0      | 0,883 |
|     | Verre . . . .               | 55         |       |
|     | Augmentation de température | 7°,4 . . . | 360   |
|     |                             |            | <hr/> |
|     | Moyenne . . .               |            | 368,2 |

( *La continuation sous peu.* )



*Observations sur le Diluvium scandinave, faites pendant un voyage dans le nord de l'Europe;*

PAR M. DUROCHER,

Éleve ingénieur des Mines

—

(EXTRAIT.)

—

L'action du phénomène diluvien en Norwège, Suède et Finlande a laissé deux sortes de traces : les stries et sillons , ou cannelures creusées à la surface des rochers, et le dépôt arénacé où se trouvent les blocs erratiques. Jusqu'à présent cette dernière partie du phénomène a été la plus étudiée, l'importance en est évidente : quant à l'observation des stries , elle peut faire connaître suivant quelle direction s'est exercée la force du transport, quelle a été son allure, et en plusieurs cas , quel a été son degré de violence.

Dans le nord du Finmarck , au 70° degré de latitude

on voit sur le sommet de beaucoup de rochers de Grüns-  
tein et Thonschiefer, des sillons et stries dirigés du  
N.-N.-O. au S.-S.-E. (moyennement au N. 15° O.); en  
un endroit ils sont à la hauteur de 2500 pieds au-des-  
sus du niveau de la mer. Quand on s'avance à l'intérieur  
de la Laponie, vers le sud, on trouve encore, de distance  
en distance, des affleurements de rochers où les stries sont  
visiblement du N.-N.-O. au S.-S.-E. On les voit encore  
sur le haut du vaste plateau de la Laponie norvégienne. Là  
leur direction est à peu près du nord au sud. A la surface  
de ce plateau est un dépôt de détritns et de blocs, dont la  
formation paraît se rapporter à l'époque diluvienne.

Dans la partie méridionale de la Laponie, on ne voit  
que des traces imparfaites de polissage et de creusement,  
qui appartiennent probablement au diluvium, sans qu'on  
puisse les y attacher avec certitude.

La constitution géognostique de la Finlande consiste  
essentiellement en deux variétés de granite, l'une à  
gros grains, l'autre à grains fins : on peut considérer  
cette contrée comme un plateau granitique dont la sur-  
face inégale et bosselée offre une multitude de petits acci-  
dents. Entre ces différents monticules s'étend un dépôt  
arénacé dont la surface générale est horizontale et qui  
présente des indices de stratification; on y trouve des  
blocs erratiques. Sur toutes les roches de la Finlande il  
y a des sillons et stries tracés dans une même direc-  
tion, et dont l'observation offre cette règle générale  
que : plus les roches sont dures, ont le grain fin et résis-  
tent à l'influence destructive des agents atmosphériques,  
plus les sillons sont nets et régulièrement tracés. Quel-  
quefois il arrive que sur des distances de 15 à 20 lieues  
on ne trouve que des stries imparfaitement tracées et



souvent pas du tout, quoique cependant on reconnaisse qu'il y en a eu autrefois; leur disparition est due à plusieurs causes, telles que la décomposition des éléments de la roche à l'air, la congélation. L'auteur donne ici une description détaillée de la forme et disposition des stries et de leurs directions en Finlande; d'où il résulte qu'elles sont très distinctement visibles depuis la latitude  $64^{\circ} + 30'$  jusqu'à celle de  $60^{\circ}$  et depuis le  $20^{\circ}$  jusqu'au  $30^{\circ}$  degré de longitude. A l'exception de deux ou trois localités, leur direction se maintient dans des limites très étroites de  $15$  à  $20^{\circ}$ ; et en général, elle est comprise entre le N.  $20^{\circ}$  et le N.  $30^{\circ}$  O. (les angles étant comptés à partir du méridien magnétique).

L'auteur décrit ensuite les caractères que présentent le dépôt arénacé et les blocs erratiques en Russie, Pologne et Allemagne; on ne peut rapporter, dans cet extrait, que très peu de remarques. Le caractère principal de la disposition des blocs dans toutes ces contrées, c'est la réunion en groupes sur les collines; ils y forment des digues ou remparts, comme des demi-anneaux dont le côté convexe est exposé au nord; souvent aussi ils sont rassemblés sur les hauteurs par bandes dirigées généralement du N. au S. Dans la partie orientale de l'Europe, les blocs ont été portés jusqu'au  $39^{\circ}$  degré de longitude (à Kostroma) et jusqu'au  $56^{\circ}$  degré de latitude (entre Tower et Moscou). On ne trouve en Russie et en Lithuanie jusqu'au Niémen, que des blocs apportés de la Finlande et des bords du lac Onéga. Ils ont été limités par les chaînes de collines qui séparent les sources de la Düna de celles du Dnieper, et plus loin, vers l'ouest, les sources du Niémen et de la Narrew de celle du Pipet et des marais de Pinsk.

En Pologne, il y a deux formations sédimentaires postérieures aux terrains tertiaires, l'une argileuse, appelée *lehm*, contenant des coquilles d'eau douce et des ossements des grands animaux fossiles, l'éléphant, le rhinocéros, mastodonte; la formation diluvienne est supérieure, et l'on n'y trouve pas d'ossements; ainsi ces animaux ont péri dans l'intervalle, et probablement à l'occasion de la catastrophe diluvienne. En Pologne les blocs erratiques sont venus en général de Finlande, quelques-uns seulement ont été amenés de la Suède; leur limite part de Wlodawa sur le Bug, passe un peu au nord de Kielce et aboutit à Kozięglow un peu au sud de Czenstochau, entre le 51<sup>e</sup> et le 50<sup>e</sup> degré de latitude.

Au-delà de la Pologne, la limite a remonté vers le N.-O. en suivant le pied de ces montagnes qu'on peut considérer comme les dernières ramifications des Priesengebirge, Erz-gebirge, Harz-gebirge; elle passe à Hanovre, longe les montagnes du N. de la Westphalie, traverse les Pays-Bas, un peu au nord de la frontière de Belgique, passe à Breda et va se terminer à la mer. Ainsi elle forme un grand arc de cercle dont Stockholm est le centre.

Pour donner une idée de la grandeur de ce phénomène, il suffit de dire qu'on a mesuré des blocs de granite dont les dimensions correspondaient à un poids de 30000 livres, et qu'il y a eu des blocs transportés à 250 lieues de leur point de départ.

En Danemarck, le dépôt diluvien est d'une grande épaisseur; il se compose de couches de sable et d'argile qui renferment toutes des blocs erratiques et qui contiennent plus de 70 espèces de coquilles encore vivantes aujourd'hui dans la Baltique.

L'auteur rappelle ensuite les principaux faits décrits dans les savants Mémoires de M. Brongniart, de M. Lyell et de M. Sefstrom sur le diluvium de la Suède, et il fait la comparaison avec les faits correspondants en Finlande. Puis, toutes les circonstances du phénomène diluvien ayant été décrites sans y faire entrer aucune considération théorique, il arrive à développer les principales conséquences qui en résultent : il montre que les sillons et stries ont été produits par le frottement de cailloux et de graviers, qu'on ne peut les attribuer au glissement de blocs erratiques et encore moins à des glaces ou glaciers. L'ensemble des faits indique qu'il y a eu une inondation générale et très violente, et qu'elle s'est étendue sur toute la surface du nord de l'Europe, en allant du N. vers le S. On est aussi conduit à distinguer deux périodes dans le phénomène : la première très violente, c'est celle de la grande débâcle ; la deuxième a été beaucoup plus tranquille comparativement, et elle a duré pendant des espaces de temps séculaires ; c'est alors que les blocs erratiques ont été répandus sur le nord de l'Europe et se sont ensevelis dans les dépôts sédimentaires qui s'y formaient. Pour expliquer ce transport, quelques personnes ont, il y a déjà longtemps, admis l'intervention des glaces ; mais telle qu'on la supposait, ayant lieu par la rupture de glaciers ou par le passage de glaces sur le sol de la Scandinavie, elle ne pourrait expliquer les faits que très imparfaitement, et même il en est beaucoup qui la rendaient presque inadmissible. Il se passe aujourd'hui beaucoup de faits conduisant naturellement à une explication qui paraît s'accorder avec toutes les observations faites jusqu'à présent sur le phénomène diluvien : des glaces se forment pendant l'hiver sur une côte basse, où

il y a quelques mètres d'eau, emprisonnent les blocs qui s'y trouvent, et lors de la débâcle du printemps, elles sont susceptibles de les transporter ailleurs. Il est probable qu'il s'est fait autrefois un transport analogue, sur une échelle incomparablement plus grande, parce que la partie septentrionale de l'Europe, quoique soumise aux mêmes lois physiques de climats et de saisons qui règnent aujourd'hui, se trouvait dans un état un peu différent, résultant du cataclysme qui venait de s'y opérer. Toutes les circonstances relatives à la disposition des blocs en Allemagne et en Russie se déduisent comme conséquences naturelles de la supposition du transport par glaces, tandis qu'elles sont directement opposées à celles d'un transport opéré par le moyen de courants très violents.

Enfin, dans une conclusion générale, l'auteur explique comment il a pu arriver que les grands animaux fossiles aient disparu de la surface du globe à l'occasion de la catastrophe par laquelle a commencé la période des blocs erratiques.



*Note sur le minium ;*

PAR M. A. LEVOL.



Bien que le minium ait été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, l'opinion est encore partagée sur la manière dont on doit se représenter sa véritable constitution et même sur son analyse. Ayant eu occasion d'en examiner plusieurs échantillons sous le rapport de leur valeur commerciale, j'ai été à même de faire des observa-

tions qui m'ont engagé à entreprendre le travail dont je présente ici les résultats ; je ne le fais toutefois avec quelque confiance, après les travaux antérieurs, que parce qu'ils me paraissent prêter un nouvel appui à la manière de voir la plus généralement admise et suivant laquelle on regarde le minium, non comme un oxide distinct des deux oxides de plomb  $PbO$  et  $PbO^2$ , mais comme une combinaison de ces deux oxides dans une proportion constante et définie.

Le travail le plus important qui ait été fait sous le point de vue scientifique sur le minium, est celui de M. Dumas, duquel il résulte que ce produit des arts a toujours la composition suivante  $PbO^2 + 2PbO$ , lorsqu'on l'a convenablement purifié ou saturé d'oxygène. C'est aussi ce rapport que j'ai constamment trouvé en analysant des miniums obtenus dans des circonstances nouvelles et par deux procédés différents que je vais décrire.

Le premier consiste à calciner, dans un creuset d'argent ou de platine, un mélange de 100 parties de protoxide de plomb provenant de céruse calcinée, 25 de chlorate de potasse et 200 de salpêtre; ce dernier sel a pour but de donner au mélange une plus grande fluidité sans augmenter en pure perte la dose de chlorate.

En opérant de cette manière, l'action de l'oxygène sur l'oxide de plomb est tellement efficace, qu'il se trouve converti en oxide puce : on peut préparer ainsi cet oxide avec la plus grande facilité. Si l'on va plus loin, si l'on élève la température jusqu'au rouge obscur, le boursoufflement diminue, la matière s'épaissit et l'on voit se former le minium (1). Il suffit de faire bouillir sur le résidu

---

(1) On ne cesse d'élever la température que lorsqu'il commence à se décomposer dans quelques points, vers les bords, afin d'être sûr qu'il n'y

de l'eau chargée de potasse ou de soude caustique et de bien laver, pour obtenir le minium pur, avec la composition indiquée. Le produit est fort divisé et d'une belle couleur rouge légèrement orangée, comme celle des plus beaux miniums du commerce.

On peut aussi obtenir du minium par la voie humide, en portant à l'ébullition, pendant une ou deux heures, une solution d'un plombate alcalin sur du bioxide de plomb en poudre fine (1) ; la couleur du bioxide s'éclaircit peu à peu et l'on finit par obtenir une poudre d'un rouge d'ocre. Cette poudre n'est autre chose que du minium, souillé ordinairement d'une petite quantité de l'oxide puce qui n'a pas subi l'action du plombate ; on l'en débarrasse aisément en le faisant digérer à chaud avec une solution d'acide oxalique, qui détruit l'oxide puce sans attaquer la combinaison, et l'on enlève ensuite l'oxalate de plomb au moyen de la soude ou de la potasse caustique. Le produit ainsi obtenu a toujours une teinte rouge plus foncée que celle du minium préparé par la voie sèche, mais elle s'éclaircit beaucoup et s'en rapproche sensiblement lorsqu'on le broie à l'eau ; du reste, il a exactement la composition du premier minium et la différence dans la teinte paraît uniquement due à la tex-

---

reste point d'oxide puce. Si l'on se propose de préparer ce dernier oxide, il faut retirer le creuset lorsque la matière a acquis une teinte noire d'apparence homogène, ce qui arrive ordinairement, avec les proportions indiquées, lorsque toute la masse du mélange est en pleine fusion ; il est aisé de convertir ainsi en bioxide pur, au moins les neuf dixièmes du protoxide de plomb employé, en traitant le résidu par l'acide nitrique après l'avoir bien lavé. Le peroxide de plomb obtenu de cette manière est presque noir.

(1) On peut se servir de plombate pur, mais il est plus commode d'employer une liqueur obtenue en faisant dissoudre dans l'eau 5 ou 6 parties de nitrate de plomb cristallisé pour 1 partie de bioxide, à laquelle on ajoute assez de soude ou de potasse caustique pour redissoudre l'hydrate.

ture; il y a en effet quelque apparence de cristallisation dans le minium obtenu par la voie humide.

Mes analyses ont été faites en laissant en contact pendant vingt-quatre heures et agitant souvent les miniums, avec un excès d'acide nitrique à 15°B. seulement et sans élever la température, car autrement une portion du bioxide est décomposée et il s'en dissout même une petite quantité qui colore la liqueur en violet. Je n'avais plus après ce traitement, qu'à peser le bioxide formant le résidu, mais je ne tenais compte de son poids qu'après m'être assuré qu'il était complètement soluble dans le nitrate de protoxide de mercure, dont l'action est nulle sur le minium.

Les motifs qui me portent à admettre comme la plus vraisemblable la manière de voir d'après laquelle le minium est regardé comme une combinaison des deux oxides, sont les suivants :

En admettant que le minium soit un oxide particulier, intermédiaire à ces deux oxides, chose inexplicable alors, le protoxide de plomb étant calciné avec du chlorate de potasse, se peroxide facilement; mais on ne peut de cette manière, ainsi que je m'en suis assuré, convertir le minium en oxide puce.

L'acide oxalique fait à l'instant passer l'oxide puce à l'état de protoxide, mais n'altère point le minium; ce qui est, en même temps qu'un moyen de purification, un bon caractère du minium. De ce que cet acide, de même que le nitrate de mercure au minimum et l'acide sulfureux, ramène le bioxide de plomb à l'état de protoxide et n'a point d'action sur le minium, on peut encore, ce me semble, inférer non-seulement que le minium est une combinaison des deux oxides, mais que cette combinaison est même douée d'une stabilité remarquable.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1840.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. |                  |           | MIDI.           |                  |           | 3 HEURES DU SOIR. |                  |           | 9 HEURES DU SOIR. |                  |           | THERMOMÉT. |        | ÉTAT DU CIEL                  |  | VENTS          |  |
|--------|--------------------|------------------|-----------|-----------------|------------------|-----------|-------------------|------------------|-----------|-------------------|------------------|-----------|------------|--------|-------------------------------|--|----------------|--|
|        | Barom.<br>à 0°.    | Therm.<br>extér. | H<br>vgt. | Barom.<br>à 0°. | Therm.<br>extér. | H<br>vgt. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | H<br>vgt. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | H<br>vgt. | Maxim.     | Minim. | A MIDI.                       |  |                |  |
| 1      | 753,45             | +22,5            |           | 752,56          | +26,8            |           | 751,89            | +29,1            |           | 752,59            | +24,6            |           | +30,6      | -14,4  | Serein.                       |  | E.             |  |
| 2      | 751,98             | +24,0            |           | 750,80          | +27,9            |           | 749,36            | +28,4            |           | 748,28            | +18,8            |           | +30,6      | +16,8  | Nuageux.                      |  | S. S. E.       |  |
| 3      | 748,76             | +19,8            |           | 750,79          | +18,5            |           | 751,64            | +16,5            |           | 751,91            | +12,5            |           | +20,0      | +13,5  | Couv., pluie par mom.         |  | S. S. E.       |  |
| 4      | 756,20             | +16,7            |           | 755,78          | +19,0            |           | 755,30            | +19,9            |           | 755,60            | +15,5            |           | +20,2      | +9,2   | Très nuageux.                 |  | O. S. O.       |  |
| 5      | 756,42             | +14,6            |           | 757,11          | +17,8            |           | 757,96            | +18,0            |           | 759,25            | +15,0            |           | +19,1      | +17,0  | Couvert.                      |  | O. N. O.       |  |
| 6      | 762,25             | +16,0            |           | 762,50          | +18,6            |           | 762,14            | +18,0            |           | 762,14            | +15,6            |           | +20,9      | +12,3  | Très nuageux.                 |  | N. E.          |  |
| 7      | 761,60             | +17,4            |           | 760,76          | +21,6            |           | 759,77            | +19,6            |           | 759,60            | +17,0            |           | +22,6      | +11,6  | Quelques nuages.              |  | N. O.          |  |
| 8      | 760,14             | +17,6            |           | 760,31          | +20,2            |           | 759,85            | +19,6            |           | 761,21            | +14,7            |           | +20,9      | +15,0  | Très nuageux.                 |  | S. O.          |  |
| 9      | 761,26             | +18,7            |           | 760,84          | +20,4            |           | 759,80            | +22,1            |           | 759,53            | +17,8            |           | +22,4      | +12,7  | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 10     | 759,42             | +19,0            |           | 759,32          | +20,0            |           | 758,65            | +22,0            |           | 758,08            | +18,0            |           | +22,9      | +14,0  | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 11     | 756,95             | +16,6            |           | 756,96          | +16,9            |           | 756,05            | +18,4            |           | 756,89            | +15,6            |           | +19,4      | +13,1  | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 12     | 756,93             | +15,6            |           | 756,96          | +17,6            |           | 758,83            | +17,6            |           | 758,89            | +13,2            |           | +18,8      | +12,5  | Très nuageux.                 |  | O.             |  |
| 13     | 752,29             | +11,9            |           | 751,30          | +13,8            |           | 750,17            | +14,6            |           | 749,69            | +11,5            |           | +15,0      | +9,4   | Couvert.                      |  | N.             |  |
| 14     | 746,61             | +14,2            |           | 744,51          | +15,8            |           | 742,49            | +16,1            |           | 737,68            | +11,2            |           | +16,9      | +8,7   | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 15     | 738,19             | +11,5            |           | 740,60          | +18,6            |           | 741,96            | +13,8            |           | 741,11            | +11,5            |           | +15,3      | +10,0  | Éclaircies                    |  | O.             |  |
| 16     | 733,41             | +13,3            |           | 736,07          | +16,4            |           | 736,07            | +11,7            |           | 742,12            | +11,7            |           | +17,5      | +10,0  | Couvert.                      |  | S. O.          |  |
| 17     | 749,28             | +13,5            |           | 749,97          | +15,3            |           | 748,27            | +14,0            |           | 750,89            | +11,4            |           | +17,5      | +8,3   | Couvert.                      |  | S. O.          |  |
| 18     | 750,86             | +12,1            |           | 750,10          | +12,8            |           | 748,45            | +12,0            |           | 746,20            | +9,5             |           | +13,3      | +9,8   | Pluie.                        |  | N. N. E.       |  |
| 19     | 748,67             | +10,8            |           | 750,82          | +12,6            |           | 752,83            | +13,8            |           | 752,83            | +11,0            |           | +13,8      | +8,8   | Couvert.                      |  | N. O.          |  |
| 20     | 758,43             | +9,1             |           | 758,60          | +12,0            |           | 758,29            | +13,3            |           | 760,73            | +7,2             |           | +17,2      | +3,3   | Nuages et vapeurs.            |  | O. S. O.       |  |
| 21     | 761,38             | +0,8             |           | 758,60          | +15,9            |           | 759,62            | +15,4            |           | 758,51            | +9,8             |           | +18,3      | +7,2   | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 22     | 753,68             | +14,0            |           | 752,01          | +16,7            |           | 749,30            | +15,5            |           | 750,30            | +11,8            |           | +18,3      | +10,2  | Quelques nuages.              |  | O. S. O.       |  |
| 23     | 748,48             | +11,4            |           | 748,78          | +15,1            |           | 748,88            | +14,9            |           | 748,42            | +12,2            |           | +16,6      | +10,2  | Couvert.                      |  | O. S. O.       |  |
| 24     | 747,43             | +10,7            |           | 748,33          | +14,6            |           | 748,57            | +16,2            |           | 749,77            | +10,7            |           | +14,6      | +8,7   | Éclaircies.                   |  | S. O.          |  |
| 25     | 751,63             | +12,1            |           | 762,80          | +12,2            |           | 753,59            | +13,4            |           | 767,40            | +10,3            |           | +13,5      | +9,4   | Pluie.                        |  | S. O.          |  |
| 26     | 760,75             | +13,2            |           | 760,50          | +16,8            |           | 759,23            | +15,8            |           | 758,33            | +13,5            |           | +17,0      | +10,0  | Voilé.                        |  | S. O.          |  |
| 27     | 758,84             | +16,4            |           | 758,82          | +17,5            |           | 758,40            | +19,3            |           | 758,19            | +14,0            |           | +19,2      | +12,3  | Nuageux.                      |  | S. O.          |  |
| 28     | 756,10             | +17,1            |           | 755,17          | +20,6            |           | 754,23            | +19,6            |           | 753,22            | +17,4            |           | +20,9      | +13,0  | Éclaircies.                   |  | S. O.          |  |
| 29     | 749,90             | +15,3            |           | 750,33          | +14,0            |           | 750,78            | +15,6            |           | 754,28            | +10,9            |           | +17,0      | +14,9  | Couvert.                      |  | S. O.          |  |
| 30     | 758,19             | +11,6            |           | 758,56          | +13,8            |           | 758,66            | +13,2            |           | 759,51            | +9,1             |           | +15,0      | +7,5   | Nuageux.                      |  | O.             |  |
| 1      | 757,15             | +18,6            |           | 757,08          | +20,6            |           | 756,63            | +21,7            |           | 756,92            | +16,9            |           | +23,0      | +13,6  | Moy. du 1 <sup>er</sup> au 10 |  | Pluie en cent. |  |
| 2      | 748,36             | +12,9            |           | 749,54          | +14,4            |           | 749,20            | +14,5            |           | 749,72            | +11,4            |           | +16,1      | +9,7   | Moy. du 11 au 20              |  | Cour.          |  |
| 3      | 753,64             | +13,3            |           | 754,59          | +15,7            |           | 754,20            | +18,9            |           | 754,78            | +12,0            |           | +10,7      | +9,6   | Moy. du 21 au 30              |  | Terr. 11,409   |  |
|        | 763,38             | +13,9            |           | 763,73          | +16,9            |           | 763,34            | +17,4            |           | 763,81            | +10,1            |           | +18,7      | +11,0  | Moyennes du mois.             |  | + 14,85        |  |



---

---

*Quelques recherches sur la chaleur spécifique ;*

PAR MM. les professeurs DE LA RIVE et MARCET.

(Mémoire lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève,  
le 17 juin 1835.) (1)

---

(Tiré de la Bibliothèque universelle de Genève. (Août 1840.)

---

Nous avons entretenu à diverses reprises la Société de quelques recherches sur la chaleur spécifique des gaz. Les résultats auxquels nous étions parvenus ont été dès-lors contestés, du moins en quelques points, par divers physiciens, et notamment par M. Dulong. Ce savant, dans un Mémoire important, a reconnu, par une méthode éminemment ingénieuse, mais en même temps très indirecte, que les gaz simples ont effectivement, comme nous l'avions démontré, la même chaleur spécifique, mais

---

(1) Nous ne comptons point encore publier les recherches qu'on va lire : nous voulions attendre de les avoir complétées et d'avoir pu répéter, avec des appareils plus parfaits, les expériences que nous avons déjà faites il y a plusieurs années. Malheureusement notre travail a été retardé par les délais qu'a éprouvés la construction de nos appareils, appareils délicats et compliqués, surtout pour les gaz et les vapeurs. Mais l'annonce du Mémoire de M. Regnault sur le même sujet nous a déterminés à ne pas retarder plus longtemps la publication de la partie de notre travail qui est déjà terminée depuis plus de cinq ans, et que nous donnons exactement telle que nous l'avons communiquée à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, en juin 1835. Nous y avons seulement ajouté en note, à la fin, quelques expériences que nous venons de faire sur la chaleur spécifique du charbon et du diamant.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, T. LXXV. (Octobre 1840.)

8

qu'il n'en est pas ainsi de tous les gaz composés. De nouvelles expériences, que nous avons faites d'après un principe complètement différent de celui qui nous avait servi de base dans nos premières recherches, nous ont prouvé en effet que parmi les gaz composés, il en était quelques-uns, tels que le gaz oléfiant et l'acide carbonique, qui n'ont pas, à volume égal, la même chaleur spécifique que les gaz simples. Nous avons en même temps constaté, par notre nouveau procédé, l'égalité de chaleur spécifique à volume égal des gaz simples, ainsi que de quelques-uns des gaz composés qui résultent de la combinaison de gaz simples sans changement de volume (1).

Nous étions occupés à rechercher la loi qui régit la chaleur spécifique des autres gaz composés, et la relation qui existe entre cette chaleur spécifique et celle des gaz simples, quand nous aperçûmes bientôt que pour arriver à quelque résultat général il fallait reprendre le sujet de plus haut, et ne pas nous borner à l'étude des substances gazeuses. Leur nombre est si peu considérable qu'il est difficile d'arriver à des lois bien générales en se bornant à les considérer seules. Il y a, d'ailleurs, une grande importance à les comparer sous le rapport qui nous occupe aux substances solides et liquides, afin de pouvoir faire dans les phénomènes calorifiques la part de l'état physique (solide, liquide ou fluide élastique) dans lequel se trouve la substance.

Il nous semblait d'abord que nous trouverions, dans les travaux antérieurs, des déterminations en nombre suffisant de la chaleur spécifique des corps solides et li-

---

(1) Voyez la fin du Mémoire (note A) la description de l'appareil et le tableau des résultats.

guides. Mais l'examen attentif que nous avons fait de ces résultats nous a prouvé que, à quelques exceptions près, ils méritaient peu de confiance. La diversité des méthodes qui ont servi à les obtenir, l'imperfection des instruments et particulièrement des thermomètres employés dans ces déterminations, sont des motifs qui expliquent le peu d'accord qui règne entre elles, et par conséquent l'impossibilité d'en faire usage pour établir des lois. Il n'y a guère que le tableau de la chaleur spécifique de 13 à 16 substances simples, dressé par MM. Dulong et Petit, auquel on puisse ajouter une pleine confiance. C'est ce tableau qui a permis aux physiciens que nous venons de nommer d'établir la loi remarquable que tous les atomes chimiques des corps simples ont la même chaleur spécifique.

Toutefois, depuis MM. Dulong et Petit, divers physiciens se sont aussi occupés du même genre de détermination, et de la recherche de la loi qui régit la chaleur spécifique des corps composés. M. Avogadro, en particulier, a publié des Mémoires intéressants sur ce sujet; mais les lois qu'il établit nous ont paru trop compliquées, et les déterminations sur lesquelles elles reposent trop incertaines encore et trop peu nombreuses, pour que l'on puisse les adopter sans de nouvelles recherches.

Nous avons donc entrepris de chercher à déterminer, aussi exactement que nous le pouvions, la chaleur spécifique de ceux des corps solides soit simples, soit composés d'éléments solides, dont MM. Dulong et Petit ne se sont point occupés; nous comptons passer ensuite aux corps liquides simples, puis aux composés liquides et solides formés d'éléments dont l'un au moins est liquide, et enfin revenir aux gaz et aux composés gazeux, ainsi qu'à ceux dans lesquels il entre un élément gazeux au moins.

Ce n'est encore que le résultat d'un petit nombre de recherches que nous communiquons à la Société; mais comme ces recherches nous paraissent confirmer la loi importante de Dulong et Petit, et jeter déjà quelque jour de plus sur le sujet des chaleurs spécifiques, elles nous ont paru pouvoir être l'objet d'une communication.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés après divers essais, est celle qui a si bien réussi entre les mains de MM. Dulong et Petit, savoir : la méthode du refroidissement. Seulement nous avons, dans l'application de la méthode, modifié en quelques points le procédé de ces deux savants. L'appareil dont nous avons fait usage est facile à comprendre, il suffit pour cela de le voir; nous nous abstenons donc de le décrire ici pour ne pas allonger inutilement (1).

Voici, en quelques mots, le résultat de nos premières expériences. Quatre corps simples, dont la chaleur spécifique n'avait jamais été déterminée, nous ont donné des résultats qui s'accordent assez bien avec la loi de MM. Dulong et Petit; ce sont le *cadmium*, le *sélénium*, le *molybdène* et le *tungstène*. Ils ont été préparés avec beaucoup de soin, et nous les croyons parfaitement purs; les deux derniers ont été obtenus, par M. Melly, de la réduction de leur oxide par l'hydrogène. Cette circonstance est importante, car la présence d'une petite quantité de carbone peut singulièrement altérer les résultats. Ainsi, pour en donner une preuve, nous avons obtenu pour la chaleur spécifique du *cobalt* 0,1172, tandis que MM. Dulong et Petit avaient trouvé 0,1498; et ils n'avaient pu

---

(1) Voyez à la fin du Mémoire (note B) la description de l'appareil et le tableau des résultats.

faire rentrer le cobalt dans leur loi générale qu'en adoptant pour poids de son atome un nombre beaucoup trop faible, savoir 246, nombre qui ne s'accorde point avec les analyses chimiques. Le nombre adopté par tous les chimistes est 369, qui va bien avec le résultat que nous avons obtenu en employant du cobalt réduit par l'hydrogène, au lieu de soumettre à l'expérience du cobalt réduit par le charbon, comme l'avaient fait MM. Dulong et Petit.

Le charbon ayant une chaleur spécifique beaucoup plus grande que les métaux, il suffit que dans l'acte de leur réduction il en reste quelque petite quantité, pour que leur chaleur spécifique en soit singulièrement altérée.

Quant à la chaleur spécifique du carbone lui-même, nous l'avons trouvée égale à 0,165, nombre qui ne coïncide nullement avec son poids atomique; car pour que cette coïncidence eût lieu, il faudrait qu'il eût une chaleur spécifique trois fois plus considérable. Ne serait-il point possible que cette différence tînt à l'ignorance où l'on est sur le véritable poids atomique du carbone; à cause de l'impossibilité où l'on se trouve de le réduire en vapeur? Quoi qu'il en soit, cette substance est si difficile à obtenir parfaitement pure, que l'on peut craindre toujours quelques erreurs dans les résultats: mais ces erreurs ne peuvent être qu'en plus, car c'est de l'hydrogène surtout qui pourrait rester mélangé avec le charbon, et il augmenterait sa chaleur spécifique. Le carbone que nous avons soumis à l'expérience avait été tiré du sucre par la calcination. M. Avogadro avait trouvé pour le carbone 0,24, nombre notablement supérieur à celui que l'expérience nous a fourni.

Parmi les substances composées solides dont nous avons

déjà déterminé les chaleurs spécifiques, nous citerons les suivantes : ce sont les sulfures de *fer*, d'*antimoine*, de *molybdène* et de *mercure*; toutes ont donné une chaleur spécifique supérieure à la chaleur spécifique moyenne de leurs éléments. Nous ne nous hasarderons pas encore à chercher la loi qui lie leur constitution atomique à leur chaleur spécifique; nous attendrons d'avoir réuni un plus grand nombre de résultats, et surtout d'avoir achevé la détermination des chaleurs spécifiques des composés liquides, dont quelques-uns nous ont déjà paru être soumis à la même loi : nous citerons en particulier l'*acide sulfurique*, dont la chaleur spécifique a été trouvée égale à 0,349 (1).

Nous ne terminerons pas, cependant, sans faire remarquer un fait assez curieux, savoir la chaleur spécifique différente de l'acide arsénieux *blanc* et du même acide *vitré*. On sait que ces deux composés présentent un cas remarquable d'isomérisie, et ne diffèrent que par leurs propriétés physiques, telles que la transparence, la dureté, etc.; le premier a pour chaleur spécifique 0,1309, le second 0,1320. Cette différence est assez grande pour ne pouvoir être attribuée à une simple erreur d'expérience; elle prouverait donc qu'il ne faut pas se borner à ne considérer dans les corps composés, sous le rapport de leur chaleur spécifique, que leurs propriétés chimiques, mais qu'il faut aussi avoir égard à leurs propriétés physiques.

En résumé, il résulte de cette première partie de notre travail :

---

1) Voyez à la fin de ce Mémoire (note C) le tableau des résultats obtenus pour les substances liquides.

1°. Que les corps simples dont la chaleur spécifique n'avait pas été déterminée ou l'avait été mal, paraissent rentrer dans la loi trouvée par MM. Dulong et Petit, savoir que des quantités chimiquement équivalentes des substances simples ont la même chaleur spécifique ;

2°. Que le carbone seul a une chaleur spécifique très inférieure à celle qu'il devrait avoir, d'après son poids atomique tel qu'il est actuellement admis ;

3°. Que les gaz simples, ainsi que quelques gaz composés, ont la même chaleur spécifique à volume égal, mais que, dans le nombre des gaz composés, il en est qui ont une chaleur spécifique différente ;

4°. Que la loi qui régit la chaleur spécifique des corps composés, soit gazeux, soit liquides, soit solides, est encore à trouver. C'est à cette recherche que vont tendre nos efforts.

NOTE A. — *Chaleur spécifique des gaz.*

Voici la description de l'appareil et les détails du procédé dont nous avons fait usage pour déterminer la chaleur spécifique des gaz.

Un vase cylindrique de cuivre très mince, de 37 millim. de hauteur et de 33 de largeur, est traversé par un petit serpentín également en cuivre, de façon que les deux extrémités du serpentín dépassent de quelques millimètres la surface du disque supérieur du vase cylindrique. Ce vase pèse, vide, 28<sup>gr</sup>,637, et plein d'eau il pèse 55,730, de sorte que l'eau qu'il renferme pèse 27<sup>gr</sup>,093 ou occupe un volume d'environ 27 cent. cubes. On place ce vase cylindrique rempli d'eau ou d'un autre liquide au centre d'une grosse sphère en cuivre, noircie intérieure-

ment, de 22 cent. de diamètre, et dans laquelle on fait le vide avec beaucoup de soin. Un thermomètre très sensible est placé dans le milieu du vase de cuivre, et indique à chaque instant la température du liquide dont ce vase est rempli. La tige de ce thermomètre est assez longue pour sortir de la sphère de cuivre à travers la partie supérieure de cette sphère, de manière qu'on puisse facilement observer la température. Les deux extrémités du serpentín peuvent aussi communiquer avec l'extérieur au moyen de deux tubes en verre qui leur sont ajustés, et qui traversent également, comme la tige du thermomètre, la partie supérieure de la sphère. Cette partie supérieure est un disque qui forme une espèce de couvercle qu'on peut facilement enlever et remettre ; il supporte le vase de cuivre rempli de liquide, au moyen de la tige du thermomètre et des deux tubes de verre qui communiquent chacun avec l'une des extrémités du serpentín. Il est important que toutes les pièces de l'appareil soient parfaitement bien ajustées, afin qu'on puisse faire un vide aussi parfait que possible dans l'intérieur de la sphère, et que, lorsque ce vide est fait, le liquide qui est renfermé dans le vase de cuivre ne puisse pas suinter.

Voici maintenant comment nous avons opéré. Nous avons mis dans le vase de cuivre, au lieu d'eau, de l'essence de térébenthine liquide, dont la chaleur spécifique est environ moitié moindre que celle de l'eau, afin de rendre les différences de vitesse de refroidissement plus sensibles. Puis après avoir chauffé le vase de cuivre rempli de liquide, nous l'avons placé dans le milieu de la sphère, et après avoir fait le vide dans cette sphère, nous l'avons plongée dans un bain d'eau. L'eau de ce bain était exactement à la température ambiante. Nous avons ob-



servé la vitesse de refroidissement indiquée par le thermomètre. Après cette observation, nous avons renouvelé l'expérience; mais nous avons fait passer pendant la durée du refroidissement, à travers le serpentín, un courant d'air ordinaire qui était exactement à la température ambiante en arrivant à l'entrée du serpentín. Nous mesurions avec soin avant et après le passage, au moyen de deux gazomètres, la quantité d'air qui avait passé pendant la durée du refroidissement; la vitesse du refroidissement était alors bien plus rapide que dans le premier cas, où aucun courant d'air ne traversait le serpentín. En effet, dans ce cas, le refroidissement n'avait lieu que par rayonnement, tandis que dans le second, une bonne partie de la chaleur du liquide était en outre emportée par le gaz qui le traversait en parcourant les replis du serpentín. Puis, enfin, on faisait une troisième expérience en faisant passer à travers le serpentín, pendant la durée du refroidissement, un courant d'un autre gaz dont on voulait connaître la chaleur spécifique par rapport à l'air. On mesurait également avec soin la quantité de ce gaz qui avait passé pendant la durée du refroidissement. On avait soin d'ouvrir le robinet qui faisait arriver le gazomètre au serpentín, de façon, autant que possible, que la quantité de chaque gaz qui passait pendant le même temps fût la même; lorsqu'il y avait quelque légère différence, on en tenait compte, ce qui était facile.

L'air et les gaz n'arrivaient au serpentín qu'après avoir traversé un long tube rempli de chlorure de calcium afin qu'ils fussent bien desséchés.

Les expériences se faisaient dans une vaste salle dont la température ne variait pas sensiblement. On avait eu soin d'y placer la veille l'eau et les gaz et tous les appareils,

afin qu'ils en prissent bien la température. Il n'y avait donc que le liquide contenu dans le vase de cuivre, et dont on observait la vitesse de refroidissement, qui eût une température différente de celle de la salle où l'on opérait. Cette circonstance présentait le grand avantage qu'on était parfaitement certain de connaître la véritable température de l'air ou du gaz au moment où il pénétrait dans le serpentín, car pour y arriver il cheminait d'abord dans un tube placé dans l'air de la salle, puis dans l'eau qui environnait la sphère de cuivre et qui était exactement à la même température que la salle. Lorsqu'on donne au gaz une température différente de la température ambiante, on sait quelles difficultés on éprouve à déterminer cette température et quelles erreurs en résultent. C'est une des circonstances qui ont le plus nui à l'exactitude des recherches qu'on a faites jusqu'ici sur la chaleur spécifique des gaz, et nous avons cherché à nous en mettre à l'abri par le moyen que nous avons employé : nous pensons y avoir réussi.

Les expériences une fois faites, il reste à déduire la chaleur spécifique d'un gaz rapportée à l'air, de la différence observée entre la vitesse de refroidissement quand c'est le gaz qui circule et cette même vitesse quand c'est l'air qui passe. Pour obtenir ce résultat numérique, nous avons employé une méthode de calcul qui nous a été indiquée par M. Dulong en réponse à une lettre que l'un de nous lui écrivait au commencement de l'année 1832, pour lui demander son avis sur le procédé que nous venons de décrire, et lui communiquer les résultats que ce procédé nous avait déjà fournis.

Nous rapporterons textuellement la lettre de M. Dulong à M. le professeur de la Rive, en date du 12 avril 1832.

... « J'aborde tout de suite la question que vous m'avez posée sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.

» J'avais pris, dans mon Mémoire, l'engagement de déterminer directement les chaleurs spécifiques, à pression constante, de quelques-uns des gaz sur lesquels on ne possède encore aucune observation. J'aurais tenu ma parole, et ce travail serait fini, sans la révolution de juillet et les dérangements qui en ont été pour moi la conséquence. Le moyen auquel je m'étais arrêté revient, à fort peu près, au même que celui dont vous me parlez. L'appareil est monté dans mon ancien laboratoire; et si j'eusse pu trouver huit jours consécutifs disponibles, tout serait terminé. Mais puisque vous m'annoncez que vous êtes dans l'intention de traiter le même sujet, je ne ferai les observations que pour ma propre satisfaction, et je n'en publierai point les résultats. Je crois donc que le procédé dont vous me parlez peut conduire à des résultats dignes de confiance. Mais il y a quelques précautions importantes à prendre : 1° Le vide doit être fait très exactement, au même degré, dans toutes les expériences destinées à être comparées entre elles; la moindre négligence à cet égard pourrait entraîner des erreurs assez grandes, parce que le pouvoir refroidissant de l'air raréfié est encore une fraction considérable du pouvoir émissif d'une surface métallique. 2° Le gaz doit entrer par le haut du serpentín, et sortir par le bas. Cette condition est très importante, si le liquide est en repos dans le calorimètre. Dans mon appareil, il existe une plaque métallique horizontale qui peut recevoir un mouvement de va-et-vient vertical par le moyen d'une tige qui se prolonge jusqu'au dehors. Toutes les parties de l'instrument sont ainsi portées à une température uniforme, et la position du thermomètre n'a plus aucune influence

sur ses indications. 3° Mon calorimètre possède aussi des dimensions un peu plus fortes que le vôtre, afin d'éviter les variations trop brusques de température, condition plus rigoureusement obligatoire si l'on n'agitait pas le liquide. 4° Je préfère l'eau à l'essence de térébenthine, bien que sa capacité soit à peu près double, parce qu'elle est moins visqueuse. 5° Il est encore nécessaire que la vitesse d'écoulement soit bien constante. Pour réaliser plus facilement cette condition, le gaz doit se rendre dans l'air sous la pression constante de l'atmosphère. 6° Enfin l'excès de température initial me paraît trop grand. Une grande différence de température n'est avantageuse que pour diminuer l'erreur des appréciations. Mais on peut toujours suppléer à la diminution de la quantité à mesurer, par la plus grande sensibilité des thermomètres.

» Voici la méthode de calcul que je comptais employer; je la crois suffisamment approchée lorsque la différence des température n'excède pas 10°. J'admets que le refroidissement suit dans ce cas la loi de Newton, soit pour le rayonnement seul, soit pour le rayonnement et le contact d'un gaz. Soient  $T$  l'excès variable de température du calorimètre sur l'enceinte, correspondant au temps  $t$  écoulé depuis l'origine du refroidissement;  $a$  l'excès de température quand  $t = 0$ ;  $T'$  l'excès de température après un temps  $\theta'$ . Le progrès du refroidissement de l'instrument peut être représenté par  $T = am^t$ : la constante  $m$  devant être déterminée dans chaque cas particulier. L'expression générale de la vitesse du refroidissement (par rayonnement seul) serait donc

$$v' = \frac{dT}{dt} = - TL, m.$$

Si on veut l'obtenir pour la température  $a$ , il suffit de mettre  $a$  à la place de  $T$  dans la formule. La constante  $L.m$  se détermine en posant

$$T' = am^{\theta'}, \quad L.T' = L.a + \theta L.m;$$

d'où

$$L.m = \frac{L.a - L.T'}{\theta'} = \frac{L.\frac{a}{T'}}{\theta'};$$

et en substituant, on a

$$\nu' = \frac{aL.\frac{a}{T'}}{\theta'}.$$

Dans le cas où le gaz passe à travers l'instrument la vitesse de refroidissement totale

$$\nu'' = \frac{aL.\frac{a}{T''}}{\theta''} :$$

$T''$  étant la température observée après un temps  $\theta''$  (il est entendu que  $L.$  désigne partout un logarithme hyperbolique). La vitesse de refroidissement due au gaz seul est égale à  $\nu = \nu'' - \nu'$ . On déduit facilement de là le rapport des chaleurs spécifiques de deux gaz à volume égal. Si  $\nu$  est la vitesse relative à l'air, et  $V$  celle d'un autre gaz, les chaleurs spécifiques correspondantes  $c$  et  $C$ , les volumes écoulés pendant le même temps  $w$  et  $W$ , on a

$$\frac{C}{c} = \frac{Vw}{\nu W}.$$

Pour avoir la chaleur spécifique rapportée à l'eau à poids égal, cela ne serait pas plus difficile. L'expérience revient à la méthode des mélanges,  $\nu''m$  est la quantité de chaleur qui serait perdue par l'instrument dont la masse est  $m$  (en

supposant la chaleur spécifique = 1) pour échauffer le gaz, si le refroidissement se faisait uniformément.  $Tm'c'$  est la quantité de chaleur qui serait acquise par le gaz dont la masse écoulee pendant l'unité de temps est  $m'$  et la chaleur spécifique  $c'$  rapportée à l'eau,  $T$  étant l'élévation de température du gaz en traversant l'instrument au moment pour lequel on a pris la vitesse  $v''$ . On a donc

$$v''m = Tm'c';$$

d'où l'on tire la valeur de  $c'$ ; il faut avoir soin de faire passer le gaz avant que l'instrument ait atteint la température pour laquelle on a calculé la vitesse de refroidissement par le rayonnement seul. »

Pour appliquer à nos expériences la méthode de calcul qui nous a été indiquée par M. Dulong, nous appellerons  $\theta'$  le temps écoulé quand le refroidissement avait lieu sans passage de gaz,  $\theta''$  le temps écoulé quand ce même refroidissement avait lieu pendant qu'un courant d'air atmosphérique traversait le serpentín,  $\theta'''$  le temps écoulé quand ce même refroidissement avait lieu pendant qu'un courant d'un gaz autre que l'air atmosphérique circulait dans le serpentín. Nous appellerons  $v$  le volume d'air qui a passé pendant le temps  $\theta''$ ,  $W'$  le volume observé du gaz qui a passé pendant le temps  $\theta'''$ , et  $W$  le volume du même gaz qui aurait passé pendant le temps  $\theta''$ . On a évidemment

$$W = W' \frac{\theta''}{\theta'''},$$

puisque la vitesse d'écoulement est uniforme. Toutes les quantités qui précèdent sont donc données par l'expérience.

Maintenant en appelant  $v'$  la vitesse de refroidissement

sans passage de gaz,  $\nu''$  la vitesse de refroidissement quand l'air atmosphérique passe,  $\nu'''$  la vitesse de refroidissement quand un autre gaz passe, on a

$$\nu' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'},$$

$$\nu'' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta''},$$

$$\nu''' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'''}$$

$T'$  est le nombre de degrés toujours constant dont le liquide s'est refroidi pendant le temps  $\theta'$  quand il ne passe aucun gaz, pendant le temps  $\theta''$  quand il passe un volume  $w$  d'air atmosphérique, pendant le temps  $\theta'''$  quand il passe un volume  $W'$  d'un certain gaz.

Mais la vitesse de refroidissement, due à l'air ou au gaz seul, est égale à la différence entre la vitesse de refroidissement observée quand l'air ou le gaz passe et celle qui a lieu quand il ne passe ni air, ni gaz, et qui est due au seul rayonnement. Ainsi appelant  $\nu$  la vitesse de refroidissement due à l'air seul dont le volume est  $w$ , et qui circule pendant un temps  $\theta''$ , et  $V$  la vitesse de refroidissement due au gaz seul dont le volume est  $W'$  et qui circule pendant un temps  $\theta'''$ , on a

$$\nu = \nu'' - \nu' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta''} - \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'},$$

$$V = \nu''' - \nu' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'''} - \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'}$$

Mais la formule indiquée par M. Dulong donnera

$$\frac{C}{c} = \frac{V}{\nu} \frac{\omega}{W}$$

mettant à la place de  $V$  et  $\nu$  leurs valeurs et se rappelant que  $W = W' \frac{\theta''}{\theta''}$ , on a, après avoir opéré les réductions :

$$\frac{C}{c} = \left( \frac{\theta' - \theta'''}{\theta' - \theta''} \right) \frac{\omega}{W'}$$

formule qui donne immédiatement la chaleur spécifique du gaz rapportée à celle de l'air prise comme unité.

Il faut remarquer que ce qui simplifie cette formule, c'est que la quantité de refroidissement, ou le nombre de degrés dont le liquide se refroidit, est toujours la même, ce qui permet de faire disparaître le facteur commun à tous les termes  $L \cdot \frac{a}{T'}$ . Il n'y a que les temps  $\theta'$ ,  $\theta''$  et  $\theta'''$ , ainsi que les volumes  $\omega$  et  $W'$  qui changent d'une expérience à l'autre : on n'a plus qu'à déterminer leurs valeurs dans chaque cas, et à les introduire dans la formule.

Pour montrer l'application de la formule et en même temps l'exactitude du procédé, nous choisirons deux exemples, celui du gaz *oléifiant* et celui du gaz *acide carbonique*. Dans les nombreuses expériences que nous avons faites sur chacun de ces deux gaz, nous avons opéré à une température ambiante qui a été tantôt de  $11^{\circ}$ , tantôt de  $11^{\circ},5$ . La vitesse du refroidissement a été observée par une variation de température tantôt de  $6^{\circ}$ , tantôt de  $7^{\circ},5$ . Les degrés de température sont tous des degrés centigrades.

Rappelons que dans la formule

$$\frac{C}{c} = \left( \frac{\theta' - \theta'''}{\theta' - \theta''} \right) \frac{\omega}{W'}$$



$\frac{C}{c}$  est la chaleur spécifique du gaz rapportée à l'air,  $\theta'$  la durée du refroidissement sans passage d'air ou de gaz,  $\theta''$  cette durée du refroidissement quand l'air passe,  $\theta'''$  cette durée quand le gaz passe,  $w$  le volume de l'air qui passe dans le temps  $\theta''$ ,  $W'$  le volume du gaz qui passe dans le temps  $\theta'''$ ;  $\theta'$ ,  $\theta''$  et  $\theta'''$  sont exprimés en secondes,  $w$  et  $W'$  en centimètres cubes.

*Gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné.*

Température ambiante = 11° cent.

1<sup>re</sup> SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 25° à 19°;  $T' = 6°$ ;  $\theta' = 1240''$ ;  $\theta'' = 860''$ ;  $w = 13675^{c.c.}$ , 879.

| VALEURS DE  |                    |               |
|-------------|--------------------|---------------|
| $\theta'''$ | $W'$               | $\frac{C}{c}$ |
|             | Centimètres cubes. |               |
| 624''       | 11487,307          | 1,4958        |
| 594''       | 11603,240          | 1,5576        |
| 632'        | 11038,318          | 1,5376        |
|             | Moyenne.....       | 1,5303        |

2<sup>me</sup> SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 26°,5 à 19°;  $T' = 7°,5$ ;  $\theta' = 1440''$ ;  $\theta'' = 860''$ ;  $w = 15^{c.c.}$ , 731.

| VALEURS DE  |                    |               |
|-------------|--------------------|---------------|
| $\theta'''$ | $W'$               | $\frac{C}{c}$ |
|             | Centimètres cubes. |               |
| 724''       | 12626,984          | 1,5363        |
| 675''       | 13191,906          | 1,5708        |
| 714''       | 13189,449          | 1,4875        |
|             | Moyenne.....       | 1,5315        |

Moyenne générale des deux séries d'expér. = 1,5309.

Ainsi la chaleur spécifique à pression constante du gaz oléfiant, celle de l'air étant prise pour unité, serait 1,5309. Dulong trouve par sa méthode 1,531; notre résultat est donc parfaitement d'accord avec le sien. De la Roche et Bérard avaient trouvé 1,553, nombre plus fort que celui de Dulong et que le nôtre.

*Gaz acide carbonique.*

Température ambiante = 11°,5 cent.

Refroidissement de 25° à 19°;  $T' = 6°$ ;  $\theta' = 1310''$ ;  $\theta'' = 760''$ ;  $w = 13595^{c.c.}, 322$ .

| VALEURS DE |                    |               |
|------------|--------------------|---------------|
| $\theta''$ | $W'$               | $\frac{C}{c}$ |
|            | Centimètres cubes. |               |
| 693''      | 12281,638          | 1,245         |
| 712''      | 12340,021          | 1,199         |
|            | Moyenne . . . . .  | 1,222         |

La chaleur spécifique à pression constante du gaz acide carbonique serait donc 1,222, celle de l'air étant prise pour unité; M. Dulong ne trouve que 1,175, et de la Roche et Bérard trouvent 1,258. Notre résultat serait donc exactement la moyenne des deux autres. Toutefois nous serions tentés de croire que notre nombre est plutôt trop fort. En effet, nous nous sommes aperçus que, malgré toutes les précautions que nous avons prises, une petite quantité de gaz acide carbonique était absorbée par l'eau des gazomètres. Il en résulte que  $W'$  est trop petit et par conséquent  $\frac{C}{c}$  trop fort. Nous avons dès-lors fait construire un appareil avec lequel cet inconvénient dis-

paraîtra; mais nous ne l'avons pas encore mis en expérience.

En opérant de la même manière sur l'azote, l'oxygène et l'hydrogène, nous sommes arrivés à reconnaître que leur chaleur spécifique, sous le même volume et à pression constante, est la même et qu'elle est égale à celle de l'air. Nous nous bornerons à rapporter une expérience; elle est relative à l'hydrogène, celui des gaz pour lequel l'expérience est le plus difficile. En effet, la grande différence qui existe entre sa densité et celle de l'air exige qu'on prenne beaucoup de précautions pour que, lorsqu'il circule, il ne chemine pas beaucoup plus vite que le courant d'air qui l'a précédé et avec lequel on doit comparer son effet refroidissant. D'un autre côté, il ne faut pas que le courant d'hydrogène chemine trop lentement, car alors, en entrant dans le serpentin, il a déjà acquis une température plus élevée que la température ambiante, par l'effet de la facilité avec laquelle il prend la chaleur aux corps qu'il touche, savoir, dans le cas dont il s'agit, aux extrémités mêmes du serpentin qui sortent du vase de cuivre.

La température ambiante était de  $11^{\circ},25$ ; le thermomètre est descendu de  $49^{\circ},50$  à  $45^{\circ}$ , c'est-à-dire de  $4^{\circ},50$  dans l'intervalle de cinq minutes exactement, pendant que circulaient  $7373,70$  cent. cub. de gaz *hydrogène*. Une quantité exactement égale d'air atmosphérique a fait descendre, dans les mêmes circonstances, le thermomètre, dans cinq minutes, également de  $50^{\circ}$  à  $45^{\circ},50$ , c'est-à-dire aussi de  $4^{\circ},50$ . Il fallait dix minutes, au lieu de cinq, pour que le même refroidissement eût lieu par le seul fait du rayonnement sans passage d'air ou d'hydrogène.

En faisant passer l'hydrogène moins vite, on lui trouve

une chaleur spécifique inférieure à celle de l'air; par exemple, s'il circule avec une vitesse telle qu'il en passe seulement 12 500 cent. cub. dans quinze minutes, c'est-à-dire avec une vitesse environ moitié moindre que celle qu'il avait dans l'expérience précédente, la formule appliquée aux données fournies par l'expérience ne donne que 0,897 pour la chaleur spécifique de ce gaz à pression constante, celle de l'air étant prise pour unité.

Nous attendrons, pour rapporter les expériences que nous avons faites sur les autres gaz, de les avoir répétées avec des appareils plus parfaits; nous pourrons y joindre les résultats des recherches que nous comptons faire avec ces appareils sur les gaz solubles dans l'eau. Notre projet est, en effet, de substituer le mercure à l'eau dans les gazomètres que nous faisons construire dans ce but.

Les détails dans lesquels nous venons d'entrer suffisent, nous l'espérons, pour montrer l'exactitude du principe qui nous a déjà servi et qui doit nous servir encore de base dans nos recherches sur la chaleur spécifique des gaz.

NOTE B. — *Détermination de la chaleur spécifique de quelques corps solides.*

Le procédé dont nous avons fait usage pour déterminer la chaleur spécifique des corps solides est le même que celui que MM. Dulong et Petit avaient employé dans leur dernier travail sur ce sujet (*Ann. de Phys. et de Ch.*, tome X), et qui est fondé sur les lois du refroidissement. Nous avons cependant modifié ce procédé en quelques points, comme on peut le voir par les détails dans lesquels nous allons entrer.

Nous avons substitué un vase sphérique au vase cylin-

drique dans lequel Dulong et Petit renfermaient la substance à éprouver. Cette substitution nous avait paru avantageuse en ce que sous le même volume la matière de l'enveloppe pouvait avoir un poids beaucoup moindre, et en ce que la boule du thermomètre étant au centre de la substance qui se refroidissait, la température accusée par l'instrument était nécessairement mieux d'accord avec celle de la masse tout entière. La sphère creuse dont nous avons fait usage était d'or, avait 12 millimètres de diamètre, et pesait 3 grammes.

La sphère d'or ayant la boule du thermomètre au centre, et remplie de la substance à éprouver, était ensuite placée elle-même au centre d'une sphère creuse en cuivre de 123 millimètres de diamètre, et noircie intérieurement. La tige du thermomètre traversait une boîte à cuir fixée à un disque qui formait la partie supérieure de la sphère en cuivre; cette partie pouvait se placer et s'ajuster facilement, de façon que, lorsqu'elle était en place, on faisait un très bon vide dans l'intérieur de la sphère en cuivre au moyen d'un robinet placé dans sa partie inférieure. On avait soin de chauffer d'abord la sphère d'or, et par conséquent la substance qu'elle renfermait, jusqu'à 20 ou 25°, puis on ajustait à la sphère de cuivre le disque qui la supportait; on faisait ensuite le vide aussi parfait que possible dans cette dernière sphère, et on la plaçait aussitôt dans l'intérieur d'un gros baquet rempli de glace, de façon que, cette glace l'entourant de tout côté, la température de ses parois était constamment à 0°. On observait alors la vitesse de refroidissement pour les différentes substances dont on remplissait successivement la sphère d'or.

Nous avons toujours eu soin de réduire les substances

solides en poudre impalpable avant de les introduire dans la sphère d'or, et de les y tasser aussi parfaitement que possible. Quand cela nous a été possible, nous avons obtenu cet état de poudre impalpable, non par un procédé mécanique, mais par les moyens chimiques; par exemple, pour plusieurs métaux, en réduisant leurs oxides par l'hydrogène.

Les thermomètres dont nous avons fait usage avaient de fort petites boules; et malgré cela leurs degrés étaient assez grands pour qu'au moyen d'une loupe nous pussions facilement apprécier les vingtièmes et même, dans quelques cas, les cinquantièmes de degré. Du reste, comme notre procédé consistait à observer le temps plus ou moins long que la température restait à descendre du même nombre de degrés dans chaque cas particulier, il nous était surtout important d'établir la coïncidence exacte entre le sommet de la colonne thermométrique d'une part, et d'autre part entre la division de l'échelle qui marquait le point de départ, et la division qui marquait le point d'arrivée. Les divisions étaient indiquées au moyen de traits très déliés, afin que la coïncidence fût plus facile à établir. Nous avons, en général, observé la vitesse de refroidissement de  $15^{\circ}$  à  $5^{\circ}$  cent.

Pour déduire du résultat des observations la chaleur spécifique des substances renfermées dans la sphère d'or, il faut tenir compte de la chaleur spécifique de l'enveloppe (la sphère creuse en or), et de celle de la portion du thermomètre (verre et mercure) qui est renfermée dans la sphère d'or. Tantôt nous en avons tenu compte directement au moyen des chaleurs spécifiques connues de l'or, du verre et du mercure; tantôt nous avons cherché à apprécier indirectement l'effet de ces substances

étrangères en déterminant les vitesses de refroidissement de deux substances, telles que le cuivre et l'étain, dont la chaleur spécifique a déjà été déterminée avec soin. Dans le premier mode il nous fallait couper la partie du thermomètre qui pénétrait dans la sphère d'or, en enlever le mercure en brisant la boule, et peser séparément le verre et le mercure. La substance qui nous a constamment servi de terme de comparaison est le *cuivre*, dont la chaleur spécifique rapportée à l'eau est 0,095.

Voici maintenant la formule bien connue qui nous a servi à calculer nos résultats. Soit  $c$  la chaleur spécifique cherchée de la substance,  $p$  son poids,  $c'$  la chaleur spécifique connue du cuivre,  $p'$  son poids, MC le produit de la masse par la chaleur spécifique des substances étrangères (or, verre et mercure); soient  $t$  la durée exprimée en secondes du refroidissement d'un certain nombre de degrés quand la sphère d'or est pleine de la substance dont la chaleur spécifique est  $c$  et le poids  $p$ ,  $t'$  la durée du refroidissement pour le même nombre de degrés quand la sphère d'or est pleine de cuivre, on a

$$\frac{MC + pc}{MC + p'c'} = \frac{t}{t'}$$

équation d'où l'on peut tirer MC, si l'on connaît  $c$ , et d'où l'on peut tirer  $c$ , si l'on connaît MC. Dans le premier cas on a

$$MC = \frac{p'c't - pct'}{t' - t}$$

et dans ce second cas on a

$$c = \frac{(MC + p'c') \frac{t}{t'} - MC}{p}$$

1<sup>re</sup> SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 15° à 5° cent.

|                              | Poids.               | Durée du refroidiss. | Chal. spécifique |
|------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| Cuivre (5 expériences) . .   | 7 <sup>gr</sup> ,549 | 1067"                | 0,095            |
| Étain (3 exp.) . . . . .     | 9 ,024               | 796"                 | 0,0514           |
| Cobalt (3 exp.) . . . . .    | 8 ,969               | 1425"                | 0,1172           |
| Sélénium (4 exp.) . . . . .  | 7 ,658               | 983"                 | 0,0834           |
| Cadmium (4 exp.) . . . . .   | 10 ,540              | 950"                 | 0,0576           |
| Molybdène (2 exp.) . . . . . | 6 ,862               | 784"                 | 0,0659           |

On a trouvé au moyen des expériences faites sur le cuivre et sur l'étain, dont les chaleurs spécifiques étaient connues (1),  $MC = 0,280$ . On s'est servi de cette valeur de  $MC$  pour calculer des valeurs de  $c$ .

Les nombres qui expriment la durée du refroidissement sont les résultats moyens de deux expériences, au moins, faites sur chaque substance. Lorsque deux expériences ont donné des résultats qui différaient de moins de deux secondes, on s'en est contenté; on en a fait un plus grand nombre quand il y avait entre les deux premières expériences une différence plus grande que deux secondes. Toutefois les différences les plus grandes n'ont jamais été supérieures à 20".

2<sup>me</sup> SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 15° à 5° cent.

| Substances.             | Poids.               | Durée du refroidissem. | Chal. spécifique |
|-------------------------|----------------------|------------------------|------------------|
| Cuivre . . . . .        | 7 <sup>gr</sup> ,549 | 981"                   | 0,095            |
| Sulfure d'antimoine . . | 8 ,045               | 1320"                  | 0,1286           |

(1) On a pris pour chaleur spécifique du cuivre 0,095, et pour celle de l'étain 0,0514.



| Substances.              | Poids.                | Durée du refroidissem. | Chal. spécifique |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Sulfure de fer . . . . . | 10 <sup>gr</sup> ,420 | 1725"                  | 0,1396           |
| Sulfure de molybdène     | 5,556                 | 866"                   | 0,1097           |
| Sulfure de mercure . .   | 16,144                | 1246"                  | 0,0597           |
| Acide arsénieux blanc    | 9,005                 | 1475"                  | 0,1309           |
| Acide arsénieux vitré.   | 8,335                 | 1391"                  | 0,1320           |

Dans la série d'expériences qui précède on a calculé la valeur de MC en déterminant le poids exact de la sphère d'or, qui était de 3<sup>gr</sup>,042, celui du verre de la partie du thermomètre comprise dans la sphère, qui était de 0<sup>gr</sup>,533, et celui du mercure renfermé dans la boule du thermomètre, qui était de 0<sup>gr</sup>,363. On a trouvé  $MC = 0,20$  en prenant pour la chaleur spécifique de l'or 0,03, pour celle du mercure 0,033, pour celle du verre 0,18.

### 3<sup>me</sup> SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 15° à 6°,25 cent.

| Substances.         |                      | Durée<br>du<br>refroidissement. | Chal. spécifique |
|---------------------|----------------------|---------------------------------|------------------|
| Cuivre . . . . .    | 7 <sup>gr</sup> ,549 | 848"                            | 0,095            |
| Tungstène . . . . . | 14,728               | 658"                            | 0,035            |
| Charbon . . . . .   | 3,196                | 670"                            | 0,165            |

Dans cette série d'expériences on a eu encore  $MC = 0,2$ , ou, plus exactement, égal à 0,1933.

Toutes les expériences qui précèdent ont été faites avec des substances qu'on a cherché à se procurer dans leur état de plus grande pureté; le cobalt, le molybdène et le tungstène ont été préparés par la réduction de leur oxide au moyen de l'hydrogène. On a obtenu le charbon en faisant calciner du sucre dans un vase clos.

NOTE C. — *Détermination de la chaleur spécifique de quelques corps liquides.*

Les expériences relatives aux liquides ont été faites avec un cylindre de platine qui pesait 4<sup>gr</sup>,775. La boule d'un thermomètre sensible était placée au milieu de la hauteur du cylindre, et la tige de ce thermomètre en traversait à frottement juste la partie supérieure. Quand le cylindre était rempli du liquide à éprouver, on pouvait le fermer hermétiquement de manière que, même dans le vide, aucune portion du liquide ne pût sortir de l'enveloppe qui le contenait.

On a commencé par observer plusieurs fois la vitesse du refroidissement quand le cylindre était rempli d'eau distillée ; il en renfermait, à la température de 10°, 4<sup>gr</sup>,327, de sorte que la formule

$$c = \frac{(MC + p' c') \frac{t}{t'}}{P} - MC$$

devenait, en prenant 0,0314 pour la chaleur spécifique du platine et en rapportant les chaleurs spécifiques à celle de l'eau prise pour unité,

$$c = \frac{4,477 \times \frac{t}{t'} - 0,150}{P}$$

Voici le tableau des chaleurs spécifiques de quelques substances que nous avons obtenues de cette manière :

| Substances.      | Chal. spécifique. | Quantité en poids de chaque liquide renfermée dans le vase cylindrique |
|------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Eau . . . . .    | 1,000             | 4 <sup>gr</sup> ,327                                                   |
| Alcool . . . . . | 0,632             | 3 ,470                                                                 |

| Substances                                     | Chal. spécif. | Quantité en poids<br>de chaque liquide renfermée<br>dans le vase cylindrique. |
|------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Éther sulfurique.....                          | 0,550         | 3 <sup>gr</sup> ,075                                                          |
| Huile de naphte.....                           | 0,493         | 3 ,076                                                                        |
| Huile d'olive.....                             | 0,504         | 3 ,895                                                                        |
| Essence de térébenthine...                     | 0,488         | 3 ,635                                                                        |
| Hydrogène carboné (liquide<br>de Faraday)..... | 0,475         | 3 ,500                                                                        |
| Acide sulfurique.....                          | 0,349         | 7 ,645                                                                        |
| Carbure de soufre.....                         | 0,329         | 6 ,564                                                                        |
| Brome.....                                     | 0,135         | 13 ,016                                                                       |
| Mercure.....                                   | 0,0318        | 57 ,475.                                                                      |

Quoique déterminés avec soin, les résultats qui précèdent ne nous inspirent pas une entière confiance, à cause de l'influence que peut avoir, sur la vitesse de refroidissement, non pas seulement la chaleur spécifique de chaque liquide, mais aussi la facilité plus ou moins grande avec laquelle les courants dus à des différences de température peuvent y circuler. Cette facilité doit, en effet, varier avec la viscosité de chaque liquide; cependant elle ne contribue que pour une faible partie à l'effet observé.

NOTE ADDITIONNELLE.

Nous avons dit, dans une note insérée en tête de notre Mémoire, que ce qui nous avait décidés à publier les recherches que nous avons faites il y a déjà quelques années sur les chaleurs spécifiques, c'est l'annonce du travail de M. Regnault sur le même sujet. Ce travail a paru dès lors dans les *Annales de Chimie et de Physique* (janvier 1840), et nous l'avons lu avec un vif intérêt. Il est impossible de discuter avec plus de méthode les différents procédés, et d'apporter plus de sagacité et de précision dans leur

application que ne l'a fait M. Regnault. Il faut pour pouvoir apprécier, au degré auquel elles méritent de l'être, ces différentes qualités, avoir été, comme nous l'avons été nous-mêmes, aux prises avec ce sujet difficile et délicat. Aussi les résultats de M. Regnault nous inspirent-ils toute confiance, et nous voyons avec plaisir que les nôtres en diffèrent peu, sauf quelques exceptions.

Nous ne chercherons point, pour le moment, à établir de comparaison entre notre travail et celui de M. Regnault, qui est beaucoup plus complet en ce qui concerne les substances solides. Nous voulons seulement revenir sur deux questions que les recherches de M. Regnault nous ont engagés à examiner de nouveau : l'une, c'est le degré d'exactitude dont est susceptible la méthode par refroidissement dont nous avons fait usage ; l'autre, c'est la détermination de la chaleur spécifique du carbone.

M. Regnault fait une grave objection à la méthode par refroidissement ; c'est que, suivant lui, il se forme, quand on fait le vide dans l'intérieur du vase enveloppé de glace où est placée la substance dont on doit observer la vitesse de refroidissement, un dépôt d'humidité sur la surface intérieure et noircie de ce vase. Cette couche donne naissance à de la vapeur, qui rend le vide très difficile à faire aussi bien qu'on le pourrait sans sa présence, et qui en même temps augmente, par conséquent, la vitesse de refroidissement. L'auteur n'hésite pas d'attribuer à cette cause le peu de constance qu'il a observé dans les résultats de plusieurs expériences consécutives, faites en apparence dans les mêmes circonstances.

Nous avons eu, en effet, l'occasion d'observer plus d'une fois l'influence de cette condensation de vapeur ; mais nous avons réussi à nous mettre à l'abri de cet incon-

vénient en ayant soin de retirer après chaque expérience, de la glace où elle plongeait, la sphère au centre de laquelle était placée la substance dont on observait la vitesse de refroidissement. Nous n'y faisons le vide qu'après que son enveloppe avait pris la température ambiante; puis, lorsque le vide était aussi parfait que possible, nous la plongeons de nouveau dans la glace. De cette manière, ce n'était que lorsqu'elle était déjà vide d'air que la sphère arrivait à la température de 0°. En prenant cette précaution, nous trouvions une concordance remarquable entre les résultats de plusieurs expériences consécutives, faites sur la même substance dans les mêmes circonstances.

Un autre inconvénient plus grave que nous a paru présenter la méthode du refroidissement, c'est l'influence variable dans chaque cas de la conductibilité pour le calorique de la substance dont on observe la vitesse de refroidissement. Il faudrait, pour que les résultats qu'on tire de cette observation en ce qui concerne la chaleur spécifique de chaque substance fussent parfaitement exacts, que l'influence de la conductibilité fût nulle ou plutôt parfaitement la même dans tous les cas. Or, indépendamment de la nature propre de la substance, la manière dont elle est plus ou moins tassée dans le vase qui la renferme exerce une influence qu'on ne peut méconnaître et dont il est impossible de se mettre à l'abri. Les expériences faites sur le carbone nous ont, en particulier, fourni une preuve évidente de l'influence que nous signalons.

Nous avons, en effet, fait un très grand nombre d'expériences sur cette substance, pour laquelle nous avons trouvé un nombre si différent de celui qu'avaient trouvé d'abord M. Avogadro, ensuite M. Regnault lui-même. En effet, suivant nous la chaleur spécifique du carbone

serait 0,165 au lieu de 0,25 ou de 0,24. Les essais que nous venons de faire, en tassant encore davantage le charbon en poudre, loin de nous donner des résultats plus d'accord avec celui de M. Regnault, nous en ont éloignés davantage. En effet, nous avons trouvé 0,140, et même dans un ou deux cas un nombre plus petit. Le carbone était très pur ; il avait été préparé en faisant calciner avec soin dans un vase clos du sucre cristallisé (sucre candi) ; la quantité de carbone soumise à l'expérience et tassée dans la petite boule était de 3<sup>gr</sup>,322.

Desireux de savoir à quoi nous en tenir sur ces différences, nous avons cherché à nous procurer une quantité suffisante de poudre de diamant pour en remplir la petite sphère d'or ; nous avons pu, non sans peine et sans frais, arriver à notre but. Voici le résultat de l'expérience faite comparativement sur le diamant et sur le cuivre pur provenant de la réduction de son oxide par l'hydrogène.

*Expériences sur le diamant.*

| Poids de la sphère d'or munie du thermomètre                 | Grammes. |
|--------------------------------------------------------------|----------|
| et remplie de poudre de diamant.....                         | 10,717   |
| Poids de la sphère, etc., sans la poudre de diamant (1)..... | 4,338    |
| Poids de la poudre de diamant.....                           | 6,379    |
| Vitesse du refroidissement de 11° à 3° cent. :               |          |
| 1 <sup>re</sup> expérience.                                  | 1223"    |
| 2 <sup>e</sup> expérience.                                   | 1222".   |

---

(1) La sphère d'or seule pesait 3<sup>gr</sup>,001 ; ainsi le thermomètre sans son échelle ne pesait que 1,337.

*Expériences sur le cuivre.*

|                                              |              |
|----------------------------------------------|--------------|
| Poids de la sphère d'or munie du thermomètre | Grammes.     |
| remplie de cuivre en poudre.....             | 12,343       |
| Poids de la sphère, etc., sans cuivre.....   | 4,338        |
| Poids du cuivre.....                         | <u>8,005</u> |

Vitesse du refroidissement de 11° à 3° cent. :

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 1 <sup>re</sup> expérience. | 1225'', |
| 2 <sup>e</sup> expérience.  | 1223''. |

Les deux vitesses de refroidissement se trouvant, par un heureux hasard, à une seconde près, parfaitement égales, il en résulte une grande simplification dans le calcul, et en particulier l'avantage de n'avoir pas besoin de tenir compte de l'influence du vase sphérique d'or et du thermomètre.

En effet dans la formule

$$c = \frac{(MC + p'c') \frac{t}{t'} - MC}{p}$$

on a  $t = t'$ , d'où

$$c = \frac{p'c'}{p},$$

et dans le cas qui nous occupe

$$c = 0,1192.$$

Ainsi la chaleur spécifique du diamant serait 0,1192, soit environ la moitié de celle que M. Regnault a trouvée pour le charbon.

Ne serait-il point possible que la chaleur spécifique plus considérable qu'on a généralement trouvée pour le charbon

fût due aux substances gazeuses et en particulier à l'hydrogène que ce corps peut renfermer à l'état de condensation, en vertu de sa faculté absorbante ? On pourrait aussi expliquer de cette manière les écarts que nous avons nous-mêmes observés entre les différentes déterminations de la chaleur spécifique du charbon. Du reste, comme le remarque M. Regnault, c'est une question du plus grand intérêt que celle qui concerne la détermination de la chaleur spécifique du carbone dans ses différents états. Quant à celle que nous en avons obtenue par le diamant, nous la donnons avec l'indication exacte de toutes les conditions dans lesquelles ont été faites les expériences qui nous y ont conduits. Chacun pourra ainsi facilement juger du degré de confiance qu'elle mérite.



### *Sur le kermès minéral;*

PAR M. H. ROSE.

(Traduit de l'allemand par M. PHILIPPE WALTER.)

Il est vraiment remarquable que dans l'état actuel de la chimie il existe encore plusieurs manières d'envisager la composition du kermès qui cependant, dans ces derniers temps surtout, a attiré l'attention des chimistes, plus qu'aucun autre produit pharmaceutique de l'antimoine.

On a émis deux opinions différentes sur la nature du kermès. L'une admet que le kermès ne diffère pas d'une manière sensible dans sa composition du sulfure d'antimoine ordinaire  $Sb^2 S^3$ ; l'autre que le kermès contient,



outre le sulfure d'antimoine, une quantité notable d'oxide d'antimoine.

La plupart des chimistes se sont prononcés pour la deuxième opinion, entre autres Gay-Lussac, Robiquet, Buchner, Henri jeune, Geiger, Duflos, Brandes, Bierman, Payen, Stecher, et dans ces derniers temps principalement Liebig, qui s'est efforcé de l'appuyer par de nombreuses expériences (1). Quelques chimistes, et surtout Liebig, admettent dans le kermès la même quantité d'oxide d'antimoine que celle qui se trouve dans le minéral connu sous le nom de rothspießglanzerz, qui se présente dans la nature, et qui, d'après mes expériences, est composé d'un atome d'oxide d'antimoine et de deux atomes de sulfure d'antimoine ( $\text{Sb}^2\text{O}^3 + 2 \text{Sb}^2 \text{S}^3$ ) (2).

L'autre opinion, qui admet que le kermès ne diffère pas sensiblement dans sa composition du sulfure d'antimoine natif, fut défendue depuis longtemps par Berzélius (3), et appuyée par quelques-unes de mes expériences. Comme ces expériences sont en contradiction avec celles de la plupart des chimistes qui se sont occupés de ce sujet, je les ai répétées depuis longtemps et je les ai trouvées exactes. Dans ces derniers temps, j'ai modifié mes anciennes recherches et je les ai soumises à un nouvel examen.

Dans le temps (4), je ne me suis occupé que du kermès qu'on obtient en faisant bouillir du sulfure d'antimoine en poudre fine dans une dissolution de carbonate de po-

(1) *Annales de Pharmacie*, tome VII, page 1. — *Traité de Pharmacie de Geiger*, refait par Liebig, tome I, page 465.

(2) *Annales de Poggendorff*, tome III, page 452.

(3) *Annuaire de Schweigger*, tome IV, page 58.

(4) *Annales de Poggendorff*, tome III, page 448, et tome XVII, p. 324.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, T. LXXV. (Octobre 1840.)

tasse ou de soude. Quoique le kermès obtenu de cette manière ne diffère pas sensiblement des autres espèces préparées par d'autres procédés, on rencontre cependant dans les différentes préparations diverses circonstances qui méritent de fixer l'attention.

§ I. *Du kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin.*

L'antimoine possède dans ses combinaisons la plus grande analogie avec l'arsenic. La plus grande différence qui existe entre les combinaisons de l'antimoine et celles correspondantes de l'arsenic, consiste en ce que les oxides d'arsenic sont bien plus solubles dans l'eau que les oxides d'antimoine, et que le sulfure d'arsenic se dissout plus facilement dans les alcalis et les sulfures alcalins que le sulfure d'antimoine, ce qu'il faut attribuer à la plus grande tendance du premier de former des sulfo-sels.

Tous les chimistes sont certainement d'accord sur la manière d'envisager une dissolution de sulfure d'arsenic  $As_2S_3$  dans du carbonate alcalin. Une partie de sulfure d'arsenic et d'alcali se décomposent réciproquement, et ils forment en dégageant de l'acide carbonique, du sulfure alcalin et de l'acide arsénieux. Le sulfure alcalin formé dissout une certaine quantité de sulfure d'arsenic, et donne naissance à un sulfo-sel, sel soluble, tandis que l'acide arsénieux se combine à la potasse. Le sulfure d'arsenic se dissout facilement dans la dissolution du sulfure alcalin, et il s'en dissout plus à chaud qu'à froid. Une dissolution concentrée chaude de sulfure d'arsenic dans une dissolution de carbonate alcalin, déposera donc, par le refroidissement, du sulfure d'arsenic. Cependant la quantité déposée n'est pas considérable, et si l'on n'a pas

fait usage d'un excès d'arsenic, la dissolution reste limpide, même après le refroidissement, d'autant plus que l'acide arsénieux forme aussi une combinaison soluble avec l'alcali. Si l'on décompose la dissolution par un acide, la quantité de l'hydrogène sulfuré qui est éliminée par la décomposition du sulfure alcalin, est celle nécessaire pour former, avec l'acide arsénieux, du sulfure d'arsenic; de sorte qu'après l'addition de l'acide, toute la quantité de sulfure d'arsenic employé se sépare, sans qu'il y ait un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les mêmes phénomènes se présentent, mais avec quelques modifications, quand on traite le sulfure d'antimoine par les alcalis, ou mieux, les carbonates alcalins. Il se forme un sulfure alcalin, qui dissout le sulfure d'antimoine et produit un sulfo-sel, et il se forme de l'oxide d'antimoine  $Sb^2 O^3$ , qui correspond à l'acide arsénieux. La différence qui existe entre une dissolution de sulfure d'antimoine et une dissolution de sulfure d'arsenic dans un liquide alcalin, consiste principalement en ce que le sulfure alcalin dissout moins de sulfure d'antimoine que de sulfure d'arsenic et qu'il en dissout plus pendant l'ébullition qu'il n'est en état d'en conserver après le refroidissement, de sorte que l'excès se dépose à l'état de kermès. Une seconde différence tient à ce que l'oxide d'antimoine est bien moins soluble dans les alcalis et surtout dans les carbonates alcalins que l'acide arsénieux.

On admet généralement que l'oxide d'antimoine joue plutôt le rôle d'un acide, quoique d'un acide faible, que celui d'une base. On est, en effet, entraîné involontairement vers cette opinion, quand on prend en considération cette grande série de sulfo-sels qui se présentent dans la nature avec une cristallisation parfaite et formés

par le sulfure d'antimoine correspondant à l'oxide d'antimoine avec plusieurs sulfures métalliques basiques, tels que le sulfure d'argent, le sulfure de cuivre, le sulfure de plomb, le sulfure de fer, le sulfure de zinc. En même temps il est bon d'observer, et c'est une règle presque généralement adoptée, que les sulfures métalliques dont les oxides correspondants sont des acides, sont seuls capables de donner des sulfo-sels.

Mais l'acide arsénieux lui-même, envisagé comme acide, est un acide très faible. Quoiqu'il forme avec plusieurs oxides métalliques basiques des précipités insolubles, dans lesquels il constitue l'élément acide; quoiqu'il se dissolve très facilement dans la dissolution alcaline, nous ne possédons cependant aucune combinaison d'acide arsénieux avec les alcalis dans des proportions définies et qui soient en état de cristalliser.

L'oxide d'antimoine est encore plus indifférent vis-à-vis les bases, et principalement vis-à-vis les bases alcalines. L'oxide récemment précipité se dissout bien dans un excès de potasse caustique et aussi dans une quantité beaucoup plus considérable d'une dissolution de carbonate de soude, ou un peu mieux dans une solution de carbonate de potasse; mais ici l'on traite l'oxide par une quantité d'alcali plus petite que celle qui est nécessaire pour le dissoudre complètement; il s'unit, d'après les recherches de Warrentrapp, contrairement à l'opinion généralement reçue, seulement à une très petite quantité d'alcali, et si on le lave longtemps et continuellement, il en contient à peine 1 pour 100; de sorte qu'on ne sait s'il faut regarder cette quantité d'alcali comme accidentelle ou comme partie constituante d'une combinaison entre l'oxide et l'alcali.

Cette manière de se comporter de l'oxide d'antimoine envers les dissolutions des alcalis nous fait voir d'une manière certaine dans quelles circonstances , en faisant bouillir du sulfure d'antimoine avec une dissolution de carbonate alcalin, on obtient du kermès exempt d'oxide d'antimoine, ou du kermès contenant de l'oxide d'antimoine. Si l'on emploie peu de sulfure d'antimoine et beaucoup de carbonate de potasse, on obtient en vérité peu de kermès; mais il est exempt d'oxide, parce que l'oxide d'antimoine formé reste tout-à-fait dissous dans la grande quantité de carbonate de potasse employé. Si l'on emploie, au contraire, beaucoup de sulfure d'antimoine et peu de carbonate de potasse, souvent la quantité de carbonate alcalin est insuffisante pour tenir en dissolution à froid tout l'oxide d'antimoine formé, et une partie se précipite avec le kermès par le refroidissement du liquide. Il va sans dire qu'on ne peut pas débarasser le kermès, par de simples lavages à l'eau, de l'oxide d'antimoine; parce l'oxide, quoique bien soluble dans une dissolution alcaline, ne l'est pas dans l'eau pure.

Ceci nous prouve que le kermès ainsi obtenu contenant de l'oxide, n'est pas une combinaison chimique de sulfure d'antimoine et d'oxide d'antimoine, mais tout simplement un mélange. Quoique le sulfure d'antimoine et l'oxide d'antimoine se combinent entre eux et semblent avoir plus d'affinité l'un pour l'autre que n'ont ordinairement les sulfures métalliques pour leurs oxides correspondants, leur combinaison cependant ne s'effectue qu'à une température élevée au point de leur fusion et jamais par la voie humide.

L'expérience a pleinement confirmé ce que je viens d'avancer. On possède plusieurs méthodes de reconnaître

si le kermès contient ou non de l'oxide d'antimoine. L'emploi du microscope nous présente la méthode la plus simple et la plus sûre. Le kermès obtenu en faisant usage d'un excès de carbonate alcalin se présente au microscope sous l'aspect de masses grenues et brunes, sans qu'on puisse distinguer trace d'autres corps. En général, presque tous les sulfures métalliques insolubles produits par la voie humide se présentent au microscope sous la forme de masses grenues.

Si l'on a fait au contraire usage d'une petite quantité de carbonate alcalin dans la préparation du kermès, celui-ci se présente bien au microscope sous l'aspect de pareilles masses grenues brunes, mais mélangé avec une quantité plus ou moins grande de cristaux distincts. Les cristaux prennent tantôt la forme de prismes à six pans tronqués, tantôt la forme d'aiguilles fines. Ils se trouvent disséminés inégalement dans la masse grenue, et une observation faite à la hâte est suffisante pour convaincre tout le monde que leur présence est accidentelle, qu'ils ne font pas partie de la masse grenue brune.

En employant dans la préparation du kermès, parties égales de carbonate de soude cristallisé aqueux et de sulfure d'antimoine réduit en poudre impalpable par lévigation, j'obtenais un kermès contenant de l'oxide. Deux loths de chaque substance m'ont fourni un peu plus de un gramme de kermès; la plus grande partie du sulfure d'antimoine ne s'est pas dissoute par l'ébullition, la quantité des cristaux de l'oxide d'antimoine mélangé au kermès était très peu considérable.

Pour obtenir un kermès exempt d'oxide, il faut augmenter la dose de carbonate alcalin. Une autre précaution à prendre, c'est de ne pas laisser trop longtemps après le

refroidissement le kermès en contact avec le liquide surnageant, parce qu'à la longue il dépose des cristaux d'oxide d'antimoine qui viennent se mélanger au kermès.

Il est possible que Liebig dans ses recherches ait obtenu un kermès contenant de l'oxide, même en employant une quantité de carbonate de potasse plus forte que celle citée plus haut. Mais il a fait usage dans ses expériences d'un sulfure artificiel obtenu en précipitant une dissolution d'oxide d'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure artificiel est bien plus facilement attaqué par une dissolution de carbonate alcalin, que le sulfure d'antimoine fondu, réduit en poudre fine, dont je me suis servi dans toutes mes recherches.

J'ai eu déjà occasion de dire plus haut que l'oxide d'antimoine mélangé au kermès est combiné seulement à une très petite quantité d'alcali.

J'ai obtenu du kermès exempt d'oxide soit en employant du carbonate de potasse, soit en employant du carbonate de soude. Cependant le carbonate de potasse mérite la préférence, parce qu'il dissout mieux l'oxide d'antimoine que le carbonate de soude.

Une seconde méthode d'essayer si le kermès est pur consiste à chauffer une petite quantité dans une atmosphère d'acide carbonique. Si la masse fondue, réduite en poudre, présente une couleur noire, le kermès est exempt d'oxide; un kermès contenant de l'oxide donne après la fusion une poudre qui tire plus ou moins sur le rouge ou sur le brun. Dans cet essai, il faut que l'acide carbonique employé soit exempt d'air atmosphérique.

Cependant cette méthode n'est pas d'une exactitude aussi rigoureuse que la première. Un kermès dans lequel je pus encore observer distinctement quelques cristaux

m'a donné après la fusion dans l'acide carbonique une poudre qui ne tirait pas sur le rouge-brun.

La méthode qui indique, pour reconnaître la présence de l'oxide d'antimoine dans le kermès, de le faire bouillir dans une dissolution de bitartrate de potasse, est aussi, en quelque sorte, incertaine. Le sulfure d'antimoine fondu pur, réduit en poudre fine, ou une combinaison quelconque de sulfure d'antimoine traité par une dissolution bouillante de bitartrate de potasse, produit des traces d'oxide d'antimoine, qui sont accusées dans le liquide filtré par une coloration rouge, au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cependant si la combinaison sulfureuse, contenant en effet de l'oxide d'antimoine, est traitée à l'état humide par une dissolution bouillante de bitartrate de potasse, l'hydrogène sulfuré produit dans la liqueur filtrée un précipité abondant de sulfure d'antimoine. Mais la même matière, employée à l'état desséché, ne cède pas une quantité plus grande d'antimoine que le sulfure d'antimoine pur. Le kermès exempt d'oxide se comporte avec une dissolution de bitartrate de potasse comme le sulfure d'antimoine pur, même si on l'emploie à l'état humide.

J'ai eu recours cependant encore à la méthode la plus convaincante pour déterminer la composition du kermès, à l'analyse quantitative.

J'ai employé à cet effet un kermès obtenu en faisant bouillir du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate de potasse. Ce kermès examiné au microscope fut trouvé exempt d'oxide, et fondu dans une atmosphère d'acide carbonique et pulvérisé; il a donné une poudre noire. Desséché à une température de 60 à 65° cent., il ne perdait plus ensuite rien de son poids quand on a porté la température de 120° à 140° cent. S'il perd un peu



d'eau à une température élevée, c'est de l'eau de cristallisation d'un sulfo-sel qui est mélangé au kermès et dont je parlerai plus bas.

1<sup>er</sup>,016 de kermès oxidé par l'eau régale ont laissé pour résidu 0,196 de soufre. La liqueur filtrée, traitée par l'acide tartrique et le chlorure de barium, a donné 0,672 de sulfate de baryte. On a précipité ensuite l'excès de sel de baryte au moyen de l'acide sulfurique, et l'on a fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré. Par ce moyen on a séparé l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine. Ce dernier, réduit par un courant d'hydrogène, a donné 0,6893 d'antimoine métallique. La liqueur, séparée du sulfure d'antimoine et évaporée, a fourni encore 0,051 de sulfate de potasse et 0,014 d'oxide d'antimoine, qui a échappé à la réaction de l'hydrogène sulfuré, et qui contient 0,0118 d'antimoine métallique.

Le résultat obtenu en centièmes est :

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Soufre. . . . .    | 28,41  |
| Antimoine. . . . . | 69,00  |
| Potasse. . . . .   | 2,71   |
|                    | <hr/>  |
|                    | 100,12 |

69,00 d'antimoine exigent 25,82 de soufre pour former du sulfure d'antimoine  $Sb^2S^3$ . L'excès du soufre est évidemment combiné au potassium et forme du sulfure de potassium.

Le résultat de cette analyse nous prouve clairement ce que je pense, du reste, avoir déjà démontré par d'autres moyens, que le kermès obtenu en faisant bouillir le sulfure d'antimoine dans une dissolution d'un carbonate alcalin, pourvu qu'on n'ait pas employé cette dernière en

quantité trop petite, est parfaitement exempt d'oxide d'antimoine.

On voit en outre que le kermès, ainsi préparé, contient une petite quantité de sulfure de potassium dont on ne peut pas le débarrasser par les lavages. Ce fait a été constaté déjà depuis longtemps par Berzélius (1).

Faut-il regarder cette petite quantité de sulfure de potassium comme partie constituante du kermès? On la trouve toujours dans le kermès, et on ne peut l'en séparer en traitant par de l'eau chaude, qui ne paraît pas pouvoir dissoudre le sulfo-sel formé par le sulfure de potassium en combinaison avec le sulfure d'antimoine. On peut peut-être admettre que la petite quantité de sulfure alcalin, ou plutôt de sulfo-sel antimonié, se trouve dans le kermès dans le même état que se trouve dans quelques circonstances la petite quantité d'alcali dans l'oxide d'antimoine correspondant au sulfure d'antimoine ou la petite quantité d'hydrogène sulfuré qui existe dans le lait de soufre.

Cependant, d'après l'analyse citée plus haut, il paraît que ce n'est pas du sulfure de potassium au minimum de soufre  $KS$  qui se présente dans le kermès, parce que 2,71 de potasse correspondent à 2,25 de potassium, qui n'ont besoin que de 0,92 de soufre pour former du sulfure de potassium  $KS$ . Dans l'analyse on trouve 2,6 de soufre combiné au potassium, ainsi une combinaison qu'on peut représenter par  $KS^3$ .

Il est cependant peu probable qu'une telle combinaison puisse se trouver dans le kermès. On verra, en effet, par des expériences citées plus bas, que ce n'est pas  $KS^3$

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome VIII, page 420.

combiné au sulfure d'antimoine  $Sb^2S^3$  qu'on rencontre dans le kermès, mais  $KS$  combiné à  $Sb^2S^5$  à l'état d'un sulfo-sel. Des expériences exécutées antérieurement, dans lesquelles je réduisis le kermès en antimoine métallique au moyen d'un courant d'hydrogène à une température élevée, sont d'accord avec l'analyse citée plus haut. J'obtenais 72,32; 72,71; 70,76, et 71,41 pour cent d'antimoine métallique; mais ce métal, traité par l'acide chlorhydrique, laissait dégager une odeur faible d'hydrogène sulfuré et donnait du chlorure de sodium, si l'on a employé du carbonate de soude dans la préparation du kermès. On comprend facilement la différence du poids dans le résidu métallique après la réduction au moyen de l'hydrogène; elle est en rapport avec l'emploi de l'un ou l'autre carbonate alcalin dans la préparation du kermès. Je donne encore ici le résultat d'une expérience exécutée antérieurement. On a traité 1,106 de kermès, obtenu en faisant usage dans la préparation de carbonate de soude, et qu'on n'a pas desséché avec beaucoup de soin, par un courant d'hydrogène. A la première action de la chaleur, on a remarqué une apparition d'eau en petite quantité: ce n'était pas de l'eau hygroscopique, mais non plus de l'eau qui aurait pu se former par la réduction de l'oxide d'antimoine; il y en avait dans le kermès, parce que la chaleur employée était trop faible. C'est l'eau de cristallisation de la combinaison  $KS + Sb^2S^5$ . La quantité de cette eau recueillie dans un tube à chlorure de calcium, pesé d'avance fut trouvée 0,029. Le résidu métallique pesait 0,795; traité par de l'acide chlorhydrique très étendu, on a remarqué un dégagement faible d'hydrogène sulfuré. La liqueur acide, traitée par l'hydrogène sulfuré, a donné un léger précipité de sulfure d'antimoine. Le précipité

séparé par un filtre, la liqueur claire évaporée a fourni 0,039 de chlorure de sodium. La quantité de soufre qui s'est dégagée à l'état d'hydrogène sulfuré est donc 0,282.

J'admets pour le moment que le chlorure de sodium obtenu se trouve dans le kermès à l'état de trisulfure de sodium. On a alors en centièmes :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| Eau.....                             | 2,62   |
| Trisulfure de sodium $\text{NS}^3$ . | 4,07   |
| Antimoine.....                       | 67,81  |
| Soufre.....                          | 25,50. |

Mais 67,81 d'antimoine exigent 25,17 de soufre pour former du sulfure d'antimoine, ce qui s'accorde avec le résultat de l'analyse. Il va sans dire qu'on ne peut pas admettre que le sulfure de sodium se trouve à l'état de trisulfure de sodium dans la combinaison, mais à l'état de sulfure de sodium combiné au sulfure d'antimoine au maximum de soufre  $\text{Sb}^2\text{S}^5$ . Le sulfo-sel n'est pas autrement affecté en le traitant par l'hydrogène à une température élevée, qu'en perdant son eau de cristallisation; c'est cette eau qui apparaît en petite quantité dans ce traitement, à la première action de la chaleur.

Ces résultats s'accordent même avec les résultats que Liebig a obtenus dans ses recherches (1) sur le kermès obtenu par la méthode de Cluzel, méthode qui consiste à traiter le sulfure d'antimoine par une dissolution bouillante de carbonate de soude. Liebig prétend que ce kermès contient de l'oxide d'antimoine, et que sa présence fut démontrée en le traitant par une dissolution bouil-

---

(1) *Annales de Pharmacie*, tome VII, page 11.

lante d'acide tartrique ; mais ses recherches analytiques, dans lesquelles il veut prouver l'existence de l'oxide d'antimoine dans ce kermès, en réduisant ce dernier par l'hydrogène sulfuré, démontrent, d'une manière certaine, que les espèces de kermès examinées par ce chimiste étaient exemptes d'oxides d'antimoine et que l'eau qu'il a obtenue était en majeure partie de l'eau de cristallisation du sulfo-sel qui se trouve dans le kermès. Quand on change une combinaison d'oxide d'antimoine et de sulfure d'antimoine en antimoine métallique au moyen de l'hydrogène, il faut que la quantité de l'antimoine soit plus grande que quand on traite de la même manière du sulfure d'antimoine pur, parce que la quantité d'antimoine dans l'oxide est plus considérable que dans le sulfure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine pur donne 72,77 d'antimoine, tandis qu'une combinaison de 1 d'oxide d'antimoine et de 2 atomes de sulfure d'antimoine, qui est celle admise par Liebig dans le kermès, donne 76,25 d'antimoine, quantité que j'ai trouvée en effet, à peu de chose près, dans l'analyse du rothspiesglanzerz, mineral qui contient ces deux corps dans le rapport cité plus haut (1). Mais Liebig, en réduisant le kermès par l'hydrogène, a obtenu dans quatre expériences des résultats tout-à-fait semblables aux miens. Ces quatre expériences lui ont donné 71,3 ; 72 ; 73,8, et 72,6 de résidu métallique qui contenaient en outre du sulfure de sodium qui, changé en chlorure de sodium, a fourni 1  $\frac{1}{2}$  à 2 pour cent de ce sel.

Gay-Lussac (2) a prétendu aussi que le kermès préparé par la méthode de Cluzel contient de l'oxide d'antimoine,

(1) *Annales de Poggendorff*, tome III, page 453.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLII, page 87.

que sa composition est variable, mais qu'on peut le regarder comme une combinaison de 1 atome d'oxide d'antimoine et de 2 atomes de sulfure d'antimoine. Il conseille de ne pas laver le kermès complètement, parce qu'il se décompose par les lavages à la manière de l'acétate de cuivre basique et de quelques autres sels.

Si on lave du kermès à l'eau bouillante et qu'on mette de côté les eaux de lavage obtenues dans différentes périodes, chacune à part, on remarque que les premières eaux de lavages se troublent par le refroidissement, et qu'elles déposent du kermès, tandis que les dernières eaux de lavage restent claires. Mais la décomposition du kermès par les lavages n'est qu'apparente; tant qu'il contient beaucoup de sulfure alcalin, celui-ci dissout du sulfure d'antimoine, qu'il dépose ensuite par le refroidissement.

Quand on prépare le kermès en traitant le sulfure d'antimoine par une dissolution de carbonate alcalin et qu'on laisse le kermès se déposer, la liqueur surnageante contient tout l'oxide d'antimoine formé, mais de plus le sulfure alcalin et autant de sulfure d'antimoine que le sulfure alcalin est capable d'en tenir en dissolution à froid. Si l'on sépare cette liqueur du kermès et qu'on la traite par un acide, on précipite, par la décomposition du sulfure alcalin, du sulfure d'antimoine qui était tenu en dissolution par le sulfure alcalin, et en même temps du sulfure d'antimoine formé aux dépens de l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du sulfure alcalin et de l'oxide d'antimoine qui se trouve dans la liqueur. Comme l'oxide se trouve en excès, surtout si l'on a employé un excès de carbonate alcalin dans la préparation du kermès, l'acide carbonique qui se dégage n'a pas l'odeur d'hydrogène sulfuré. Quoique le sulfure d'antimoine ob-

tenu soit d'une couleur jaune-orange claire, ce n'est cependant que du sulfure d'antimoine au minimum de soufre  $Sb^2S^3$ , parce que, réduit au moyen de l'hydrogène en antimoine métallique, il dégage seulement de l'hydrogène sulfuré, sans qu'on aperçoive de soufre en même temps. Examiné au microscope, on l'a trouvé, comme on pouvait bien s'y attendre, exempt de cristaux d'oxide d'antimoine.

La liqueur obtenue après la séparation du kermès contient une quantité d'oxide d'antimoine telle que, décomposée par un acide, l'hydrogène sulfuré qui se dégage du sulfure alcalin décomposé n'est pas suffisant pour précipiter tout l'oxide d'antimoine contenu dans la liqueur, à l'état de sulfure d'antimoine. Si donc on sépare le sulfure d'antimoine par un filtre, et qu'on fasse passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient encore un précipité de sulfure d'antimoine, quoiqu'en très petite quantité. Mais ce sulfure d'antimoine ne correspond pas à l'oxide d'antimoine; si on le réduit au moyen de l'hydrogène, on voit apparaître du soufre avec l'hydrogène sulfuré.

Je n'ai pas examiné si ce phénomène dépend du soufre mélangé au sulfure d'antimoine, et qui a pu se former par la décomposition de l'hydrogène sulfuré dans l'air atmosphérique, ou s'il dépend de la présence de l'acide antimonieux formé par l'oxidation de l'oxide d'antimoine contenu dans la liqueur.

D'après tout ce que je viens de dire, on voit bien qu'il n'existe aucune analogie de composition entre le roths-piesglanzerz qu'on trouve dans la nature et le kermès antimonié; le nom de kermès minéral natif qu'on a donné à ce minéral est donc tout-à-fait impropre; il faut le re-

jeter parce qu'il donne une idée fausse de sa véritable composition.

§ II. *Du kermès obtenu par la fusion du sulfure d'antimoine avec le carbonate alcalin.*

Je me suis servi dans mes recherches d'un kermès préparé d'après la pharmacopée prussienne de 1813, en fondant ensemble une partie de carbonate de soude anhydre avec deux parties de sulfure d'antimoine, traitant la masse fondue réduite en poudre fine par l'eau bouillante et filtrant la dissolution bouillante. Par le refroidissement une quantité considérable de kermès se dépose. On en obtient bien plus que par la méthode qui consiste à faire bouillir le sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin.

Le kermès obtenu par la fusion se distingue de celui obtenu par l'ébullition, déjà par ses caractères extérieurs. Le premier possède, après le lavage, une couleur jaun-brun, tandis que le second est d'une couleur rouge-brun. Mais la différence n'existe pas seulement dans la couleur, elle se manifeste également dans d'autres propriétés.

Si l'on traite le kermès préparé d'après la pharmacopée prussienne, bien lavé et à l'état humide, par une dissolution de bitartrate de potasse, l'hydrogène sulfuré produit dans la dissolution filtrée un précipité abondant de sulfure d'antimoine. Ce kermès contient donc une quantité considérable d'antimoine oxidé.

En fondant ensemble du sulfure d'antimoine et du carbonate alcalin, une quantité considérable d'antimoine se sépare à l'état métallique. Ce phénomène, qui fut observé dans les temps les plus reculés, ne me paraît pas avoir fixé l'attention autant qu'il le mérite. On a ordinairement



expliqué cette séparation d'antimoine métallique, en admettant que l'oxide d'antimoine formé se sépare, à une température élevée et en présence de l'alcali, en antimoine métallique et en acide antimonieux.

J'ai trouvé cette explication tout-à-fait erronée. Je n'ai pas pu découvrir la présence de l'acide antimonieux, ni dans la liqueur séparée du kermès, ni dans le kermès lui-même. J'ai traité une quantité assez considérable de kermès obtenu par la fusion, après qu'il fut bien lavé et à l'état humide, par une dissolution bouillante de bitartrate de potasse; j'ai filtré la dissolution, et, après avoir séparé la majeure partie du bitartrate par l'évaporation, j'ai obtenu des cristaux volumineux et distincts d'émétique avec la forme qu'ils affectent ordinairement, mais rien autre chose que ces cristaux et ceux du bitartrate de potasse.

Je crois que c'est la meilleure méthode de distinguer d'une manière prompte et certaine l'oxide d'antimoine des degrés d'oxidation d'antimoine supérieurs, surtout s'il est combiné ou mélangé à d'autres substances.

Si l'on traite de la même manière l'acide antimonieux hydraté par une dissolution de bitartrate de potasse, on obtient une dissolution qui, par le refroidissement, se prend en gelée, et, évaporée à siccité, donne une masse gommeuse montrant çà et là des crevasses. On ne trouve pas de traces de cristaux dans la gelée.

Ainsi le kermès obtenu par la fusion du sulfure d'antimoine avec le carbonate alcalin contient de l'oxide d'antimoine. Je crus pendant quelque temps, séduit par l'autorité de Gay-Lussac et Liebig, que cet oxide faisait partie constituante du kermès. Mais quand je trouvai que la quantité d'oxide est variable dans les différentes

préparations, et qu'elle ne se trouve pas dans un rapport fixe avec le sulfure d'antimoine, j'ai rejeté cette opinion depuis longtemps, et je regarde ce kermès comme un véritable mélange. Le microscope a pleinement confirmé cette manière de voir.

En effet, ce kermès, examiné au microscope, se présente sous l'aspect de masses brunes, grenues, mélangées avec une grande quantité de cristaux. Ces cristaux se présentent tantôt sous forme de prismes à six pans allongés, tantôt sous forme d'aiguilles, qui souvent sont groupées en houppes. Ces deux espèces de cristaux ne se présentent pas à la fois dans une seule et même préparation, mais dans des préparations différentes, ils dépendent probablement du refroidissement plus ou moins prompt de la liqueur de laquelle le kermès se dépose.

Mais à l'apparence seule on voit que la quantité d'oxide d'antimoine mélangée aux espèces de kermès préparées par la même méthode est variable. Cela dépend si le kermès a été plus ou moins longtemps en contact avec la liqueur de laquelle il se précipite.

Il paraît que plus on se hâte de le filtrer après le refroidissement, moins il contient d'oxide d'antimoine mélangé; si on le sépare de la liqueur après un temps court, la liqueur claire dépose encore ensuite du kermès; mais celui-ci contient beaucoup plus d'oxide d'antimoine mélangé. J'ai obtenu, en préparant le kermès d'après la méthode citée plus haut, le filtrant et le lavant immédiatement après sa formation, un produit dans lequel on pouvait reconnaître, au microscope, beaucoup de cristaux d'oxide d'antimoine, mais qui, pulvérisé après la fusion dans une atmosphère d'acide carbonique, a présenté une poudre

presque noire, sans qu'on ait pu dire avec certitude si cette poudre tirait sur le rouge ou sur le brun.

Plusieurs kermès, tirés de différents laboratoires de pharmacie, traités de la même manière, ont tous donné une poudre qui tirait plus ou moins sur le rouge.

Tout cela nous prouve que le kermès préparé d'après cette méthode est un médicament variable et incertain. Quand il contient de l'oxide, ce qui arrive presque toujours ou au moins très souvent, il n'est qu'un mélange, mais un mélange en proportions non déterminées. Si l'on veut donner le nom de *kermès* à un tel mélange, on peut, si l'on veut, admettre avec raison qu'il contient de l'oxide d'antimoine dans sa constitution, mais ce n'est jamais une combinaison chimique d'oxide d'antimoine et de sulfure d'antimoine.

En fondant ensemble du sulfure d'antimoine et du carbonate alcalin, il se forme de l'oxide d'antimoine et du sulfure alcalin qui se combine au sulfure d'antimoine; c'est la même réaction que celle qui a lieu quand on fait bouillir dans l'eau les deux substances. En faisant bouillir la masse fondue avec de l'eau, la combinaison de sulfure se dissout, aussi bien que l'oxide d'antimoine qui se dissout à la faveur de l'excès du carbonate alcalin. Mais la quantité de carbonate alcalin n'est pas suffisante pour tenir en dissolution l'oxide d'antimoine; après le refroidissement du liquide, il se dépose avec le sulfure d'antimoine, qui se sépare, par la même cause, de la dissolution du sulfure alcalin.

Je pense que l'oxide d'antimoine qui se sépare avec le sulfure d'antimoine est presque de l'oxide pur qui n'est pas combiné à de l'alcali. Si l'on fond de l'oxide d'antimoine avec un carbonate alcalin et qu'on traite la masse

fondue par l'eau, l'oxide insoluble contient en effet plus d'alcali que l'oxide qu'on fait bouillir dans une dissolution de carbonate alcalin ; cependant la quantité d'alcali n'est pas considérable, et elle ne se trouve pas dans un rapport simple avec l'oxide d'antimoine.

Si l'on fait bouillir du sulfure d'antimoine et du carbonate de soude dans l'eau dans les proportions citées plus haut, au lieu de les fondre, on obtient, comme j'ai eu l'occasion de le dire plus haut, moins de produit ; mais le kermès obtenu, s'il n'est pas tout-à-fait exempt d'oxide d'antimoine, en contient au moins très peu ; parce que, par l'ébullition, une dissolution de carbonate alcalin attaque très peu le sulfure d'antimoine fondu réduit en poudre très fine, tandis que par la fusion il y a une décomposition complète.

Mais cette explication ne rend pas compte de la séparation de l'antimoine métallique ; elle n'est donc pas vraie, ou il faut qu'outre la réaction mentionnée, une autre ait lieu en même temps.

Si l'on traite par l'eau bouillante la masse fondue de sulfure d'antimoine et de carbonate de soude prises dans les proportions mentionnées, si l'on filtre et qu'on laisse se déposer le kermès longtemps et complètement dans un vase qu'on puisse fermer pour empêcher l'accès de l'air, si l'on évapore ensuite convenablement la liqueur, après avoir séparé le kermès sur un filtre, on obtient par le refroidissement des cristaux volumineux d'un jaune clair, qu'on reconnaît à l'instant à cause de leur forme cristalline remarquable, qui est celle de tétraèdres réguliers dont les arêtes sont en partie tronquées, pour le sel double de sulfure de sodium et de sulfure d'antimoine au maximum de soufre  $\text{Sb}^2\text{S}^5$  connu sous le nom de *sel de Schlippe*.

On sait que peu de sels préparés artificiellement cristallisent en tétraèdres, et les combinaisons naturelles affectent aussi très rarement cette forme cristalline.

Ces cristaux de sel de Schlippe se séparent les premiers, et on peut les obtenir facilement purs. Si l'on abandonne plus longtemps la dissolution à elle-même, on voit se former des cristaux d'une autre espèce, dont la quantité augmente avec le temps. Même après plusieurs mois, la formation de ces cristaux ne se ralentit pas dans des vases clos. D'après leur forme cristalline et par plusieurs essais, on a pu se convaincre que ces cristaux sont du carbonate de soude. Si, après avoir bien lavé ces cristaux, on les dissout, et qu'on ajoute à la dissolution un acide, on ne voit pas apparaître de précipité de sulfure d'antimoine.

Outre ces sels, on trouve dans la dissolution encore une combinaison de sulfure de sodium et de sulfure d'antimoine au minimum de soufre  $\text{Sb}^2\text{S}^3$ ; la dissolution de cette combinaison est précipitée, comme on le sait, par les dissolutions des carbonates alcalins en brun, tandis que le sel de Schlippe ne précipite pas par ce réactif. Il paraît que Kohl (1) a obtenu cette combinaison à l'état cristallisé, quoique impure et mélangée au sel de Schlippe.

La séparation de l'antimoine métallique qui a lieu lorsqu'on fond du sulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin, vient de la décomposition d'une partie de  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  en antimoine métallique et en sulfure d'antimoine au maximum de soufre  $\text{Sb}^2\text{S}^5$ . Cette décomposition dépend de l'affinité prédisposante du sulfure alcalin formé, de se combiner à ce sulfure d'antimoine au maximum de sul-

---

(1) *Archives de Pharmacie*, tome XVII, page 257.

furation pour produire un sulfo-sel. Il est clair que la séparation de l'antimoine métallique n'est pas due à une décomposition de l'oxide d'antimoine en acide antimonieux et en antimoine métallique.

Une petite quantité de ce sulfo-sel se forme déjà quand on fait bouillir du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin; c'est un fait que j'ai démontré plus haut. Il n'est pas probable que sa formation soit accompagnée d'une mise en liberté d'antimoine; parce que, d'après les recherches de Liebig (1), une dissolution de carbonate de soude en excès dissout à chaud le sulfure d'antimoine  $Sb^2S^3$  préparé par la voie humide d'une manière complète, sans laisser de résidu et avec dégagement d'acide carbonique. Il est à présumer qu'il s'est formé par l'oxidation d'une petite quantité d'antimoine du sulfure d'antimoine.

Le procédé le plus ancien pour préparer de l'antimoine métallique consiste à faire déflagrer un mélange de sulfure d'antimoine, de tartre brut et de nitre. Ce procédé, qui date de Basile Valentin, et par lequel on obtenait l'antimoine connu sous le nom *Regulus antimonii simplex*, fut combiné plus tard par Glauber au procédé de préparation du soufre doré, combinaison qu'on retire des scories qui se forment dans la préparation de l'antimoine métallique. On prenait ordinairement 2 parties de tartre, 1 partie de nitre, mélange qui constitue le flux noir. La préparation du *Regulus antimonii*, tant au moyen de carbonate de potasse pur (sel de tartre), qu'au moyen du flux noir, était déjà connue des alchimistes. Ordinairement on n'explique pas bien la réaction, elle est basée

---

(1) *Annales de Pharmacie*, tome VII, page 7.

sur ce fait qu'il se forme un sulfo-sel avec le sulfure d'antimoine au maximum de soufre, et qu'en même temps l'antimoine se sépare à l'état métallique. Le charbon du flux noir augmente la quantité de l'antimoine métallique par la réduction de l'oxide d'antimoine qui se forme en même temps. Les scories provenant de cette préparation du *Regulus antimonii*, traitées par l'eau, donnent une dissolution qui contient les sulfures d'antimoine au maximum et au minimum de soufre,  $Sb^2S^3$  et  $Sb^3S^3$  combinés avec le sulfure alcalin. En ajoutant un peu d'un acide, on précipite d'abord le dernier, parce qu'il est la partie constituante négative la plus faible de la dissolution; en ajoutant plus d'acide, on précipite aussi le sulfure d'antimoine au maximum de soufre, le *sulphur auratum tertiee precipitationis*.

Comme le kermès obtenu par la fusion du sulfure d'antimoine et du carbonate alcalin, n'est qu'un mélange, comme je l'ai prouvé suffisamment, je ne l'ai pas soumis à une analyse complète. Il contient évidemment une quantité de soufre moins considérable que le kermès obtenu par l'ébullition; mais cette quantité de soufre n'est pas seulement combinée à l'antimoine, une partie est unie au sodium ou au potassium, et le sulfure alcalin est sans contredit combiné avec le sulfure d'antimoine au maximum de soufre  $Sb^2S^3$ .

1,410 d'un kermès qui ne fut pas trouvé exempt de cristaux d'oxide d'antimoine, lorsqu'on l'a examiné au microscope, mais qui, fondu dans une atmosphère d'acide carbonique, a donné une poudre noire, ont fourni, par l'eau régale, 0,215 de soufre et 0,901 de sulfate de baryte ou 24,07 pour 100 de soufre. Dans des expériences exécutées antérieurement, 0,882 de kermès réduit par l'hydro-

gène ont donné 0,405 d'eau qui furent absorbés par le chlorure de calcium et 0,6515 ou 73,87 pour 100 d'un résidu métallique, qui, traité par l'acide chlorhydrique, a donné 0,075 de chlorure de sodium, ce qui tendrait à prouver que ce kermès contient une plus grande quantité de sulfo-sel que le kermès obtenu par l'ébullition.

Je ne pense pas que, même dans la préparation du kermès par la fusion, la quantité d'oxide d'antimoine mélangée puisse être telle, qu'elle soit au sulfure d'antimoine dans un rapport de 1 à 2 atomes (1).

### § III. *Du kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de potasse caustique.*

On sait qu'une dissolution de potasse caustique réagit plus promptement sur le sulfure d'antimoine qu'une dissolution d'un carbonate alcalin; le sulfure d'antimoine et l'oxide d'antimoine se forment alors bien plus facilement: le dernier se dissout aussi mieux dans une dissolution de potasse caustique que dans une dissolution de carbonate alcalin. Si l'on fait bouillir du sulfure d'antimoine fondu et réduit en poudre fine, dans un excès d'une dissolution de potasse caustique, la dissolution filtrée ne dépose pas de kermès par le refroidissement; si l'on emploie au contraire moins de potasse caustique, la liqueur filtrée dépose par le refroidissement un précipité brun foncé géla-

---

(1) La rédaction de ce Mémoire était déjà terminée quand M. Wittstock m'a assuré que la formation du sel de Schlippe, dans la préparation du kermès, d'après la Pharmacopée prussienne, lui était déjà connue depuis longtemps. Duflot aussi (voyez son *Traité pratique de Chimie pharmaceutique*, page 452) dit que le sulfo-sel de sulfure d'antimoine  $Sb \cdot S^3$  et de sulfure alcalin se décompose à une température élevée en sulfo-sel d'un sulfure d'antimoine au maximum de soufre et en antimoine métallique.



tainieux en quantité considérable, précipité qui, par son extérieur, ressemble peu au kermès préparé par d'autres procédés, mais plutôt au peroxyde de fer hydraté. Ce précipité est très difficile à laver et à sécher; en séchant, il perd très considérablement de son volume, et se présente alors sous l'aspect d'une masse dure, vitreuse, cassante et brune. Examiné au microscope, tant à l'état humide qu'à l'état sec, on ne découvre pas de traces d'oxyde d'antimoine. Si l'on traite ce kermès bien lavé et à l'état humide, par une dissolution bouillante de bitartrate de potasse, il dégage bien une faible odeur d'hydrogène sulfuré, mais on n'en retire pas de l'oxyde d'antimoine; la liqueur filtrée traitée par l'hydrogène sulfuré donne une coloration rouge très faible, mais pas de précipité. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré au commencement de la réaction et passe au noir; il ressemble alors au sulfure d'antimoine ordinaire.

Ce kermès traité par un courant d'hydrogène ne se réduit pas de la même manière que le kermès préparé par d'autres procédés, ou le sulfure d'antimoine pur; du moins il ne se réduit pas complètement. En le chauffant très fortement dans un courant d'hydrogène, il forme un globule d'antimoine métallique qui est entouré d'une masse fondue sur laquelle l'hydrogène n'exerce pas d'action sensible. On n'aperçoit pas non plus de soufre sublimé.

1,075 de kermès bien desséché ont été oxydés par l'eau régale; après avoir ajouté de l'acide tartrique, on a retiré 0,242 de soufre et 0,604 de sulfate de baryte. 1,827 du même furent traités à chaud par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout fût dissous; on a fait passer dans cette dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, et le sulfure

d'antimoine obtenu a été réduit par l'hydrogène. L'antimoine métallique pesait 1,131. La liqueur, séparée du sulfure d'antimoine, évaporée jusqu'à siccité, a donné 0,197 de chlorure de potassium pour résidu. Le résultat de l'analyse de ce kermès en centièmes est donc

|                     |       |
|---------------------|-------|
| Soufre . . . . .    | 30,26 |
| Potassium . . . . . | 5,66  |
| Antimoine . . . . . | 61,91 |
|                     | <hr/> |
|                     | 97,83 |

La perte consiste en eau qui se trouve à l'état d'eau de cristallisation du sulfo-sel qui se trouve dans le kermès. Cette supposition admise, ce kermès est composé en centièmes à l'état anhydre de

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Soufre . . . . .    | 30,93  |
| Potassium . . . . . | 5,79   |
| Antimoine . . . . . | 63,28  |
|                     | <hr/>  |
|                     | 100,00 |

61,91 parties d'antimoine exigent 23,174 de soufre pour former du sulfure d'antimoine  $Sb^2S^3$ ; le reste de soufre 7,09 se combine au 5,66 de potassium pour former du sulfure de potassium. Mais ce n'est pas du monosulfure de potassium  $KS$ , mais du trisulfure de potassium qui prend naissance, parce que 5,66 de potassium exige 7,41 de soufre pour former ce degré de sulfuration.

On voit donc clairement que ce kermès, aussi bien que celui obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin, contient le monosulfure combiné au sulfure d'antimoine au maximum de sulfuration à l'état de sulfo-sel. La quantité de ce sulfo-sel

est considérable et se trouve dans le kermès examiné, dans une proportion déterminée avec le sulfure d'antimoine  $\text{Sb}^2\text{S}^3$ . D'après l'analyse, la composition de ce kermès peut être exprimée par la formule  $(\text{KS} + \text{Sb}^2\text{S}^5) + 2\text{Sb}^2\text{S}^3$ , qui donne, en centièmes,

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Soufre . . . . .    | 31,18  |
| Potassium . . . . . | 6,33   |
| Antimoine . . . . . | 62,79  |
|                     | <hr/>  |
|                     | 100,00 |

Le sulfo-sel contenu dans le kermès traité par l'hydrogène à une température élevée ne subit aucune altération, si ce n'est qu'il perd son eau de cristallisation. Le sulfure d'antimoine au maximum de sulfuration  $\text{Sb}^2\text{S}^5$  qui fait partie de ce sulfo-sel, ne passe pas, lorsqu'on le chauffe à une température élevée dans une atmosphère d'hydrogène, à l'état de sulfure d'antimoine ordinaire  $\text{Sb}^2\text{S}^3$ . C'est pour cela que, dans le kermès obtenu par l'ébullition dans une dissolution de potasse caustique, le sulfure d'antimoine seul est changé en antimoine métallique, quand on veut traiter ce kermès par un courant d'hydrogène à une température élevée; cet antimoine surnage la masse fondue du sulfo-sel non décomposé, et l'on voit que dans cette réaction il n'est pas possible que du soufre puisse se sublimer.

En faisant bouillir ce kermès dans une dissolution de bitartrate de potasse on décompose le sulfo-sel qui y est contenu; du sulfure d'antimoine s'en sépare sans qu'il reste une trace de ce sulfure en dissolution.

Les expériences de Liebig nous prouvent que le sulfure d'antimoine au maximum de sulfuration ne se forme pas dans ce kermès par la mise en liberté de l'antimoine, parce que le sulfure d'antimoine  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  obtenu par la voie

humide se dissout complètement, sans aucun résidu, dans une dissolution de potasse caustique. Il faut bien attribuer ce résultat à l'oxidation à l'air d'une partie d'antimoine du sulfure d'antimoine. Cependant le kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de potasse caustique diffère toujours dans sa composition, et le rapport si simple trouvé par l'analyse précédente entre le sulfure d'antimoine  $Sb^2S^3$  et le sulfo-sel n'est qu'accidentel. En lavant ce kermès à l'eau chaude on se débarrassé de plus en plus de ce sulfo-sel, il devient, par son aspect extérieur, de plus en plus ressemblant au kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin. M. Bromeis a analysé dans mon laboratoire un kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de potasse caustique, mais qui fut lavé à l'eau chaude bien plus longtemps que le kermès analysé précédemment. Du reste l'analyse fut exécutée de la même manière. Le résultat qu'il a obtenu est celui-ci :

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Soufre . . . . .    | 29,44  |
| Potassium . . . . . | 3,48   |
| Antimoine . . . . . | 67,08  |
|                     | <hr/>  |
|                     | 100,00 |

67,08 parties d'antimoine exigent 25,10 parties de soufre pour former du sulfure d'antimoine, et 3,48 p. de potassium exigent 4,79 de soufre pour former un trisulfure de potassium  $KS^3$ . Ce kermès se rapproche beaucoup dans sa composition du kermès obtenu par l'ébullition dans une dissolution de carbonate alcalin. Ces expériences nous prouvent que le sulfo-sel ne fait pas partie consti-

tuante du kermès; je ne pense pas cependant qu'on puisse l'en séparer par de simples lavages à l'eau.

Si l'on voulait admettre que la petite quantité de la combinaison  $\text{KS} + \text{Sb}^2\text{S}^3$  qui se trouve dans le kermès obtenu par l'ébullition du sulfure d'antimoine dans une dissolution de carbonate alcalin, est une partie constituante du kermès, la composition qui s'accorde le mieux avec l'analyse citée dans le premier paragraphe peut s'exprimer par la formule  $(\text{KS} + \text{Sb}^3\text{S}^5) + 9\text{Sb}^2\text{S}^3$ , où 1 atome du sulfo-sel est combiné à 9 atomes de sulfure d'antimoine. Cette formule donne, pour la composition de cette combinaison en centièmes,

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Soufre . . . . .    | 27,77  |
| Antimoine . . . . . | 70,10  |
| Potassium . . . . . | 2,13   |
|                     | <hr/>  |
|                     | 100,00 |

Mais il est aussi peu probable que la quantité de sulfo-sel contenue dans ce kermès soit dans un rapport simple avec le sulfure d'antimoine, que dans le kermès obtenu par l'ébullition dans une dissolution de potasse caustique.

## MÉMOIRE

*Sur une loi relative aux densités des composés binaires, formés en proportions multiples;*

PAR M. F. AMMERMULLER.

*(Annales de Poggendorff, tome XLIX, page 341.)*

En comparant entre elles les densités du cuivre, du protoxide et du bioxide de cuivre, lesquelles sont respectivement 8,895, 5,749 et 6,4 (1), on remarque immédiatement que la densité diminue par l'oxidation, ce qui, du reste, pouvait être prévu; mais on remarque en même temps, que cette diminution n'est pas proportionnelle à la quantité d'oxigène fixée pour constituer les deux degrés d'oxidation du métal. Ainsi l'on se serait attendu à trouver la densité du bioxide moindre que celle du protoxide; mais, malgré toutes les prévisions, c'est le contraire qui a lieu. La singularité de ce fait fixa mon attention, je songeai à comparer les poids des deux combinaisons rapportés au même volume.

D'après les densités rapportées plus haut, un volume contenant 8,898 de cuivre contiendrait 5,749 de protoxide et 6,4 de bioxide en poids. Or

|                              |        |       |        |        |          |
|------------------------------|--------|-------|--------|--------|----------|
| 100 protoxid. de cuiv. cont. | 88,782 | cuiv. | et     | 11,218 | oxig.;   |
| 100 bioxide                  | »      | »     | 79,826 | »      | 20,174 » |

(1) La première d'après Hatchett, la deuxième d'après Leroyer et Dumas (à 4° cent. dans le vide), et la troisième d'après Berzélius.

Mais on a les proportions :

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 88,782 \\ 11,218 \end{array} \right\} :: 5,749 : \left\{ \begin{array}{l} 5,103 \\ 0,646 \end{array} \right\}$$


---


$$5,749$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 79,826 \\ 20,174 \end{array} \right\} :: 6,4 : \left\{ \begin{array}{l} 5,109 \\ 1,291 \end{array} \right\}$$


---


$$6,400$$

Ainsi dans 5,749 parties de protoxide de cuivre  
il y a 5,103 parties de cuivre et 0,646 d'oxygène,  
et dans 6,4 parties de bioxide de cuivre  
il y a 5,109 parties de cuivre et 1,291 d'oxygène;

c'est-à-dire que, sous le même volume, la quantité de cuivre en poids contenue dans les deux oxides est la même, et que la quantité d'oxygène du bioxide est double de celle contenue dans le protoxide; en d'autres termes, dans la transformation du protoxide de cuivre en bioxide, l'atome d'oxygène qui se fixe sur le protoxide n'augmente pas le volume de celui-ci. Pour qu'on ne fût pas tenté d'attribuer ce résultat au hasard, j'ai voulu rechercher si ces rapports se retrouvaient dans d'autres combinaisons, et j'ai reconnu qu'effectivement ces relations subsistent, ainsi que les exemples suivants le démontrent.

*2<sup>me</sup> Exemple.* — La densité du protoxide d'étain SnO est 6,666 (à 13°,33 Réaumur, Herapath); celle du bioxide d'étain SnO<sup>2</sup> 6,9 (Boullay).

100 protoxide d'étain cont. 88,028 étain et 11,972 oxig.;  
100 bioxide       »       »       78,616       »       21,384       »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 88,028 \\ 11,972 \end{array} \right\} :: 6,666 \left\{ \begin{array}{l} 5,868 \\ 0,798 \end{array} \right\}$$


---


$$6,666$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 78,616 \\ 21,384 \end{array} \right\} :: 6,9 \left\{ \begin{array}{l} 5,424 \\ 1,476 \end{array} \right\}$$


---


$$6,9$$

Ici encore l'oxygène qui se fixe sur le protoxide augmente la densité; sous le même volume les quantités pondérales d'étain restent les mêmes dans les deux oxides et celles de l'oxygène sont entre elles :: 1 : 2, rapport qui est celui des atomes d'oxygène.

3<sup>me</sup> Exemple. — La densité du protoxide de plomb (PbO) est 8,01 (à + 4° cent. dans le vide, d'après Leroyer et Dumas); celle de l'oxide puce ou bioxide (PbO<sup>2</sup>) est 9,19 (Boullay).

100 de protoxide de Pb cont. 92,829 pl. et 7,171 oxygène;  
100 de bioxide de Pb cont. 86,618 pl. et 13,382 oxygène.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 92,829 \\ 7,171 \end{array} \right\} :: 8,01 : \left\{ \begin{array}{l} 7,436 \\ 0,574 \end{array} \right\}$$


---


$$8,01$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 86,618 \\ 13,382 \end{array} \right\} :: 9,19 \left\{ \begin{array}{l} 7,96 \\ 1,23 \end{array} \right\}$$


---


$$9,19$$

Les mêmes rapports se montrent encore ici. La densité



s'accroît exactement de la quantité due à la fixation du nouvel atome d'oxygène.

4<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité du protoxide de mercure ( $\text{Hg}^2\text{O}$ ) est 10,69 (à  $13^\circ \frac{1}{3}$  Réaumur, d'après Herapath); celle du bioxide de mercure ( $\text{HgO}$ ) est 11,29 (dans le vide à  $+ 4^\circ$  cent., d'après Leroyer et Dumas).

Dans

100 de protoxide il y a 96,2 mercure et 3,8 oxygène;  
100 de bioxide il y a 92,678 mercure et 7,322 oxygène.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 96,2 \\ 3,8 \end{array} \right\} :: 10,69 : \left\{ \begin{array}{l} 10,284 \\ 0,406 \end{array} \right\}$$


---

10,69

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 92,678 \\ 7,322 \end{array} \right\} :: 11,29 : \left\{ \begin{array}{l} 10,463 \\ 0,827 \end{array} \right\}$$


---

11,29

Ici les deux oxides contiennent encore la même quantité de métal sous le même volume.

5<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité de l'oxide de molybdène ( $\text{MoO}^2$ ) est 5,666 (Berzélius); celle de l'acide molybdique ( $\text{MoO}^3$ ) = 3,49 (Berzélius).

Dans

100 oxide il y a 74,954 molybdène et 25,046 oxygène;  
100 acide il y a 66,612 molybdène et 33,388 oxygène.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 74,954 \\ 25,046 \end{array} \right\} :: 5,666 : \left\{ \begin{array}{l} 4,247 \\ 1,419 \end{array} \right\}$$


---

5,666

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 66,612 \\ 33,388 \end{array} \right\} :: 3,49 : \left\{ \begin{array}{l} 2,325 \\ 1,165 \end{array} \right\}$$


---


$$3,49$$

Cet exemple n'a de valeur qu'en admettant que l'oxide de molybdène est formé de 2 atomes de métal et 4 atomes d'oxygène; on a alors à peu près

$$4,247 = 2 \times 2,1235$$

et

$$\frac{1}{4} (1,419) = 0,355; \quad \frac{1}{3} (1,165) = 0,388.$$

On ne saurait encore décider si la nouvelle loi découverte autorise une semblable hypothèse.

6<sup>me</sup> *Exemple*.—La densité de l'oxide de tungstène ( $WO^2$ ) est = 12,1109 (à 0°, Karsten); celle de l'acide tungstique ( $WO^3$ ) = 7,1396 (à 0°, Karsten) ou = 6,12 (Berzélius).

100 d'oxide contiennent 85,54 tungstène et 14,46 oxig.;  
100 d'acide contiennent 79,773 tungstène et 20,227 oxig.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,54 \\ 14,46 \end{array} \right\} :: 12,1109 : \left\{ \begin{array}{l} 10,3596 \\ 1,7513 \end{array} \right\}$$


---


$$12,1109$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 79,773 \\ 20,227 \end{array} \right\} :: 7,1396 : \left\{ \begin{array}{l} 5,6955 \\ 1,4441 \end{array} \right\}$$


---


$$7,1396$$

$$:: 6,12 : \left\{ \begin{array}{l} 4,882 \\ 1,238 \end{array} \right\}$$


---


$$6,12$$

Si l'oxide de tungstène était formé de 2 atomes de métal et de 4 d'oxigène, on aurait  $\frac{1}{2}(10,3596) = 5,1798$ , nombre compris entre 5,6955 et 4,882, et  $\frac{3}{4}, (1,7513) = 1,3135$  nombre compris entre 1,238 et 1,4441.

7<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité de l'oxide d'antimoine ( $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ) est = 5,778 (Boullay); celle de l'acide antimonieux ( $\text{Sb}^2\text{O}^4$ ) = 6,525 (Boullay).

100 d'oxide contienn. 84,317 antimoine et 15,683 oxig. ;

100 d'acide contienn. 80,128 antimoine et 19,872 oxig.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 84,317 \\ 15,683 \end{array} \right\} :: 5,778 : \left\{ \begin{array}{l} 4,872 \\ 0,906 \end{array} \right\}$$


---


$$5,778$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 80,128 \\ 19,872 \end{array} \right\} :: 6,525 : \left\{ \begin{array}{l} 5,228 \\ 1,297 \end{array} \right\}$$


---


$$6,525$$

Ici nous retrouvons les mêmes quantités de métal sous le même volume et l'augmentation de densité proportionnelle à la fixation d'un nouvel atome d'oxigène, sans que le volume varie.

8<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité de l'acide sulfureux liquide ( $\text{SO}^2$ ) est 1,42 (Faraday); celle de l'acide sulfurique anhydre est ( $\text{SO}^3$ ) = 1,97 (à 20° cent. Bussy).

100 d'acide sulfureux cont. 50,145 soufre et 49,855 oxig. ;

100 d'acide sulfurique cont. 40,139 soufre et 59,861 oxig.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 50,145 \\ 49,855 \end{array} \right\} :: 1,42 : \left\{ \begin{array}{l} 0,712 \\ 0,708 \end{array} \right\}$$


---


$$1,42$$

12..

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 40,139 \\ 59,861 \end{array} \right\} :: 1,97 : \left\{ \begin{array}{l} 0,79 \\ 1,18 \end{array} \right\}$$

1,97

Ici l'on a à peu près  $0,712 - 0,79$  et  $\frac{3}{2}(0,708) = 1,18$ .

9<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité du protosulfure de platine (PtS) est = 6,2 (E. Davy); celle du bisulfure (PtS<sup>2</sup>) = 3,5 (E. Davy).

100 protosulfure contienn. 85,98 platine et 14,02 soufre;  
100 bisulfure contiennent 75,41 platine et 24,59 soufre.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,98 \\ 14,02 \end{array} \right\} :: 6,2 : \left\{ \begin{array}{l} 5,33 \\ 0,87 \end{array} \right\}$$

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 75,24 \\ 24,59 \end{array} \right\} :: 3,5 : \left\{ \begin{array}{l} 2,64 \\ 0,86 \end{array} \right\}$$

Si l'on admet que le protosulfure de platine est formé de 2 atomes de platine et 4 atomes de soufre, on obtient alors un résultat concordant avec les précédents. La densité du protosulfure dépasse alors celle du bisulfure, exactement de la quantité qui résulte de l'addition de 1 atome de platine; car on a très sensiblement  $5,33 = 2 \times 264$ , tandis que la quantité pondérale du soufre sous le même volume dans les deux combinaisons reste sensiblement la même. En effet, on a 0,87 et 0,86.

10<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité du chlorure de carbone (C<sup>2</sup>Cl<sup>4</sup>) est = 1,553 (Wollaston); celle du sesquichlorure de carbone (C<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>) est = 2,0 (Wollaston).

100 C<sup>2</sup>Cl<sup>4</sup> contiennent 14,73 carbone et 85,27 chlore;  
100 C<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> » 10,32 » 89,68 »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 14,73 \\ 85,27 \end{array} \right\} :: 1,553 : \left\{ \begin{array}{l} 0,229 \\ 1,324 \end{array} \right\}$$


---


$$1,553$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 10,32 \\ 89,68 \end{array} \right\} :: 2,0 : \left\{ \begin{array}{l} 0,206 \\ 1,794 \end{array} \right\}$$


---


$$2,0$$

Ici encore on a à peu près

$$0,229 = 0,206 \quad \text{et} \quad 1,794 = \frac{5}{3} \times 1,324.$$

En rapprochant les divers résultats que l'on vient de mentionner, on en déduit la loi suivante.

Lorsqu'un corps A se combine avec un corps B en plusieurs proportions, de telle sorte que le nombre d'atomes de B reste le même dans la série des composés formés, tandis que le nombre des atomes de A varie, on trouve toujours dans le même volume la même quantité pondérale de B, tandis que la quantité pondérale de A varie; ou, en d'autres termes, la condensation à laquelle se trouve A dans les combinaisons, varie proportionnellement au nombre d'atomes de A qui existent dans ces atomes composés.

Si le nombre d'atomes de chaque élément varie, alors la condensation du corps B dans les divers degrés de combinaisons varie, et elle est proportionnelle au nombre de ses atomes dans un atome de ces combinaisons.

En cherchant à donner de l'extension à ces calculs, on a bientôt reconnu que la loi ci-dessus énoncée d'une manière générale ne se vérifiait pas d'une manière constante dans toutes les applications, mais qu'elle comportait quelques modifications susceptibles cependant de se rattacher elles-mêmes à une règle fixe.

11<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité de l'eau ( $H^2O$ ) est = 1 ;  
celle du bioxide d'hydrogène ( $HO$ ) = 1,452 (Thenard).

100 eau contienn. 88,889 oxigène et 11,111 hydrog.;  
100 bioxid. d'hyd. 94,13           »           5,87  
et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 94,13 \\ 5,87 \end{array} \right\} :: 1,452 : \left\{ \begin{array}{l} 1,367 \\ 0,085 \end{array} \right\}$$


---


$$1,452$$

Un volume contenant 0,889 d'oxigène en poids et 0,111 d'hydrogène également en poids à l'état d'eau, contiendra 1,367 oxigène et 0,085 d'hydrogène à l'état d'eau oxigénée.

Ici donc les quantités pondérales d'oxigène contenues dans un même volume ne sont pas restées égales, comme elles devraient l'être, l'eau étant représentée par  $H^2O$  et le bioxide d'hydrogène par  $HO$ ; mais elles ont augmenté. Au contraire les quantités pondérales d'hydrogène ont diminué, mais non dans le rapport des nombres d'atomes de cet élément dans l'atome de chaque combinaison.

En admettant que le bioxide d'hydrogène soit formé de 2 atomes d'hydrogène et de 2 atomes d'oxigène ( $H^2O^2$ ), les quantités d'hydrogène ne seraient pas demeurées égales, mais auraient diminué; celles de l'oxigène auraient augmenté, mais non dans le rapport de la fixation d'oxigène pour constituer l'atome de bioxide d'hydrogène; car, d'après les lois précédentes, le bioxide d'hydrogène devrait contenir sous le volume correspondant à un poids 1 d'eau,

$$2 \times 0,889 = 1,778 \text{ parties d'oxigène}$$

$$0,111 \text{ parties d'hydrogène;}$$

ce qui donnerait 1,889 pour la dens. du bioxide d'hydr.

Mais 1,452 : 1,889 sensiblement :: 3 : 4.

Maintenant le nombre total d'atomes simples dans le bioxide d'hydrogène étant à celui des atomes dans l'eau :: 4 : 3, il semble que, dans ce cas, la loi trouvée plus haut peut bien être admise pour les corps simples seuls, mais que la condensation du corps composé diminue comme le nombre d'atomes simples augmente dans l'atome composé.

Une série de nouveaux exemples va servir à établir l'exactitude de la loi ainsi modifiée dans son expression.

12<sup>me</sup> Exemple. — La densité du bisulfure d'étain ( $\text{SnS}^2$ ) est = 4,415 (Boullay); celle du protosulfure ( $\text{SnS}$ ) = 5,267 (Boullay).

100 bisulfure contienn. 64,634 étain et 35,366 soufre;  
100 protosulf.    »       78,52    »       21,48    »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 64,634 \\ 35,366 \end{array} \right\} :: 4,415 : \left\{ \begin{array}{l} 2,854 \\ 1,561 \end{array} \right\}$$


---

4,415

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 78,52 \\ 21,48 \end{array} \right\} :: 5,267 : \left\{ \begin{array}{l} 4,136 \\ 1,131 \end{array} \right\}$$


---

5,267

En admettant que le protosulfure d'étain soit  $\text{Sn}^2\text{S}^2$ , c'est-à-dire contienne deux atomes de chaque élément composant, il faudrait, d'après la première loi, qu'un volume contenant 4,415 de bisulfure d'étain en poids contint en protosulfure

$$7 \times 2,854 = 5,708 \text{ étain}$$

et

$$\underline{1,561} \text{ soufre}$$

et par suite que la densité fût = 7,269

Mais il faudra modifier la loi conformément aux résul-

tats obtenus pour l'eau oxigénée; or la somme des atomes simples dans les deux sulfures étant :: 3 : 4, il faudra que la condensation des éléments du protosulfure diminue dans le rapport inverse. On posera

$$\frac{3}{4} \pm 2 \times 2,854 = 4,281 \text{ étain,}$$

$$\frac{3}{4} \times 1,561 = \underline{1,171} \text{ soufre;}$$

on aura donc pour densité 5,452, nombre qui, on le voit, coïncide assez exactement avec le nombre 5,267 observé par Boullay. Ainsi les choses se passent ici comme dans l'exemple de l'eau oxigénée.

13<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité du bichlorure de mercure ( $\text{HgCl}^2$ ) est 5,42 (Boullay); celle du protochlorure ( $\text{HgCl}$ ) = 7,14 (Boullay).

100 bichlorure cont. 74,091 mercure et 25,909 chlore;  
100 protochl. » 85,117 » 14,883 »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 74,091 \\ 25,909 \end{array} \right\} :: 5,42 : \left\{ \begin{array}{l} 4,016 \\ 1,404 \end{array} \right\}$$


---


$$5,42$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,117 \\ 14,883 \end{array} \right\} :: 7,14 : \left\{ \begin{array}{l} 6,077 \\ 1,063 \end{array} \right\}$$


---


$$7,14$$

Le protochlorure de mercure considéré comme formé de 2 atomes de mercure et 2 de chlore  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ , devrait contenir, en lui supposant une constitution analogue à celle du protosulfure d'étain,



$$\begin{aligned} \frac{3}{4} \times 2 \times 4,016 &= 6,024 \text{ mercure,} \\ \frac{3}{4} \times 1,404 &= 1,053 \text{ chlore,} \\ \hline &7,077 \end{aligned}$$

et avoir par conséquent une densité représentée par 7,077, ce qui s'accorde aussi très bien avec le nombre trouvé par Boullay.

14<sup>me</sup> *Exemple.* — La densité du bibromure de mercure ( $\text{HgBr}^2$ ) est = 5,9202 (à 0°, Karsten); celle du protobromure ( $\text{HgBr}$ ) = 7,305 (à 0°, Karsten).

100 bibromure contienn. 56,41 mercure et 43,59 brome;  
100 protobrom.    »    72,13    »    27,87    »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 56,41 \\ 43,59 \end{array} \right\} :: 5,9202 : \left\{ \begin{array}{l} 3,3396 \\ 2,5806 \end{array} \right\}$$

5,9202

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 72,13 \\ 27,87 \end{array} \right\} :: 7,307 : \left\{ \begin{array}{l} 5,270 \\ 2,037 \end{array} \right\}$$

7,307

Le protobromure, supposé formé de 2 atomes de chaque élément ( $\text{Hg}^2\text{Br}^2$ ), devrait contenir, d'après la même hypothèse sur sa constitution,

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} \times 2 \times 3,3396 &= 5,0094 \text{ mercure,} \\ \frac{3}{4} \times 2,5806 &= 1,9355 \text{ brome,} \\ \hline &6,9449 \end{aligned}$$

ce qui donnerait pour densité calculée 6,9449, nombre qui s'accorde encore assez bien avec l'expérience.

15<sup>me</sup> *Exemple*. La densité du perchlorure de soufre ( $\text{SCl}^2$ ) est = 1,68 (Dumas); celle du protochlorure ( $\text{SCl}$ ) est 1,7 (Berthollet et Bucholz).

100 perchlorure cont. 78,75 chlore et 31,25 soufre ;

100 protochlorure cont. 52,39 chlore et 47,61 soufre.

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 68,75 \\ 31,25 \end{array} \right\} :: 1,68 : \left\{ \begin{array}{l} 1,155 \\ \hline 0,525 \end{array} \right\}$$

1,680

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 52,39 \\ 47,61 \end{array} \right\} :: 1,7 : \left\{ \begin{array}{l} 0,891 \\ \hline 0,809 \end{array} \right\}$$

1,700

En admettant que la constitution du protochlorure soit  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ , il devrait, par analogie, être formé de

$$\begin{array}{l} \frac{3}{4} \times 2 \times 0,525 = 0,787 \text{ soufre,} \\ \frac{3}{4} \times 1,155 = 0,866 \text{ chlore.} \\ \hline 1,653 \end{array}$$

On a 1,653 pour la densité, ce qui concorde aussi avec l'expérience.

16<sup>me</sup> *Exemple*. La densité du sulfide hypoarsénieux ( $\text{As}^2\text{S}^2$ ) est = 3,544 (à 0°, Karsten); celle du sulfide arsénieux ( $\text{As}^3\text{S}^3$ ) est = 3,459 (à 0°, Karsten).

100 de  $\text{As}^2\text{S}^2$  cont. 70,03 arsenic et 29,97 soufre;

100 de  $\text{As}^3\text{S}^3$  » 60,9 » 39,10 »

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 70,03 \\ 29,97 \end{array} \right\} :: 3,544 : \left\{ \begin{array}{l} 2,482 \\ 1,062 \end{array} \right\}$$


---


$$3,544$$

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 60,90 \\ 39,10 \end{array} \right\} :: 3,459 : \left\{ \begin{array}{l} 2,107 \\ 1,352 \end{array} \right\}$$


---


$$3,459$$

Le sulfide arsénieux  $\text{As}^3 \text{S}^3$  devrait être formé, par analogie, de

$$\begin{array}{r} \frac{4}{3} \times 2,482 = 1,985 \text{ arsenic.} \\ \frac{2}{3} \times \frac{4}{3} \times 1,62 = 1,274 \\ \hline 3,259 \end{array}$$

Telle sera la densité calculée : celle-ci se rapproche assez de l'expérience, en faisant abstraction des petites erreurs possibles dans les pesées.

17<sup>me</sup> *Exemple.* La densité du protoxide de manganèse est = 4,726 (à 130<sup>o</sup>  $\frac{1}{3}$  R., Herapath); celle du deutoxide = 4,328 (Gehlen), et celle du peroxide 3,69 à 3,76 (Gehlen).

|                        |               |          |         |
|------------------------|---------------|----------|---------|
| 100 de protoxide cont. | 77,57 mangan. | et 22,43 | oxigène |
| 100 de deutoxide       | » 69,75       | » 30,25  | »       |
| 100 de peroxide        | » 63,36       | » 36,64  | »       |

Mais

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 77,57 \\ 22,43 \end{array} \right\} :: 4,726 : \left\{ \begin{array}{l} 3,666 \\ 1,060 \end{array} \right\}$$


---


$$4,726$$

puis

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 69,75 \\ 30,25 \end{array} \right\} :: 4,328 : \left\{ \begin{array}{l} 3,019 \\ 1,309 \end{array} \right\}$$


---


$$4,328$$

et

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 63,36 \\ 36,64 \end{array} \right\} :: 3,69 : \left\{ \begin{array}{l} 2,34 \\ 1,35 \end{array} \right\}$$


---


$$3,69$$

$$:: 3,76 : \left\{ \begin{array}{l} 2,38 \\ 1,38 \end{array} \right\}$$


---


$$3,76$$

Le protoxide de manganèse étant  $Mn^2O^2$ , le deutoxide de manganèse  $Mn^2O^3$  devrait être formé, par analogie,

$$\frac{4}{5} \times 3,667 = 2,932 \text{ manganèse,}$$

$$\frac{2}{3} \times \frac{4}{5} \times 1,060 = \frac{1,272}{4,204} \text{ oxigène;}$$

ce qui se rapproche assez de l'expérience.

De même, en admettant le peroxide et lui attribuant la formule  $Mn^2O^4$ , il devrait être formé de

$$\frac{4}{6} \times 3,666 = 2,444 \text{ manganèse,}$$

$$2 \times \frac{4}{6} \times 1,060 = \frac{1,413}{3,857} \text{ oxigène.}$$

La densité calculée 3,857 s'accorde assez bien avec l'expérience. Ainsi nous voyons que la constitution de trois séries de combinaisons de nature différente s'accorde avec la loi énoncée.

Il suit de ce qui précède,

1°. Que lorsque deux corps se combinent en proportions multiples (la condensation restant la même dans ces

combinaisons), les quantités pondérales des éléments contenus sous le même volume par les deux combinaisons (et par conséquent l'état de condensation auquel se trouve chacun de ces corps dans le composé), sont en raison directe du nombre d'atomes simples contenus dans l'atome composé ;

2°. Lorsque la condensation varie, cet effet a toujours lieu de telle façon que son accroissement ou sa diminution est en raison inverse de l'accroissement ou de la diminution du nombre d'atomes simples contenus dans les atomes composés, avec cette modification que la première loi devient applicable à cette seconde classe de composés.

Ainsi, supposons qu'un composé binaire contienne  $m$  atomes du corps A, et  $n$  atomes du corps B, en tout  $m+n$  atomes simples dans l'atome composé ; soit la condensation =  $d$  ; supposons que la condensation varie par l'admission d'un nombre  $p$  d'atomes du corps A, l'atome composé se trouvant maintenant formé de  $m+p$  atomes de A et  $n$  atomes de B ; alors la condensation sera en raison inverse du nombre d'atomes simples qui se sont ajoutés à l'atome composé. Or le nombre des atomes simples dans les atomes composés des deux combinaisons étant ::  $(m+n) : (m+n+p)$ , il s'ensuit qu'en désignant la condensation nouvelle par  $d'$ , on aura

$$d : d' :: (m+n+p) : (m+n),$$

par conséquent

$$d' = \frac{m+n}{m+n+p} \cdot d.$$

Mais comme, d'après la première loi, la condensation (c'est-à-dire la quantité pondérale sous le même volume) de A

dans la seconde combinaison doit être la  $\left(\frac{m+p}{m}\right)^{i\text{ème}}$  partie de la condensation de ce corps dans la première combinaison, cette condensation sera, pour A,

$$\left(\frac{m+p}{m}\right) \left(\frac{m+n}{m+n+p}\right) \delta,$$

$\delta$  étant la condensation de A dans la première combinaison. D'après le nombre des exemples concordants entre eux, il me semble qu'on ne saurait douter de l'exactitude de cette loi. Si de nouvelles expériences viennent lui donner encore un nouveau degré d'exactitude, on aura obtenu par-là un moyen de conclure le nombre d'atomes élémentaires qui existe dans un atome composé de la seule détermination des densités des deux composés.

D'après les exemples 10, 11, 13, 14, 15, 16, l'hypothèse que l'on a faite en doublant les atomes de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'arsenic, se trouverait justifiée.

D'autre part nous voyons, d'après les exemples n<sup>os</sup> 1, 4, 9, 11, 12, 13, 14, 15, que les composés appelés jusqu'à présent protochlorure de soufre (Cl S), protochlorure de mercure (HgCl), protochlorure d'étain (SnS), etc., sont représentés par des molécules à atomes doubles, le chlorure de soufre étant (Cl<sup>2</sup> S<sup>2</sup>), le chlorure de mercure (Hg<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>), le sulfure d'étain (Sn<sup>2</sup>S<sup>2</sup>). Ces composés devront sans doute être nommés ainsi et être représentés par ces formules.

Avant tout, il est maintenant à désirer que des expériences soient entreprises pour déterminer la densité des matières chimiquement pures, afin de pouvoir admettre comme données positives les nombres de l'expérience, et les mettre ensuite en regard des résultats calculés d'après ces lois.

De telles recherches jetteraient quelque lumière sur des relations de densités dont la loi que nous venons de développer ne donne pas encore la clé. Il serait notamment digne d'intérêt de pénétrer la cause qui fait qu'en passant d'un degré de combinaison à l'autre (d'une première oxidation à une suroxidation), la condensation des deux corps tantôt reste la même, tantôt varie au contraire et en raison inverse du nombre d'atomes.

Ainsi la nouvelle loi rendra compte des rapports que l'on observe dans la condensation de deux corps qui forment entre eux une série de combinaisons, mais l'obscurité enveloppera encore la cause qui détermine la condensation d'un corps et ses variations, surtout dans ses combinaisons avec des corps de nature différente.

---

*Note de M. Poggendorff.*

Il ne sera pas superflu de remarquer que la loi établie par l'auteur peut recevoir une autre expression qui peut faire apprécier facilement le degré de concordance des calculs avec l'expérience. La loi pourrait recevoir l'énoncé suivant : *Les densités des combinaisons d'un radical avec un corps électro-négatif sont-elles comme les poids atomiques de ces composés ou comme des multiples de ces poids par certaines fonctions simples?*

|                                                                       | DENSITÉS OBSERVÉES. | DENSITÉS CALCULÉES<br>du degré supérieur<br>de la combinaison. |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| Cu <sup>2</sup> O : Cu <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....              | 5,749 : 6,4         | 6,394                                                          |
| SnO : SnO <sup>2</sup> .....                                          | 6,666 : 6,9         | 7,457                                                          |
| PbO : PbO <sup>2</sup> .....                                          | 8,01 : 9,19         | 8,586                                                          |
| Hg <sup>2</sup> O : Hg <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....              | 10,69 : 11,29       | 11,10                                                          |
| Mo <sup>2</sup> : MoO <sup>3</sup> .....                              | 5,666 : 3,49        | 6,376 = 2 × 3,188                                              |
| WO <sup>2</sup> : WO <sup>3</sup> .....                               | 12,111 : 6,61       | 12,987 = 2 × 6,493                                             |
| Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ..... | 5,778 : 6,525       | 6,08                                                           |
| SO <sup>2</sup> : SO <sup>3</sup> .....                               | 1,42 : 1,97         | 1,774                                                          |
| PtS : PtS <sup>2</sup> .....                                          | 6,2 : 3,5           | 7,069 = 2 × 3,534                                              |
| CCl <sup>2</sup> : CCl <sup>3</sup> .....                             | 1,553 : 2,0         | 1,760                                                          |
| H <sup>2</sup> O : H <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....                | 1,00 : 1,452        | 1,889 = $\frac{2}{3}$ × 1,417                                  |
| SnS : SnS <sup>2</sup> .....                                          | 5,267 : 4,415       | 6,398 = $\frac{2}{3}$ × 4,265                                  |
| HgCl : HgCl <sup>2</sup> .....                                        | 7,14 : 5,42         | 8,293 = $\frac{2}{3}$ × 5,469                                  |
| HgBr : HgBr <sup>2</sup> .....                                        | 7,307 : 5,920       | 9,344 = $\frac{2}{3}$ × 6,230                                  |
| SrCl : SrCl <sup>2</sup> .....                                        | 1,70 : 1,68         | 2,590 = $\frac{2}{3}$ × 1,627                                  |
| As <sup>2</sup> S <sup>3</sup> : As <sup>2</sup> S <sup>5</sup> ..... | 3,544 : 3,459       | 4,075 = $\frac{2}{3}$ × 3,260                                  |
| Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : Mn <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ..... | 4,726 : 4,328       | 5,256 = $\frac{2}{3}$ × 4,205                                  |
| Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> : Mn <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ....  | 4,726 : 3,72        | 5,786 = $\frac{2}{3}$ × 3,857                                  |

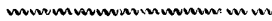
La dernière colonne contient les densités du degré supérieur de la combinaison, calculé d'après les poids atomiques des deux combinaisons notées dans la première colonne et d'après la densité de la combinaison du degré inférieur. Comme cette dernière densité doit être en général considérée comme entachée d'erreurs, cette circonstance détermine déjà nécessairement une différence entre le calcul et l'expérience pour la densité du degré supérieur, lors même (ce qui est peu admissible) que celle-ci serait exempte d'erreurs.

Cependant cette concordance dans la plupart des cas est telle, qu'on peut considérer la loi énoncée au moins comme une approximation. Elle ne peut pas être rigou-



reuse, parce que les densités varient avec la température, tandis que les poids atomiques en sont indépendants.

Comme on le voit d'ailleurs, il y a concordance presque complète du calcul avec l'expérience dans sept cas ; dans trois cas le résultat du calcul doit être réduit de moitié, et dans les huit derniers cas, les coefficients de réduction ont des fractions qui sont le quotient du nombre d'atomes de la combinaison inférieure par le nombre d'atomes de la combinaison supérieure.



*Recherches chimiques sur l'huile de pommes de terre ;*

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

—

(DEUXIÈME MÉMOIRE.)

—

Le premier Mémoire que j'ai publié sur cette substance présentant des lacunes, j'ai cru devoir les combler dès que j'en aurais à ma disposition une quantité suffisante. Ayant été assez heureux pour en posséder dans ces derniers temps une centaine de grammes, j'entrepris de nouvelles recherches dont je vais exposer succinctement les résultats.

J'avais déjà fait connaître la constitution des bromhydrate et iodhydrate d'amilène. L'existence du chlorhydrate ne présentait aucune importance théorique ; néanmoins j'eus l'idée de la préparer, afin de compléter la série. Cette préparation s'effectue, du reste, avec la plus grande faci-

lité, en soumettant à la distillation un mélange d'huile et de perchlorure de phosphore.

Comme je n'avais pu jusqu'à présent isoler l'éther amilique, du moins dans un état de pureté qui permît de le caractériser et ne pût laisser aucun doute sur son existence, j'entrepris de préparer un éther composé correspondant aux éthers oxalique ou acétique de l'alcool; je parvins à produire avec facilité l'acétate d'amilène en distillant un mélange d'huile de pommes de terre, d'acétate de potasse et d'acide sulfurique concentré.

Je reviendrai tout-à-l'heure avec quelques détails sur ce composé lorsque j'en décrirai l'histoire. En faisant passer un courant de chlore dans l'acétate d'amilène, sous l'influence de la lumière diffuse, je produisis un éther chloré correspondant à l'éther acétique chloré de M. Malaguti. Cet éther se détruit à son tour, sous l'influence simultanée du chlore et de la lumière solaire, en donnant naissance à de nouveaux produits.

Enfin, je suis parvenu à transformer l'huile de pommes de terre en acide valérianique, sous l'influence simultanée du noir de platine et de l'air.

*Chlorhydrate d'amilène.* — A l'état de pureté c'est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique assez agréable, insoluble dans l'eau, bouillant vers 102°, parfaitement neutre au papier de tournesol et n'exerçant aucune action sur le nitrate d'argent. Si l'on en approche un corps en ignition, il s'enflamme, brûle avec une flamme bordée de vert, et le produit de la combustion précipite alors abondamment le nitrate d'argent. Cette substance se comporte donc, comme on le voit, absolument à la manière de l'éther hydro-chlorique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les nombres suivants :

I. 0<sup>gr</sup>,410 de cette substance m'ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre,

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Eau . . . . .              | 0,378 |
| Acide carbonique . . . . . | 0,844 |

II. 0<sup>gr</sup>,520 du même composé ont donné

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Eau . . . . .              | 0,480 |
| Acide carbonique . . . . . | 1,069 |

III. 0<sup>gr</sup>,360 décomposés par la chaux vive, m'ont donné un résidu de chlorure d'argent pesant 0,4895, qui représente 0,1204 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

|                     |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Carbone . . . . .   | 56,09 | 56,03 | »     |
| Hydrogène . . . . . | 10,26 | 10,60 | »     |
| Chlore . . . . .    | »     | »     | 33,44 |

résultats qui s'accordent parfaitement avec la formule  $C^{20} H^{22} Cl^2$ . En effet, on a

|                    |                |               |
|--------------------|----------------|---------------|
| $C^{20}$ . . . . . | 750,00         | 56,38         |
| $H^{22}$ . . . . . | 137,50         | 10,33         |
| $Cl^2$ . . . . .   | 442,64         | 33,29         |
|                    | <u>1330,14</u> | <u>100,00</u> |

Ce composé se prépare en distillant parties égales en poids d'huile de pommes de terre et de perchlorure de phosphore, lavant le produit de la distillation à plusieurs reprises avec de l'eau alcalisée par de la potasse, séchant le liquide sur du chlorure de calcium fondu, et le distillant après un séjour convenable sur cette matière au bain d'eau saturée de sel marin.

*Chlorhydrate d'amilène chloré.* — On sait, par les belles  
13..

recherches de M. Regnault, que l'éther chlorhydrique étant soumis à l'action du chlore sous l'influence de la lumière solaire, se transforme en une série de produits qui résultent de la perte successive d'un certain nombre d'équivalents d'hydrogène et de la fixation d'un nombre égal d'équivalents de chlore; j'essayai de rechercher si l'analogie qui existe entre l'huile de pommes de terre et l'alcool sur un si grand nombre de points se soutiendrait encore dans cette circonstance. Comme il eût été fort difficile dans une substance si riche en hydrogène, de saisir les produits intermédiaires qu'avait si habilement étudiés M. Regnault, je me proposai d'étudier seulement l'action finale du chlore c'est-à-dire la transformation ultime du chlorhydrate d'amilène en un chlorure de carbone  $C^{20} Cl^{24}$ . En conséquence, je plaçai quelques grammes de ce produit dans un flacon rempli de chlore sec, et j'exposai celui-ci à l'action directe des rayons solaires. Dans le commencement j'aperçus un dégagement abondant d'acide hydro-chlorique qui diminua bientôt, et il arriva une époque où, malgré la forte insolation de juillet et d'août, toute action vint à cesser. J'examinai alors le produit de la réaction. Après sa purification, ce composé se présenta sous la forme d'un liquide assez limpide, incolore, doué d'une odeur forte et comme camphrée. Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. 0<sup>gr</sup>,428 m'ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre,

Eau..... 0,032

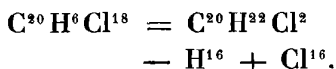
Acide carbonique.... 0,249

II. 0,500 de la même substance, décomposés par la chaux vive, ont donné un résidu de chlorure d'argent pesant 1,692, ce qui représente 0<sup>gr</sup>,4165 de chlore.

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent

|                | I.    | II.   |
|----------------|-------|-------|
| Carbone.....   | 15,86 | »     |
| Hydrogène..... | 0,81  | »     |
| Chlore.....    | »     | 83,30 |

et s'accordent parfaitement avec la formule



En effet, on a

|                        |        |        |
|------------------------|--------|--------|
| C <sup>20</sup> .....  | 750,0  | 15,71  |
| H <sup>6</sup> .....   | 37,5   | 0,79   |
| Cl <sup>18</sup> ..... | 3983,8 | 83,50  |
|                        | <hr/>  | <hr/>  |
|                        | 4771,3 | 100,00 |

La faible quantité d'hydrogène qui reste dans ce composé et l'énorme quantité de chlore qui s'y est fixée me portent à croire que si la réaction était suffisamment prolongée et l'action de la lumière solaire assez énergique, on parviendrait à transformer le chlorhydrate d'amilène en un chlorure de carbone, comme cela a lieu pour l'éther hydro-chlorique.

*Acétate d'amilène.* — A l'état de pureté c'est un liquide incolore, très limpide, volatil, sans décomposition, bouillant vers 125°. Il possède une odeur éthérée et aromatique qui rappelle un peu celle de l'éther acétique; sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'eau; il est insoluble dans ce liquide, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, l'huile de pommes de terre, etc. L'acide sulfurique concentré ne le colore pas à froid; en chauffant il se manifeste une coloration jaune rougeâtre: 51

l'on élève davantage la température, il s'établit une réaction destructive, la matière noircit et il se dégage de l'acide sulfureux. Mis en contact avec une dissolution aqueuse de potasse il l'altère très lentement ; une dissolution alcoolique de cette base l'altère assez rapidement au contraire, il se produit un acétate alcalin et l'huile se régénère.

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

I. 0<sup>g</sup>,260 d'acétate d'amilène m'ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre,

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| Eau.....              | 0,242 |
| Acide carbonique.. .. | 0,614 |

II. 0<sup>g</sup>,350 m'ont donné

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| Eau.....              | 0,336 |
| Acide carbonique..... | 0,829 |

III. 0<sup>g</sup>,410 du même produit, mais d'une autre préparation, m'ont donné

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| Eau.....              | 0,401 |
| Acide carbonique..... | 0,969 |

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

|                | I.     | II.    | III.   | Calcul. |
|----------------|--------|--------|--------|---------|
| Carbone. . . . | 64,38  | 64,57  | 64,45  | 64,62   |
| Hydrogène.. .  | 10,51  | 10,66  | 10,87  | 10,75   |
| Oxigène. . . . | 25,11  | 24,77  | 24,68  | 24,63   |
|                | <hr/>  | <hr/>  | <hr/>  | <hr/>   |
|                | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00  |

Ce produit n'éprouvant pas la plus légère altération par

l'action de la chaleur, je pris la densité de sa vapeur, afin de pouvoir contrôler les résultats de mes analyses.

Voici les nombres que j'ai obtenus :

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Température de l'air.....     | 22°                 |
| Température de la vapeur..... | 168°                |
| Excès de poids du ballon..... | 0 <sup>g</sup> ,727 |
| Capacité du ballon.....       | 302 <sup>cc</sup> . |
| Baromètre.....                | 0 <sup>m</sup> ,725 |
| Air restant.....              | 0                   |

D'où l'on déduit  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Poids du titre.....} = 5,791 \\ \text{Densité rapportée à l'air} = 4,458, \end{array} \right.$

résultat qui s'accorde parfaitement avec le calcul. En effet, on a

$$\begin{array}{r} 28 \text{ vol. C} = 28 \times 0,413 = 11,564 \\ 28 \text{ vol. H} = 28 \times 0,0688 = 1,926 \\ 4 \text{ vol. O} = 4 \times 1,1026 = 4,410 \\ \hline 17,900 \\ 4 = 4,475 \end{array}$$

D'où l'on voit que non-seulement ce composé possède une composition parfaitement analogue à celle de l'éther acétique; mais qu'il présente encore le même mode de division moléculaire.

Ce produit se prépare avec la plus grande facilité en soumettant à la distillation un mélange de deux parties d'acétate de potasse, une partie d'huile de pommes de terre et une partie d'acide sulfurique concentré, lavant le produit avec de l'eau alcalisée, séchant le produit sur du chlorure de calcium et le distillant ensuite sur du massicot.

Je regrette de n'avoir pu produire l'oxalate d'amilène, afin de constater si, de même que pour l'éther oxalique, sa molécule réduite en vapeur ne donne que 2 volumes.

*Acétate d'amilène chloré.* — En faisant passer un courant de chlore dans de l'acétate d'amilène bien desséché, il commence à s'attaquer à la température ordinaire et le liquide s'échauffe; mais il arrive bientôt une époque où toute action cesse. Si l'on place alors la cornue qui contient la matière dans un bain-marie dont la température est entretenue à 100°, et qu'on continue à faire passer le courant de chlore jusqu'à ce que le dégagement d'acide hydro-chlorique vienne à cesser complètement, on trouve que la substance est convertie en un nouveau produit qui contient du chlore et peut se représenter, comme nous le verrons tout-à-l'heure, par la formule  $C^8 H^6 O^3$ ,  $C^{20} H^{18} OCl^4$ . C'est, comme on le voit dans la série amilique, le produit qui correspond à l'éther acétique chloruré de M. Malaguti.

En traitant le produit ainsi préparé par une dissolution de sous-carbonate de soude, le lavant ensuite à grande eau et le séchant enfin par une longue exposition dans le vide desséché par l'acide sulfurique, on l'obtient tout-à-fait pur. En cet état, c'est un liquide incolore assez mobile, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, plus pesant que ce liquide, soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther; soumis à l'action d'une température supérieure à 150° il jaunit; il s'altère complètement par la distillation.

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

I. 0<sup>g</sup>,370 m'ont donné, par leur combustion avec l'oxide de cuivre,

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Eau.....            | 0 <sup>g</sup> ,204 |
| Acide carbonique... | 0 <sup>g</sup> ,571 |



II. 0<sup>g</sup>,408 du même produit ont donné :

|                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| Eau . . . . .              | 0 <sup>g</sup> ,221 |
| Acide carbonique . . . . . | 0 <sup>g</sup> ,634 |

III. 0<sup>g</sup>,510 du même produit, décomposés par la chaux vive, m'ont donné un résidu de chlorure d'argent pesant 0<sup>g</sup>,731, ce qui représente 0<sup>g</sup>,180 de chlore.

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent :

|                     |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Carbone . . . . .   | 42,14 | 42,38 | »     |
| Hydrogène . . . . . | 6,17  | 5,97  | »     |
| Chlore . . . . .    | »     | »     | 35,29 |
| Oxigène . . . . .   | »     | »     | »     |

résultats qui s'accordent parfaitement avec la formule :

|                           |        |        |
|---------------------------|--------|--------|
| C <sup>28</sup> . . . . . | 1050   | 42,25  |
| H <sup>24</sup> . . . . . | 149,8  | 6,03   |
| Cl <sup>4</sup> . . . . . | 885,4  | 35,63  |
| O <sup>4</sup> . . . . .  | 400,0  | 16,19  |
|                           | <hr/>  | <hr/>  |
|                           | 2485,2 | 100,00 |

En plaçant ce produit dans un flacon rempli de chlore sec sous l'influence de la lumière solaire, le chlore est d'abord absorbé avec assez de rapidité; bientôt l'action se ralentit, mais néanmoins continue toujours; 10 grammes d'acétate d'amilène chloruré ont déjà absorbé 27 litres de chlore, le liquide n'a pas pris de viscosité et l'on voit de petites aiguilles cristallines apparaître dans la masse; il y a tout lieu de croire que l'action étant épuisée, ce qui demandera peut-être quelques mois encore, le composé aura perdu tout son hydrogène et se trouvera probablement transformé dans le composé C<sup>8</sup>Cl<sup>6</sup>O<sup>3</sup>, C<sup>20</sup>Cl<sup>22</sup>O, analogue à celui que M. Leblanc a

obtenu par l'action prolongée du chlore sur l'éther acétique.

*Transformation de l'huile de pommes de terre en acide valérianique.*

MM. Dumas et Stass, dans leur travail si remarquable sur l'action réciproque des alcalis et des alcools, ont démontré que l'huile de pommes de terre se convertit tout entière en valérate de potasse sous l'influence de cette base et d'une température de 200° environ; il restait à faire voir que l'huile de pommes de terre était susceptible de se transformer pareillement en acide valérique sous l'influence oxidante de l'air. Or, on sait que l'alcool et l'esprit de bois se transforment facilement et d'une manière assez prompte, le premier en acide acétique, le second en acide formique, sous l'influence simultanée du noir de platine et de l'oxygène atmosphérique; eh bien! je me suis assuré qu'il en est de même de l'huile de pommes de terre; seulement ici, afin que l'action s'accomplisse, il est nécessaire d'échauffer préalablement le noir de platine et d'y verser goutte à goutte de l'huile en quantité seulement suffisante pour l'imbiber. Si l'on opère dans une cloche ouverte à sa partie supérieure, celle-ci étant placée sur une assiette qui contient de l'eau, on voit ruisseler contre ses parois un liquide qui se dissout en partie dans l'eau, en lui communiquant une réaction acide; en saturant la liqueur acide par de l'eau de baryte, évaporant à sec et décomposant le produit salin par l'acide phosphorique, on obtient un liquide qui possède toutes les propriétés qui servent à caractériser l'acide valérianique.

*Conclusion.*

Il résulte de l'ensemble des faits contenus dans mon premier Mémoire et dans ce dernier, qu'il existe la plus frappante analogie entre l'huile de pommes de terre et l'alcool ordinaire. Si pour la première de ces deux substances je n'ai pu réaliser jusqu'à présent les combinaisons si nombreuses qu'a fournies la seconde, cela tient d'une part à la très faible quantité de produit que j'ai eu à ma disposition, puisque je n'ai possédé en tout qu'un litre et demi d'huile impure, et que j'ai dû nécessairement perdre une quantité considérable de produit en essais infructueux dans le commencement de ces recherches; de l'autre à ce que l'équivalent de ce composé étant plus complexe que l'équivalent de l'alcool du vin les combinaisons correspondantes présentent plus de difficultés à se réaliser.

Néanmoins si l'on jette les yeux sur les deux tableaux suivants, où l'on a placé en regard les composés qui se correspondent dans la série de l'alcool et dans la série amilique, on se convaincra que ces deux substances sont très voisines l'une de l'autre.

|                           |                                     |                            |                                           |
|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| Alcool.....               | $C^5 H^8, H^4 O^2.$                 | Huile de pommes de terre.  | $C^{20} H^{20}, H^4 O^2.$                 |
| Éther.....                | $C^8 H^8, H^2 O.$                   | Éther amilique.....        | $C^{20} H^{20}, H^2 O.$                   |
| Éther chlorhydrique.....  | $C^8 H^8, Cl^2 H^2.$                | Chlorhydrate d'amilène..   | $C^{20} H^{20}, Cl^2 H^2.$                |
| — bromhydrique...         | $C^8 H^8, Br^2 H^2.$                | Bromhydrate .....          | $C^{20} H^{20}, Br^2 H^2.$                |
| — iodhydrique.....        | $C^8 H^8, I^2 H^2.$                 | Iodhydrate.....            | $C^{20} H^{20}, I^2 H^2.$                 |
| .....                     | .....                               | .....                      | .....                                     |
| Acide sulfovinique.....   | $2SO^3, C^8 H^8, H^2 O.$            | Acide sulfoamilique.....   | $2SO^3, C^{20} H^{20}, H^2 O.$            |
| Sulfovinatc de baryte.... | $SO^3, BaO + SO^3, C^8 H^8, H^2 O.$ | Sulfoamilate de baryte...  | $SO^3, BaO + SO^3, C^{20} H^{20}, H^2 O.$ |
| Étheracétique.....        | $C^8 H^6 O^3, C^6 H^8, H^2 O.$      | Acétate d'amilène.....     | $C^8 H^6 O^3, C^{20} H^{20}, H^2 O.$      |
| Éther acétique chloruré.. | $C^8 H^6 O^3, C^6 H^6 OCl^4.$       | Acétate d'amil. chloruré.. | $C^8 H^6 O^3, C^{20} H^{18} OCl^4.$       |
| Ethéréne.....             | $C^8 H^8.$                          | Amilène.....               | $C^{20} H^{20}.$                          |
| Aldéhyde.....             | $C^8 H^8 O^2.$                      | Aldéhyde amilique.....     | $C^{20} H^{20} O^2$ (Dumas et Stass).     |
| Acide acétique.....       | $C^8 H^8 O^4.$                      | Acide valérique.....       | $C^{20} H^{20} O^4.$                      |

Dans ce Mémoire, j'ai adopté pour le poids atomique du carbone le nombre 37,5, qui résulte des expériences de MM. Dumas et Stass, et 0,413 pour la densité de sa vapeur.

## NOTE

*Sur les causes qui déterminent le degré d'élevation des sons (1);*

PAR FÉLIX SAVART.

On admet généralement que le degré d'élevation des sons dépend uniquement du nombre plus ou moins grand des impulsions produites sur l'organe de l'ouïe dans un temps donné, par l'arrivée successive des ondes sonores. Néanmoins cette condition du nombre des impulsions ne suffit pas à elle seule pour déterminer le degré d'élevation des sons; il faut encore, ainsi que nous allons le voir, que les ondes qui arrivent à l'organe de l'ouïe ne partent pas alternativement de deux ou plusieurs points différents.

La démonstration expérimentale de cette proposition peut être donnée de plusieurs manières.

Supposons d'abord qu'on ait deux roues dentées portant le même nombre de dents, que ces roues soient montées sur le même arbre, et enfin, qu'elles puissent être écartées et rapprochées jusqu'au contact, mais en restant cependant, l'une par rapport à l'autre, dans cette relation de position, que les dents de l'une correspondent toujours au milieu des intervalles qui séparent les dents de l'autre. Ces roues étant ainsi disposées, il

---

(1) Les expériences contenues dans cette Note ont été faites en 1830; diverses circonstances en ont retardé la publication.

est clair que si on les fait résonner à la fois, en leur présentant une carte, une lame mince de bois ou de corne, il partira de chacune une série d'ondes qui viendront frapper l'organe de l'ouïe, et que le nombre des impulsions produites sur cet organe, dans le même temps, sera double de ce qu'il serait si l'on ne faisait parler qu'une seule roue. Cependant l'expérience montre que le son est le même, quand on fait parler les deux roues, que quand on n'en fait parler qu'une seule, soit que l'écart des roues soit très petit ou qu'il soit très grand; elle montre même que quand les roues sont arrivées au contact et qu'on les fait parler avec la même carte, le son ne change pas, que jamais il ne monte à l'octave.

Cette expérience a été variée de diverses manières et elle a constamment donné le même résultat : par exemple, les roues étant au contact et ayant toujours leurs dents entrecroisées, on les faisait parler à la fois avec une lame mince de bois, appuyée sur un support, et dont un angle correspondait exactement au plan de jonction des roues; malgré cela le son était encore le même que s'il n'y avait eu qu'une seule roue : et cependant alors le nombre des chocs était le même que s'il se fût agi d'une roue unique, ayant un nombre de dents double; la seule différence qu'on puisse voir dans les deux cas, c'est que, dans l'un, les ondes partent d'un point unique, et que, dans l'autre, elles partent alternativement de deux points différents, quoique très voisins.

Il résulte donc de cette expérience que le degré d'élévation des sons ne dépend pas seulement du nombre des impulsions, mais qu'il faut de plus, pour le déterminer, que les ondes ne partent pas alternativement de deux points différents. Quoique cette conséquence, qui n'est

au reste que l'expression pure et simple du fait lui-même, paraisse rigoureuse, néanmoins il était nécessaire d'en vérifier l'exactitude dans un certain nombre de cas. A cet effet, on a fait arriver sur la face latérale des dents d'une roue animée d'une vitesse uniforme, deux jets d'air lancés par de petits orifices pratiqués dans une même plaque, et dont l'écart était égal à la moitié de l'intervalle qui séparait les dents de la roue. Cette plaque, qui était fixée au bout d'un tube communiquant avec un réservoir à air comprimé, ayant été approchée le plus près possible de la face latérale de la roue, sans la toucher, et de manière que les orifices fussent placés concentriquement avec la roue, on a reconnu que le son produit par l'ouverture et la fermeture périodiques de ces orifices était exactement le même que celui qu'on obtenait de la roue en la faisant parler avec une carte, c'est-à-dire que le son ne montait pas à l'octave, comme on aurait pu le présumer. Cependant, dans cette expérience, le nombre de fois que les orifices étaient débouchés était le double du nombre des chocs produits par les dents de la roue, puisque chaque dent fermait et découvrait successivement les deux orifices, tandis qu'elle frappait une seule fois la carte. Dans ce cas les points d'où les ondes partaient alternativement étaient encore très rapprochés; néanmoins tout se passait comme s'il n'était parti des ondes que d'un seul point: en un mot, on avait deux sons à l'unisson.

On peut encore faire une expérience du même genre avec l'appareil à barre que j'ai anciennement imaginé, et qui se compose d'une barre montée sur un axe placé au milieu de sa longueur, et dont chaque moitié passe, à chaque révolution, dans une longue fente formée par deux planches placées horizontalement, tandis que la barre

tourne dans un plan vertical. Cet appareil n'est ordinairement armé que de deux paires de planches que la barre franchit simultanément : or, si l'on y ajoute deux autres paires de planches formant un angle droit avec les premières, il semblerait que le nombre de fois que la barre passe dans ces fentes étant double, pour la même vitesse de rotation, le son devrait monter à l'octave; mais l'expérience montre encore qu'il reste le même, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que des ondes qui partent alternativement de deux points différents donnent toujours lieu à deux sons, et non à un seul son dont le degré d'élévation serait déterminé par le nombre total des impulsions produites sur l'organe de l'ouïe.

On doit à M. Cagniard-Latour l'observation récente d'un fait qui vient tout naturellement se classer parmi ceux que nous venons de rapporter, et qui ne peut être non plus expliqué que de la même manière. Ce physicien distingué a constaté qu'un petit appareil, qu'il appelle marteau musical, et qui se compose d'un bout de tube de verre monté sur un arbre tournant excentriquement entre deux montants, qu'il frappe chacun une fois par chacune de ses révolutions, ne faisait entendre que le son qui convient à un seul choc par révolution. Les ondes partant alternativement, dans ce cas, tantôt de l'un des montants, et tantôt de l'autre, il en résulte deux sons rigoureusement à l'unisson, que l'oreille confond par conséquent en un seul, mais qui sont cependant distincts l'un de l'autre. Un phénomène tout-à-fait analogue peut être produit encore plus simplement au moyen d'une verge de métal, fixée par un bout et libre par l'autre, qu'on fait vibrer, à l'aide d'un archet, entre deux montants ou supports immobiles écartés convenablement pour



que la verge aille les frapper lorsqu'elle atteint, soit dans un sens, soit dans l'autre, la limite de son excursion. On observe en effet que le son est invariable, soit que la verge frappe périodiquement ces deux supports, soit qu'on ne lui en fasse frapper qu'un seul, ou bien qu'on la laisse tout-à-fait libre.

M. Cagniard-Latour a cherché à rapprocher le fait du marteau musical d'un fait plus anciennement observé et qui consiste en ce que quand on détermine, par le moyen de la sirène, le son d'une corde vibrante, on trouve toujours que le nombre des oscillations de la corde est double de celui des sorties de l'air par les orifices de la sirène. Mais ce fait n'a aucune analogie avec celui du marteau musical, et depuis longtemps nous en avons donné une explication qui semble exacte. En effet, chaque sortie de l'air engendrant une onde condensée qui se propage avec la vitesse propre au son, ces ondes sont séparées par un intervalle sans condensation ni dilatation, dont la longueur dépend du temps pendant lequel les orifices ont été simultanément fermés; par conséquent chaque sortie de l'air correspond à l'oscillation comprimante de la corde qui vibre, et chaque fermeture à l'oscillation dilatante; donc une seule ouverture des orifices de la sirène vaut deux oscillations simples de la corde. On peut faire la même observation sur les sons des roues dentées, pour lesquelles aussi un seul choc correspond à deux oscillations simples d'un corps vibrant.

Des faits contenus dans cette note, il résulte donc que le degré d'élévation des sons ne dépend pas seulement du nombre des impulsions isochrones qui arrivent à l'oreille dans un temps donné, et qu'il faut de plus que les ondes ne partent pas alternativement de points différents. Il ne

faudrait pas penser que cette proposition pourrait être changée en celle-ci : que les ondes, pour constituer une même série, doivent partir d'un point unique invariable ; car un grand nombre de faits montrent que le lieu d'où partent les ondes peut se déplacer continuellement, sans que le son soit altéré. C'est ainsi que si l'on passe rapidement une carte sur les dents d'une roue immobile, il se produit un son qui est le même que si la carte était fixe et que la roue tournât avec la vitesse qu'avait la carte dans le premier cas. Tout le monde sait d'ailleurs qu'un corps sonore peut se mouvoir avec vitesse, dans toute sorte de directions, sans que le son qu'il produit soit modifié.

Tout extraordinaire que paraisse, au premier coup d'œil, le résultat auquel les faits précédents conduisent, néanmoins on aurait pu le prévoir en faisant attention que les ondes sonores jouissent de la propriété de se superposer sans se confondre, sinon sans s'influencer réciproquement. On sait qu'il n'arrive jamais que deux sons à l'unisson, produits par le même instrument ou par des instruments différents, fassent entendre un son à l'octave aiguë ; et cependant il doit arriver souvent alors que les ondes sont entrecroisées et que le nombre des impulsions imprimées à l'organe de l'ouïe se trouve doublé.

Un exemple des plus frappants en ce genre nous est encore donné par les corps qui se subdivisent en parties vibrantes qui exécutent toutes le même nombre de vibrations dans le même temps, et qui, par conséquent, produisent des sons exactement à l'unisson. En effet, supposons qu'on ait une plaque circulaire qui soit le siège d'un mode de division composé, par exemple, de deux lignes nodales qui se coupent rectangulairement ; deux secteurs

opposés s'élèveront, engendreront chacun une onde condensée, tandis que les deux autres s'abaisseront et engendreront chacun une onde dilatée : ces ondes étant produites exactement au même instant et se propageant dans tous les sens, avec une égale vitesse, elles se rencontreront, et les mouvements qu'elles exciteront dans les molécules de l'air seront à une certaine distance de la plaque exactement de sens contraire et d'égale énergie; par conséquent on ne devrait point entendre de son, dans ce cas, si plusieurs séries d'ondes parties simultanément de points différents ne se comportaient pas comme si chacune d'elles existait seule.

Ce que ce résultat présente de plus remarquable c'est que l'organe de l'ouïe, qui ne juge pas parfaitement de la direction des sons, soit au contraire doué, à un si haut degré, de la faculté de comparer les directions d'ébranlements qui, se faisant normalement à la surface des ondes, sont, dans les cas que nous venons de considérer, sensiblement parallèles, surtout à une distance un peu grande du lieu où les ondes sont produites. Ceci montre que cet organe est particulièrement apte à apprécier des rapports, soit de directions, soit de nombres, quoiqu'il ne puisse juger que très inexactement des directions et des nombres absolus. Ainsi nous ne pouvons pas déterminer, même approximativement, le degré d'élévation d'un son isolé, et nous jugeons avec une extrême précision du rapport des nombres de vibrations de deux sons, pourvu cependant que ce rapport soit simple, et qu'il ne s'agisse pas des rapports 1 : 2, 1 : 4, 1 : 8, qui nous donnent la sensation des octaves.



---

---

*Note sur l'action de l'acide phosphorique anhydre  
sur l'acide camphorique anhydre ;*

PAR M. PHILIPPE WALTER.

---

L'action qu'exerce l'acide phosphorique anhydre sur l'acide camphorique anhydre ne ressemble en rien à l'action qu'exerce l'acide sulfurique de Nordhausen sur l'acide camphorique anhydre. L'acide sulfurique anhydre agit, pour m'exprimer ainsi, d'une manière moins destructive ; il réagit d'après les règles des substitutions. A la place du carbone enlevé à l'acide camphorique, on voit se placer les éléments de l'acide sulfureux, et de cette réaction un nouvel acide prend naissance ; tandis qu'en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur l'acide camphorique, il l'attaque dans toutes ses molécules et donne naissance à plusieurs composés. En effet, si l'on forme plusieurs couches d'acide phosphorique anhydre et d'acide camphorique anhydre dans une cornue tubulée, munie d'un récipient à deux ouvertures, dont une est mise en communication avec un tube recourbé, qui lui-même se rend sous le mercure ; qu'on vienne à chauffer avec précaution ce mélange, on remarque un dégagement considérable et continu de gaz. Une fois ce dégagement terminé, on voit ruisseler le long du col de la cornue, et se rendre dans le récipient, un corps liquide, fluide, un peu coloré en jaune, d'une odeur pénétrante, mais non désagréable, qui, après plusieurs rectifications sur l'acide phosphorique anhydre, peut être obtenu tout-

a-fait incolore. Au fond de la cornue reste une matière noire fortement acide. Le gaz qui prend naissance dans cette réaction est d'une nature complexe : c'est un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone, mais dans ce mélange, les deux gaz se trouvent dans une proportion définie. Plusieurs expériences m'ont démontré que pour un volume d'acide carbonique, on trouve quatre volumes d'oxide de carbone. Le liquide est un hydrogène carboné; deux analyses exécutées sur deux préparations différentes m'ont donné la même quantité de carbone, 88,4 et 88,2 pour cent; mais la quantité d'hydrogène a varié d'un demi pour cent: dans une analyse j'ai obtenu 11,6, dans l'autre 11,07. Si la première analyse est exacte, l'hydrogène carboné présente la composition en centièmes de l'essence de térébenthine; mais je ne pense pas que ce soit l'essence de térébenthine, quoique sa formation puisse être expliquée au moyen de la formule de l'acide camphorique anhydre; je serais plutôt porté à croire que l'hydrogène en question est une espèce de naphte qui contient 89,0 pour cent de carbone, et que la quantité plus petite de carbone trouvée dans mes analyses est due à la présence d'un peu d'hydrogène phosphoré, qu'il est difficile de séparer de l'hydrogène carboné. Dans ce dernier cas, pour expliquer la formation de cet hydrogène carboné au moyen de la formule de l'acide camphorique anhydre, il faut admettre dans la réaction la formation de l'eau. J'aurais vidé cette question depuis longtemps si la quantité d'hydrogène carboné obtenue dans cette réaction était plus considérable qu'elle ne l'est en effet.

---

*Note sur une cire fossile de la Gallicie;*

PAR M. PHILIPPE WALTER.

—

On a découvert, il y a plusieurs années, une cire fossile à Truskawietz (*Truskawica*), dans la Gallicie ou la Pologne autrichienne, dans des couches de grès et d'argile bitumineuses, à une profondeur de 2 à 3 mètres. Je me suis procuré cette substance, mais le temps m'a manqué pour l'étudier convenablement: ce n'est qu'à regret que je me vois forcé de publier le peu que je sais sur elle; l'espoir seul que je serai plus tard en état de l'étudier complètement a pu me décider à faire cette publication. Cette cire fossile est d'une couleur noire brunâtre; son odeur est pénétrante, bitumineuse; elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther; elle fond à 59° cent. Chauffée dans une cornue tubulée au bain d'huile, elle fond d'abord; au-delà de 100° cent. elle perd un peu d'eau; à 300° rien ne passe encore à la distillation. Ce n'est qu'au-delà de 300 cent. que l'ébullition commence à se manifester; elle n'est continue qu'à 350° cent. On voit d'abord apparaître des huiles, ensuite une matière colorée en jaune et qui constitue la plus grande partie du produit distillé. Cette matière, débarrassée des huiles empyreumatiques par une pression dans du linge, et dissoute dans l'éther bouillant, se précipite par le refroidissement sous l'aspect d'une matière blanche nacréée d'une très grande beauté. Cette substance, fondue et soumise à l'analyse, m'a donné le résultat que voici :

0,185 de matière ont donné 0,574 d'acide carbonique et 0,238 d'eau, ce qui fait en centièmes,

Carbone..... 85,85,

Hydrogène.... 14,28.

C'est donc la composition de l'hydrogène bicarboné, de la paraffine; et ce qui me fait croire que c'est de la paraffine en effet, c'est que l'acide sulfurique paraît n'exercer aucune réaction sur cette matière. L'étude des huiles formées dans la distillation de la cire fossile peut jeter un grand jour sur la formation du naphte et des composés analogues, qui doivent probablement leur naissance aux décompositions de ces sortes de corps.



### *Préparation de l'éther hydrotellurique ;*

PAR M. F. WOHLER.

(*Annales de Poggendorff*, tome L, page 404.)

L'existence de cette combinaison présente de l'intérêt, elle donne une nouvelle preuve de l'analogie si remarquable qui existe entre le soufre et le tellure, et nous fait voir que ce dernier corps peut, de même que le soufre, entrer dans la constitution des composés organiques, et y remplacer l'oxygène.

Cet éther se prépare facilement par la double décomposition du sulfovinat de baryte et du tellure de sodium; il suffit pour cela de soumettre à la distillation un mélange de ces deux substances dissoutes dans l'eau. On

prépare le tellure par la calcination du tellure ou du tellure de bismuth natif, avec du carbonate de soude mélangé de charbon; et, pour éviter l'oxidation, on porte de suite ce produit brut dans la cornue qui renferme la dissolution du sulfovinatè déjà en ébullition. L'éther hydrotellurique distille avec l'eau, en donnant au commencement beaucoup d'écume dans la cornue.

Cette substance forme un liquide d'un jaune rougeâtre, présentant à peu près la couleur du brome, quoique plus claire; elle est plus lourde que l'eau, qui n'en dissout que des traces; son odeur est désagréable, extrêmement pénétrante et persistant pendant longtemps; elle participe à la fois de celle de l'éther hydrosulfurique et de celle de l'acide hydrotellurique; elle paraît être très vénéneuse. Son point d'ébullition est inférieur à 100°. Cet éther prend facilement feu et brûle avec une flamme blanche, brillante, terminée par du bleu d'un aspect tout particulier, en répandant une fumée blanche très épaisse d'acide tellureux. Le liquide exposé à l'air ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule d'abord jaunâtre, mais qui devient blanche ensuite, et il finit par se transformer complètement en acide tellureux. Si on l'expose dans un vase ouvert à l'action directe des rayons solaires, on le voit tout de suite répandre des fumées, et son oxidation va beaucoup plus vite que sous l'influence de la lumière diffuse. Jamais cependant, même dans le gaz oxigène pur, l'oxidation n'est assez énergique pour que le liquide prenne feu. L'acide nitrique l'attaque vivement avec dégagement d'oxide d'azote, et le dissout; si l'on ajoute à cette dissolution de l'acide hydrochlorique, il se sépare un liquide lourd, incolore, en gouttes huileuses, qui n'a pas été examiné.



L'éther hydrotellurique, d'après le calcul, doit renfermer 68,53 de tellure; l'analyse en a donné 68,75.

En effet, 0,560 d'éther ont été dissous dans l'acide nitrique, on y a ajouté de l'acide hydrochlorique, puis on a fait bouillir longtemps, après quoi l'addition de l'acide sulfureux a séparé 0,385 tellure métallique desséché dans le vide. Ainsi ce produit est l'éther hydrotellurique simple  $C^4H^{10}Te$ , et se compose de

|                |        |
|----------------|--------|
| Carbone.....   | 26,14  |
| Hydrogène..... | 5,33   |
| Tellure.....   | 68,53  |
|                | <hr/>  |
|                | 100,00 |

Le produit correspondant au mercaptan renfermerait 81 pour cent de tellure.



---

---

*Sur la matière cireuse de la canne à sucre ;*

PAR M. AVEQUIN,

Pharmacien à la Nouvelle-Orléans.

—

Un grand nombre de plantes laissent exsuder sur leurs feuilles ou sur leurs fruits une substance à laquelle on a donné le nom de cire végétale. Tingry, de Genève, est le premier chimiste qui en ait parlé. Proust avait depuis étendu la découverte de Tingry à un grand nombre de fruits, les prunes, les cerises ; à presque toutes les feuilles, spécialement aux feuilles glauques. Les choux, les iris, plusieurs graminées, les roseaux en donnent aussi. Les giraumonts récoltés sous les tropiques sont recouverts d'une couche épaisse de cette matière ; mais aucune plante n'en fournit autant que la canne à sucre.

Cette substance n'est pas identique sur tous les végétaux qui en produisent : on pourrait même affirmer qu'elle diffère toujours par quelques nuances dans ses propriétés physiques et chimiques, et que chaque végétal produit une substance cireuse qui lui est propre. Je me propose d'en fournir la preuve évidente dans une Notice sur cette matière. Celle qui existe sur la canne à sucre est une substance qui a quelque analogie avec la cire du myrica, et n'a jamais été examinée, du moins que je sache. Je l'avais signalée dans l'analyse comparative de la canne à rubans et de la canne de O'tahiti, mais sans en étudier les propriétés, parce qu'à cette époque je n'avais pas pu m'en procurer une assez grande quantité. Je donne le nom de *Cérosie* à cette substance (de κερως, cire), ce qui rappellera sa composition et quelques-unes de ses propriétés les plus importantes.

Cette substance se trouve en plus grande abondance à la surface de l'écorce de la canne violette que sur toutes les autres variétés de cannes. La base amplexicaule des feuilles en est aussi recouverte. Elle se présente sous

forme de poussière blanche ou glauque, adhérente à l'écorce, et elle peut facilement en être détachée en la grattant avec la lame d'un couteau ou tout autre instrument tranchant. Vient ensuite la canne à rubans qui en fournit beaucoup. La canne de O'tahiti en contient à peine le tiers de la canne à rubans, et la canne créole n'en donne presque pas. Sur cette dernière il n'y en a qu'un anneau à la base de chaque nœud, et en bien petite quantité. A cet égard je ferai observer que c'est la plus mauvaise variété de canne qui fournit le plus de stéarine. La canne violette est très dure, très ligneuse et contient peu de jus (1).

Après m'être procuré une certaine quantité de cette substance brute, par le grattage, comme il vient d'être dit plus haut, pour l'amener à l'état de pureté, je la fais macérer à froid dans l'alcool, à 35 ou 36°, pour la débarrasser de la matière violette, matière identique à la chlorophylle avec laquelle elle est mélangée; quand elle a subi ce traitement à plusieurs reprises, et que l'alcool ne lui enlève plus rien, je la traite par l'alcool à 36° bouillant, qui la dissout complètement. Je passe à travers une toile de lin serrée, en exprimant fortement, et je retire l'alcool par la distillation. Il ne reste plus qu'à faire fondre cette substance au bain-marie pour l'avoir pure.

Cette matière est insoluble dans l'eau; elle est également insoluble dans l'alcool à 36° à froid.

Elle est entièrement soluble dans l'alcool bouillant, et ne s'en sépare point par le refroidissement. Elle se prend, au contraire, en masse opaline et ressemble à une solution alcoolique de savon animal. Plus l'alcool est fort et mieux elle s'y dissout à chaud. 4 grains de cette substance suffisent pour solidifier 1 once d'alcool à 36°, et lui donner la consistance et l'apparence de l'opodeldoch; on pourrait même s'y méprendre à la vue.

Elle est insoluble dans l'éther sulfurique à froid.

Elle s'y dissout difficilement à chaud, et en petite quan-

(1) Cannes à rubans..... Batavia, Java.  
 Canne de O'tahiti..... O'tahiti.  
 Canne créole..... Malabar, Bengale, Bourbon.

tité; par le refroidissement l'éther la laisse déposer sous forme de petits cristaux grenus.

Cette substance a une teinte jaunâtre un peu terne.

Elle est excessivement dure; sa cassure est nette, et l'on peut facilement la réduire en poudre en la triturant dans un mortier; elle est alors d'une grande blancheur.

Réduite sous forme de bougie, elle brûle avec une belle flamme blanche, comme la cire ou le spermacéti.

Elle fond à 82° centig.; à 80° elle se solidifie. C'est, je crois, la substance de ce genre dont le point de fusion est le plus élevé.

Fondue au bain-marie et coulée en petite masse dans un vase froid et bon conducteur du calorique, elle se prend à l'instant même, se crispe en touchant le corps froid; sa surface inférieure présente alors des guillochures déterminées par le retrait subit que cette matière prend en se figeant.

Son poids spécifique est égal à 0,961, à la température de 10°.

Elle est sans odeur, ou presque sans odeur définissable.

Elle se combine très difficilement avec les alcalis.

L'air atmosphérique n'a aucune action sur cette substance. J'ai conservé de la cérosie de cannes pendant plusieurs années dans un flacon mal bouché, sans qu'il en soit résulté aucun changement dans ses propriétés physiques.

Elle est susceptible d'affecter une forme cristalline; pour l'obtenir sous cet état, on la fait fondre au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et on la laisse refroidir lentement. Lorsque la surface est solidifiée, on la perce au moyen d'une lame de couteau chauffée, et l'on fait écouler la portion liquide. L'intérieur de la capsule présente alors une foule d'aiguilles cristallisées tronquées et entrelacées, bien apparentes. Je dirai cependant que cette cristallisation ne peut s'obtenir qu'en agissant sur une livre de matière au moins; sur une plus petite quantité le résultat n'est pas assez satisfaisant, bien qu'il soit très sensible.

Cette substance est identique sur toutes les variétés de cannes à sucre, et elle offre de l'intérêt sous plusieurs

points de vue : 1° son point de fusion très élevé ; 2° sa consistance, qui la rapproche de la dureté du bois ; 3° sa cristallisation ; 4° son application possible à l'éclairage comme bougie de luxe ; 5° sa propriété de solidifier l'alcool, propriété qu'aucune substance de ce genre ne partage avec elle.

153 cannes violettes m'ont donné 170 grammes de cérosie, grattées avec soin et sans avoir enlevé l'épiderme. Cette matière fut pesée deux mois après avoir été retirée. J'estime que je n'en ai pas extrait plus de la moitié par ce moyen mécanique, et qu'il en est bien resté une égale quantité sur les cannes.

Je la fis macérer à froid dans l'alcool à 36° pour la débarrasser de la matière violette, matière identique à la chlorophylle qui avait été enlevée par le grattage. Elle subit ce traitement jusqu'à ce que l'alcool sortît sans couleur. Après ces divers traitements elle pesait 154 gramm. Elle fut alors traitée par l'alcool bouillant pour la purifier.

Le procédé par le grattage serait très long et peu économique ; j'ai employé un autre moyen plus expéditif et qui permet de l'obtenir plus facilement. En passant les cannes au moulin, pour en extraire le jus, une partie de cette matière se détache par la pression. Elle est entraînée par le jus de cannes et vient nager à la surface des bacs, sous forme de poudre blanche. On prend ce jus de cannes, on le porte à l'ébullition, à une chaleur douce, sans y ajouter du lait de chaux ; on recueille soigneusement toutes les écumes lorsqu'elles sont bien formées, on les lave, on les fait macérer dans l'alcool faible pour enlever toute la partie sucrée, et pour détruire la viscosité qui s'oppose aux lavages à l'eau. On les met égoutter sur une toile et on les fait sécher. Amenées à cet état, on les réduit en poudre, on les traite par l'alcool à 36° à froid, dans le but d'en séparer la chlorophylle ou matière verte. On renouvelle l'alcool à plusieurs reprises, ou jusqu'à ce qu'il ne prenne plus de teinte verte ; alors on jette le tout sur un filtre et on le fait sécher. On prend ce résidu qui contient la cérosie, on le traite par l'alcool à 36° bouillant ; on passe à travers une toile de lin serrée, et on exprime fortement. L'alcool, en se refroidissant, se prend et

masse, comme il contenait une solution de savon animal. On réitère ce traitement par l'alcool bouillant jusqu'à ce qu'il n'enlève plus de cérosie ; enfin on sépare l'alcool par la distillation au bain-marie ; mais par ce moyen la cérosie a toujours une teinte verte. Cette matière retient une portion de chlorophylle avec tant de force, que l'alcool à froid ne peut l'en dépouiller entièrement. C'est au moment de sa fusion à la surface du jus de cannes bouillant, qu'elle se combine avec la chlorophylle provenant des débris d'écorce de la canne.

En passant les cannes au moulin, toute la cérosie ne se détache pas, il en reste une grande partie sur les bagasses. 30 litres de jus de cannes à rubans m'ont donné 22<sup>gr</sup>,50 de cérosie d'une belle couleur verte. Par ce dernier moyen elle n'est pas pure, elle se trouve mélangée de chlorophylle.

Dans un autre essai j'ai retiré plus de 2 grammes de cérosie d'une canne violette, par le grattage.

Un arpent de cannes donne à peu près 18000 cannes ; par conséquent 18000 cannes donneraient 36 kilogrammes de cérosie. Une *habitation* qui roule par an 300 arpents de cannes, pourrait fournir plus de 10000 kilogrammes de cérosie.

---

### *Note sur la composition de la Cérosie ;*

PAR M. J. DUMAS.

---

Je n'ajouterai rien à l'excellente description qui précède ; elle est parfaitement exacte. C'est surtout la composition de la cérosie qui a fixé mon attention. Pour la déterminer, j'ai fait dissoudre la matière dans l'alcool bouillant, je l'ai laissée cristalliser par le refroidissement et je l'ai recueillie sur un filtre, où elle a été lavée et séchée.

Elle se présente alors en fines lamelles nacrées, très

légères, qui ne graissent nullement le papier, qui n'y adhèrent point et qui ne se ramollissent pas entre les doigts.

- I. 0,303 ont donné 0,905 acide carbonique 0,389 eau ;  
 II. 0,202 ont donné 0,602 acide carboniq. et 0,260 eau ;  
 III. 0,300 ont donné 0,891 acide carboniq. et 0,380 eau.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants, en admettant 75 pour le poids atomique du carbone :

|                     | I.           | II.          | III.         |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Carbone . . . . .   | 81,4         | 81,2         | 81,0         |
| Hydrogène . . . . . | 14,2         | 14,2         | 14,0         |
| Oxigène . . . . .   | 4,4          | 4,6          | 5,0          |
|                     | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> |

Cette substance mise en contact avec la potasse bouillante et concentrée n'éprouve aucune altération, du moins si l'on en juge par la composition élémentaire.

0,301 matière traitée deux fois par la potasse à 45° bouillante, ont donné 0,384 eau et 0,894 acide carbonique, ce qui produit en centièmes :

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| Carbone . . . . .   | 81,00       |
| Hydrogène . . . . . | 14,16       |
| Oxigène . . . . .   | <u>4,84</u> |
|                     | 100,00      |

L'ensemble de ces analyses conduit à une formule fort remarquable, qu'on regrette, faute de matière, de ne pouvoir contrôler par les recherches qu'elle indique. C'est la formule  $C^{96}H^{96}$ ,  $H^4O^2$ , ou mieux  $C^{96}H^{100}O^2$ , qui donnerait en effet :

|                     |             |   |              |
|---------------------|-------------|---|--------------|
| $C^{96}$ . . . . .  | 3600        | — | 81,4         |
| $H^{100}$ . . . . . | 625         | — | 14,1         |
| $O^2$ . . . . .     | 200         | — | 4,5          |
|                     | <u>4425</u> |   | <u>100,0</u> |

En représentant la cérosie par  $C^{96}H^{96}$ ,  $H^4O^2$ , on en ferait un alcool, qui prendrait place après l'éthyl, substance dont la cérosie se rapproche beaucoup en tout cas.

## OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1840.

| JOURS | 9 HEURES DU MATIN. |                  |      | MIDI.           |                  |      | 3 HEURES DU SOIR. |                  |      | 9 HEURES DU SOIR. |                  |      | THERMOMÈT. |        | ÉTAT DU CIEL                      |         | VENTS          |       |
|-------|--------------------|------------------|------|-----------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|------------|--------|-----------------------------------|---------|----------------|-------|
|       | Barom.<br>à 0°.    | Therm.<br>extér. | Hyg. | Barom.<br>à 0°. | Therm.<br>extér. | Hyg. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hyg. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hyg. | Maxim.     | Minim. | A MIDI.                           | A MIDI. | O. S. O.       | MIDI. |
| 1     | 760,31             | +11,1            |      | 760,05          | +15,0            |      | 759,66            | +15,3            |      | 760,54            | +13,3            |      | +16,0      | +6,2   | Convert.                          |         | O. S. O.       |       |
| 2     | 761,28             | +13,0            |      | 760,77          | +13,3            |      | 760,43            | +14,8            |      | 761,26            | +13,0            |      | +15,8      | +11,7  | Convert.                          |         | N. O.          |       |
| 3     | 759,93             | +11,6            |      | 758,21          | +13,2            |      | 757,01            | +19,6            |      | 756,00            | +9,0             |      | +13,6      | +10,2  | Nuageux.                          |         | N. E.          |       |
| 4     | 755,38             | +8,6             |      | 755,44          | +11,5            |      | 755,31            | +13,4            |      | 756,65            | +9,3             |      | +13,5      | +5,0   | Convert.                          |         | N.             |       |
| 5     | 757,64             | +8,8             |      | 757,63          | +12,4            |      | 757,20            | +13,0            |      | 758,54            | +9,8             |      | +14,8      | +4,4   | Éclaircies.                       |         | N. N. O.       |       |
| 6     | 759,52             | +8,9             |      | 759,53          | +12,4            |      | 759,17            | +13,0            |      | 760,40            | +8,0             |      | +14,0      | +7,1   | Convert.                          |         | O. N. O.       |       |
| 7     | 759,82             | +6,9             |      | 758,35          | +12,2            |      | 758,86            | +13,6            |      | 760,37            | +8,7             |      | +14,0      | +4,7   | Beau.                             |         | O. N. O.       |       |
| 8     | 762,48             | +8,6             |      | 762,48          | +12,1            |      | 762,11            | +12,4            |      | 762,64            | +7,8             |      | +13,1      | +6,0   | Beau.                             |         | N. E.          |       |
| 9     | 763,64             | +8,9             |      | 763,41          | +12,5            |      | 763,70            | +13,1            |      | 763,23            | +8,3             |      | +13,5      | +3,2   | Beau.                             |         | E.             |       |
| 10    | 762,83             | +9,0             |      | 762,83          | +14,0            |      | 761,60            | +15,4            |      | 762,01            | +10,7            |      | +13,7      | +6,0   | Serein.                           |         | E.             |       |
| 11    | 763,43             | +9,7             |      | 763,25          | +13,0            |      | 762,92            | +15,1            |      | 765,14            | +9,6             |      | +15,3      | +5,6   | Nuage et vapeurs.                 |         | E. N. E.       |       |
| 12    | 768,92             | +9,2             |      | 768,50          | +13,2            |      | 768,36            | +13,8            |      | 769,75            | +9,0             |      | +14,4      | +6,0   | Beau.                             |         | E. N. E.       |       |
| 13    | 770,25             | +8,9             |      | 769,32          | +13,6            |      | 768,26            | +14,5            |      | 768,67            | +10,1            |      | +14,8      | +5,0   | Beau.                             |         | E.             |       |
| 14    | 766,71             | +6,7             |      | 766,71          | +12,8            |      | 764,32            | +13,0            |      | 763,75            | +7,6             |      | +15,3      | +2,1   | Beau.                             |         | E.             |       |
| 15    | 762,65             | +9,4             |      | 751,90          | +12,5            |      | 760,37            | +14,3            |      | 759,48            | +7,7             |      | +14,6      | +3,0   | Quelques nuages.                  |         | N. E.          |       |
| 16    | 756,62             | +9,4             |      | 753,18          | +12,5            |      | 753,82            | +13,8            |      | 753,12            | +10,3            |      | +13,4      | +6,0   | Quelques éclaircies.              |         | O.             |       |
| 17    | 751,90             | +11,4            |      | 751,76          | +12,2            |      | 752,58            | +12,8            |      | 754,82            | +11,0            |      | +13,0      | +9,8   | Pluie fine.                       |         | O. N. O.       |       |
| 18    | 758,68             | +8,6             |      | 758,95          | +12,2            |      | 757,85            | +12,9            |      | 757,43            | +11,2            |      | +13,2      | +6,0   | Couvert.                          |         | O.             |       |
| 19    | 751,58             | +13,1            |      | 749,80          | +16,1            |      | 750,10            | +14,8            |      | 751,86            | +11,2            |      | +16,8      | +10,0  | Très nuageux.                     |         | O. fort.       |       |
| 20    | 756,39             | +10,3            |      | 757,05          | +11,7            |      | 757,81            | +11,2            |      | 759,27            | +9,4             |      | +11,8      | +9,0   | Très nuageux.                     |         | N. fort.       |       |
| 21    | 758,36             | +7,5             |      | 758,86          | +10,8            |      | 758,53            | +11,0            |      | 759,57            | +7,0             |      | +11,3      | +6,2   | Convert.                          |         | O. N. O.       |       |
| 22    | 756,50             | +8,6             |      | 755,86          | +8,8             |      | 759,62            | +9,8             |      | 752,21            | +8,4             |      | +9,9       | +5,3   | Pluie                             |         | O. S. O.       |       |
| 23    | 755,27             | +8,4             |      | 755,63          | +11,2            |      | 755,51            | +11,2            |      | 754,06            | +8,6             |      | +11,9      | +7,0   | Convert.                          |         | O. N. O.       |       |
| 24    | 744,51             | +9,0             |      | 745,70          | +10,6            |      | 746,48            | +10,6            |      | 758,27            | +6,5             |      | +11,2      | +8,0   | Quelques éclaircies.              |         | O. N. O.       |       |
| 25    | 749,36             | +5,8             |      | 750,35          | +7,9             |      | 751,80            | +9,1             |      | 754,42            | +6,1             |      | +9,2       | +4,0   | Quelques éclaircies.              |         | O. N. O.       |       |
| 26    | 753,60             | +6,8             |      | 753,22          | +8,6             |      | 754,76            | +7,8             |      | 753,82            | +7,1             |      | +9,6       | +2,0   | Quelques éclaircies.              |         | O.             |       |
| 27    | 755,00             | +7,6             |      | 741,10          | +8,5             |      | 739,23            | +7,4             |      | 740,36            | +6,8             |      | +9,3       | +6,1   | Pluie continue.                   |         | S. S. O. Viol. |       |
| 28    | 740,10             | +6,9             |      | 740,56          | +9,2             |      | 740,73            | +9,6             |      | 742,02            | +5,9             |      | +10,3      | +4,9   | Pluie                             |         | S.             |       |
| 29    | 739,96             | +5,7             |      | 740,23          | +10,3            |      | 740,63            | +10,8            |      | 743,77            | +7,2             |      | +10,6      | +5,3   | Convert.                          |         | S. E. E.       |       |
| 30    | 746,75             | +5,8             |      | 747,19          | +10,7            |      | 746,55            | +12,4            |      | 746,91            | +7,5             |      | +12,4      | +3,0   | Beau.                             |         | S.             |       |
| 31    | 746,69             | +6,8             |      | 746,98          | +11,0            |      | 747,56            | +13,1            |      | 749,42            | +7,1             |      | +13,3      | +5,2   | Brouillard.                       |         | S.             |       |
| 1     | 760,18             | +9,6             |      | 760,82          | +13,1            |      | 759,40            | +13,6            |      | 760,16            | +9,8             |      | +14,4      | +6,1   | ... Moy. du 1 <sup>er</sup> au 10 |         | Pluie en cent. |       |
| 2     | 760,14             | +9,4             |      | 748,86          | +9,8             |      | 759,64            | +13,7            |      | 760,33            | +9,7             |      | +14,3      | +6,2   | ... Moy. du 11 au 20              |         | Courr. 6,131   |       |
| 3     | 749,04             | +7,5             |      | 756,36          | +11,8            |      | 748,68            | +10,2            |      | 749,82            | +7,1             |      | +10,8      | +5,2   | ... Moy. du 21 au 31              |         | Terr. 5,133    |       |
|       | 756,40             | +8,8             |      | 756,36          | +11,8            |      | 755,67            | +12,5            |      | 756,44            | +8,3             |      | +13,1      | +5,8   | ... Moyennes du mois. ....        |         | + 9,5          |       |



## RECHERCHES

*Sur les modifications de proportion de quelques principes du sang ( fibrine , globules , matériaux solides du sérum , et eau ) dans les maladies ;*

PAR MM. ANDRAL ET GAVARRET.

Nous nous proposons de faire connaître dans ce Mémoire (1) les résultats des recherches que nous avons entreprises, dans le but de déterminer les changements de proportion que quelques principes du sang, savoir, la fibrine, les globules, les matériaux solides du sérum et l'eau, peuvent éprouver dans les maladies.

Nous avons réservé le nom de fibrine à cette partie du sang qui vient adhérer, sous forme solide, au balai avec lequel on fouette la masse de ce liquide, aussitôt après sa sortie de la veine. Nous ne discuterons pas la question de savoir si les globules sont eux-mêmes formés par de la fibrine, ou si la fibrine diffère réellement de l'albumine. Ce qui importe surtout, pour le but que nous nous sommes proposé d'atteindre dans ce Mémoire, c'est de constater jusqu'à quel point et dans quelles limites cette partie spontanément coagulable, qui se sépare du reste du sang par le battage, peut varier de quantité; c'est de

(1) Nous avons communiqué ce Mémoire à l'Académie des Sciences (séances du 27 juillet et du 3 août 1840).

*Ann. de Chim. et de Phys.*, T. LXXV. (Novembre 1840.)

rechercher si ces variations de quantité ne sont pas en rapport soit avec certaines modifications de constitution du sang, soit avec certains états morbides. Or nous pouvons affirmer, d'après nos recherches, qu'il en est réellement ainsi. Ce que nous savons également, c'est qu'en soustrayant ainsi la fibrine d'une masse donnée de sang, on n'altère point la constitution des globules : lorsqu'en effet, ainsi que nous l'avons pratiqué, on a aussi complètement que possible défibriné une portion de sang par les procédés ordinaires, et qu'on examine au microscope cette portion défibrinée, on y trouve les globules à un état d'intégrité parfait.

Quant aux matériaux solides du sérum, ils doivent être considérés comme une partie très complexe, dont nous ne nous sommes pas proposé de séparer les nombreux principes, et dans laquelle seulement nous avons cherché à isoler les uns des autres, d'une part les matériaux organiques, et d'autre part les matériaux inorganiques. Relativement à l'objet spécial de nos recherches, nous avons dû nous rappeler que la majeure partie des matériaux organiques étaient de l'albumine.

Depuis le mois d'octobre 1839 jusqu'au mois de juillet 1840, nous avons étudié les proportions de la fibrine, des globules, des matériaux solides du sérum, et de l'eau sur 360 saignées, pratiquées chez 200 malades reçus dans nos salles de l'hôpital de la Charité.

Ces recherches ont été faites en isolant et pesant les différents principes dont nous voulions déterminer les différences de quantité dans les maladies, et pour cela nous avons employé le procédé suivant, indiqué par MM. Prevost et Dumas, et auquel M. Dumas nous a conseillé d'avoir recours pour ce genre de recherches.

Le sang est reçu dans deux capsules d'égale capacité, et dont chacune peut contenir 180 grammes d'eau.

Dans une des deux capsules on recueille les premier et quatrième quarts de la saignée ; on abandonne cette portion de sang à elle-même, pour la laisser se coaguler.

Dans l'autre capsule on recueille les deuxième et troisième quarts de la saignée ; on bat immédiatement cette seconde portion de sang, pour obtenir la fibrine, qu'on lave avec soin.

Les deux portions de la saignée ainsi séparées doivent avoir la même composition, quelle que soit l'influence de l'écoulement sur la composition du sang recueilli.

Quand la coagulation est effectuée, on sépare avec soin le sérum du caillot et l'on dessèche :

1°. La fibrine qui avait été obtenue en battant la moitié de la saignée;

2°. Le sérum ;

3°. Le caillot.

On pèse la fibrine sèche, et l'on connaît ainsi la quantité de fibrine que contient le caillot sur lequel on opère.

On pèse le sérum après dessiccation complète, et l'on connaît ainsi sa composition en eau et en matériaux solides.

On pèse enfin le caillot desséché : la quantité d'eau qu'il contenait, représentée par la perte éprouvée dans cette opération de dessiccation, permet de calculer la quantité de matériaux solides du sérum que contient le caillot desséché ; en retranchant du poids du caillot sec le poids de la fibrine, plus le poids des matériaux solides du sérum qu'il contient et qu'on a calculé, il reste le poids des globules que renferme le caillot.

Cette suite d'opérations fournit donc

- 1°. Le poids de la fibrine ;
- 2°. Le poids des globules ;
- 3°. Le poids des matériaux solides du sérum ;
- 4°. Le poids de l'eau.

Quand on veut séparer les matériaux organiques du sérum de ses matériaux inorganiques, après avoir complètement desséché ce liquide, on pèse le résidu pour évaluer la quantité de matériaux solides, puis on incinère ce résidu avec le plus grand soin dans un creuset de platine. La masse blanche qui reste au fond du creuset représente les matériaux inorganiques.

Parmi les maladies dans lesquelles nous avons ainsi recherché la composition du sang, les unes ne nous ont conduits qu'à des résultats ou simplement négatifs, ou encore vagues, mal déterminés, et comme provisoires ; mais il en est d'autres dans lesquelles la constance et l'uniformité des résultats nous ont permis de nous élever à l'institution de quelques faits généraux, et de tirer quelques conséquences définitives.

Et d'abord, pour faire pressentir toute l'étendue de l'échelle que nos recherches nous ont donné de parcourir, disons, dès à présent, que nous avons vu dans les maladies, sur 1000 parties de sang, la fibrine varier entre 10,5 et 1 (1), les globules entre 185 et 21, les matériaux solides du sérum entre 114 et 57, l'eau entre 915 et 725 ; quant aux matériaux inorganiques du sérum, ils ont varié entre 8 et 5. Telles ont été pour nous les limites des variations de quantité des principes du sang,

(1) Pendant qu'on travaillait à l'impression de ce Mémoire, nous avons rencontré un cas de fièvre typhoïde dans lequel la fibrine, descendue au-dessous de 1, n'était plus représentée que par 0,9.

dens l'état de maladie. Nous avons accepté pour l'état physiologique les moyennes indiquées par M. Le Canu, dans son savant travail sur le sang, et professées par M. Dumas dans ses leçons à la Faculté de Médecine (1).

Nous avons généralement retrouvé ces moyennes physiologiques avec un certain nombre d'oscillations, en-deçà ou au-delà, dans tous les cas négatifs, où le sang nous paraissait être resté à son état normal, relativement du moins à la proportion de la fibrine, des globules, des matériaux solides du sérum et de l'eau. Nous aurons occasion de citer plusieurs cas semblables dans la suite de ce travail.

Dans les cas où nous avons trouvé les principes du sang en dehors des limites de l'état physiologique, un fait capital nous a frappés : c'est qu'en général ces différents principes n'augmentent pas, ou ne diminuent pas simultanément ; il n'en est ainsi que dans des circonstances très rares ; mais le plus souvent on voit ces principes divers s'isoler les uns des autres dans leurs altérations : tantôt il n'y en a qu'un seul qui se modifie dans sa quantité, soit en plus, soit en moins ; tantôt il y en a deux qui se modifient à la fois, mais en sens inverse, de telle sorte, par exemple, qu'en même temps que la fibrine augmente, les globules diminuent, et réciproquement. De là résulte un changement remarquable dans les rapports de quantité que ces principes doivent normalement conserver entre eux, et cette rupture d'équilibre nous a paru être dans plusieurs maladies un élément important à considérer.

---

(1) Ces moyennes ont été données ainsi qu'il suit : 3 en fibrine, 127 en globules, 80 en matériaux solides du sérum, dont 8 pour les parties inorganiques, 790 en eau.

Nos recherches nous ont conduits à reconnaître dans les maladies quatre grandes classes, relativement aux changements qu'elles ont le pouvoir d'introduire dans la composition du sang. On ne nous supposera point sans doute la pensée de prétendre instituer sur une pareille base un nouveau cadre nosologique ; nous avons voulu seulement, en établissant ces divisions, faire ressortir les grandes différences que présente la composition du sang dans certaines maladies. On verra par ce qui suit, qu'en n'ayant égard qu'à la nature des changements que ces maladies entraînent dans le sang, on pourrait distinguer ces maladies en plusieurs groupes, dont chacun aurait pour caractère une altération particulière du sang.

Il y a en effet une classe tout entière de maladies dans laquelle le sang présente, comme altération constante, une augmentation de fibrine ; cette classe comprend des espèces nombreuses, mais qui toutes, au milieu de leurs diversités de forme et de siège, présentent des caractères communs, qui les ont fait ranger par les pathologistes de tous les temps dans une même classe, la classe des inflammations aiguës ; et c'est une chose remarquable sans doute, que dans toutes ces maladies un caractère commun se retrouve aussi dans le sang. Nous rencontrons également une augmentation de fibrine dans le sang des individus atteints de tubercules pulmonaires, à une certaine période du moins de leur affection, et quelques faits nous autorisent à présumer que ce même mode d'altération du sang doit se représenter dans un certain nombre de produits accidentels ; dans tous ces cas, toutefois, il y a à rechercher si l'augmentation de la fibrine du sang est liée au seul fait du développement du produit accidentel, comme tubercule ou cancer, ou s'il n'a pas un rapport plus direct

avec le travail phlegmasique qui accompagne si souvent ce genre d'affection.

Il est d'autres maladies qui présentent dans le sang une condition toute différente des précédentes. Ici, en effet, la fibrine n'augmente plus; elle peut encore conserver sa quantité normale, mais très fréquemment elle diminue, soit d'une manière absolue, soit par rapport aux globules; car dans ces maladies les globules, marchant en sens inverse de la fibrine, présentent souvent un chiffre qui dépasse de beaucoup leur chiffre moyen. Ici nous trouvons les maladies connues de tout temps sous le nom de *pyrexies* ou de *fièvres* : par la composition du sang, ces maladies se distinguent nettement des phlegmasies avec lesquelles, à différentes époques de la science, on avait voulu les confondre.

En n'ayant égard qu'à l'identité de composition du sang, et en n'envisageant plus momentanément les faits qu'à ce point de vue, nous avons placé, à côté des pyrexies, un certain nombre de cas de congestions et d'hémorragies cérébrales; car dans ces affections aussi nous avons souvent constaté une diminution de la fibrine et un excès de globules. Ce rapprochement a sans doute quelque chose de singulier, et cependant il nous étonnera moins si nous réfléchissons que les congestions et les hémorragies sont au nombre des plus fréquents éléments des pyrexies, et que par conséquent leur production doit être favorisée par l'espèce d'altération du sang qui, fréquemment du moins, coïncide avec ces dernières. Dans ces cas divers, la diminution de la fibrine a-t-elle donc pour effet commun de favoriser les stases sanguines et la sortie du sang hors de ses vaisseaux? Déjà les vivisections avaient conduit M. Magendie à une conséquence de ce genre.

Du reste nous ne trouvons pas pour ces maladies des résultats aussi constants, aussi uniformes que pour les phlegmasies, ce qui est assez bien en rapport avec leur grande diversité de forme, de symptômes, et peut-être même de nature. Un seul fait peut seulement ici se constater dans tous les cas, c'est la non-augmentation de la fibrine; un autre fait incontestable, c'est que dans certaines pyrexies le chiffre de la fibrine devient d'autant plus faible que la fièvre revêt une forme plus profondément adynamique. Quant aux globules, bien que leur augmentation ait été souvent, dans ces maladies, des plus remarquables, elle ne leur appartient pas exclusivement, et elle ne saurait les caractériser, comme l'augmentation de la fibrine caractérise les phlegmasies. En effet, nous avons retrouvé cet accroissement considérable du chiffre des globules dans des cas très divers, de telle sorte qu'alors il n'avait plus pour nous aucune signification, quant à la maladie, et qu'il nous semblait seulement qu'un certain rapport s'établissait en général entre la force apparente de la constitution et l'élévation du chiffre des globules. Indépendamment des cas de ce genre que nous aurons occasion de citer dans le cours de notre travail, nous en rapporterons ici quelques autres qui ne trouveraient pas place ailleurs. Ainsi chez un homme âgé de 59 ans, fortement constitué et atteint d'un zona des plus simples, il y avait 146,4 en globules; chez un autre homme âgé de 55 ans, d'une constitution également forte, dont toutes les fonctions étaient intactes, et qui n'avait d'autre accident qu'une sorte de tic nerveux de la face, il y avait 147,9 en globules, et à une seconde saignée, faite une huitaine de jours après la première, il y en avait encore 144,1. Dans un cas d'ictère sans fièvre les



globules donnèrent encore le chiffre assez élevé de 135 (1).

Toutefois n'exagérons pas le nombre de ces cas : ils sont exceptionnels, ils ne se rencontrent que de temps en temps au milieu d'une foule d'autres où rien de semblable ne s'observe, tandis que dans certaines pyrexies, aussi

1) Analyse du sang dans ces trois cas :

PREMIER CAS. — *Zona.*

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| Fibrine.....               | 2,5                  |
| Globules.....              | 146,4                |
| Matériaux solides du sérum | { organiques... 77,0 |
|                            | { inorganiques.. 6,0 |
| Eau.....                   | 768,1                |
|                            | <hr/>                |
|                            | 1000,0               |

DEUXIEME CAS. — *Tic de la face.*

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| Fibrine.....               | 2,3                  |
| Globules.....              | 147,9                |
| Matériaux solides du sérum | { organiques... 92,3 |
|                            | { inorganiques.. 7,8 |
| Eau.....                   | 749,7                |
|                            | <hr/>                |
|                            | 1000,0               |

*Seconde saignée.*

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| Fibrine.....               | 2,4                  |
| Globules.....              | 144,1                |
| Matériaux solides du sérum | { organiques... 84,3 |
|                            | { inorganiques.. 6,8 |
| Eau.....                   | 762,4                |
|                            | <hr/>                |
|                            | 1000,0               |

TROISIÈME CAS. — *Ictère.*

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| Fibrine.....               | 2,0                  |
| Globules.....              | 135,0                |
| Matériaux solides du sérum | { organiques... 77,0 |
|                            | { inorganiques.. 6,6 |
| Eau.....                   | 779,4                |
|                            | <hr/>                |
|                            | 1000,0               |

bien que dans les congestions et les hémorragies cérébrales, l'augmentation considérable des globules devient un fait sinon constant, du moins infiniment plus fréquent.

Au lieu d'être plus ou moins élevés au-dessus de leur quantité normale, les globules peuvent s'être abaissés au-dessous de cette quantité. Jusqu'à une certaine limite d'abaissement il n'en résulte rien de remarquable, et il semble véritablement que les globules peuvent osciller dans des limites assez étendues, sans qu'aucun accident spécial en soit la conséquence : cependant à une certaine limite inférieure qui, chose singulière, ne paraît pas la même pour tous les individus, on voit apparaître des états morbides tout particuliers, dont le caractère relativement au sang est une diminution constante et considérable des globules, tandis que la fibrine ne s'est pas modifiée dans sa quantité. Comme type de ces états morbides nous citerons la chlorose.

Enfin, il peut arriver que l'altération fondamentale du sang soit de tout autre nature : ce ne sont plus ni la fibrine, ni les globules qui changent de proportion ; ce sont les matériaux organiques du sérum qui viennent alors à diminuer d'une manière constante ; ici donc la diminution porte spécialement sur l'albumine, qui forme la plus grande partie de ces matériaux organiques. L'affection connue sous le nom de maladie de Bright entre dans cette catégorie.

Voilà donc quatre sortes de maladies qui, quelque similitude ou quelque dissemblance qu'elles aient d'ailleurs, se différencient les unes des autres par la nature des changements qu'elles déterminent dans le sang. De là, et au seul point de vue des altérations du sang, notre

distinction de ces diverses maladies en quatre classes.

Mais ce n'est pas tout : les faits particuliers ne se présentent pas toujours avec cette simplicité que nous venons de leur supposer ; il arrive souvent que plusieurs états morbides, dont chacun entraîne dans le sang une modification différente, viennent à se compliquer : eh bien ! en cas pareil, on retrouve nettement dans le sang la trace de cette complication. Soit, par exemple, une pneumonie qui vienne à se déclarer chez une femme chlorotique : le sang continuera à n'avoir que peu de globules, mais sur-le-champ la quantité de fibrine augmentera.

Nous avons vu des résultats analogues se reproduire si souvent, que par cela seul que nous trouverions, dans le sang de quelque malade que ce soit, plus de 5 en fibrine, nous ne craindrions pas d'affirmer qu'il existe chez ce malade, à titre d'affection primitive ou de complication, un des états morbides compris dans notre première classe, et par contre, par cela seul que nous trouverions moins de 4 en fibrine, nous nierions l'existence d'une véritable inflammation aiguë.

Enfin, en dehors de la maladie, deux grandes circonstances, les pertes de sang et la privation des aliments, modifient puissamment la composition du sang, et mêlent leur influence à celle de la maladie. Ce fait est généralement admis ; mais il s'agit de savoir de quelle manière et dans quel sens la composition du sang vient alors à se modifier. Voici à cet égard ce que nos recherches nous ont appris.

Les pertes de sang et la diète agissent principalement sur les globules, qu'elles diminuent. Quelle que fût la maladie dans laquelle nous pratiquions des saignées, celles-ci avaient pour effet constant de rendre, à mesure qu'on les

répétait, le nombre des globules de moins en moins considérable : c'est là une loi à laquelle, dans 360 saignées, nous n'avons pas trouvé d'exception. Mais il est à remarquer que d'une saignée à l'autre les globules ne diminuent pas dans la même proportion chez tous les malades; il y a à cet égard de très grandes différences individuelles; il y a de la part de chaque malade, si l'on peut s'exprimer ainsi, une très grande inégalité de résistance à la diminution des globules, à tel point que, chez l'un, les globules perdront à peine *deux* ou *trois*, et que chez un autre ils perdront plus de 30. La disposition des individus nous a paru ici jouer un plus grand rôle que la nature même des maladies. Cette si grande différence dans la perte des globules suivant les divers individus est-elle un des faits que l'on peut invoquer pour expliquer la tolérance également très variée que présentent pour la saignée les différents malades (1)?

Mais en même temps que les émissions sanguines font ainsi, dans tous les cas, diminuer les globules, la fibrine conserve très souvent son même chiffre, diminue parfois un peu, et dans d'autres circonstances augmente. La fibrine est donc moins influencée que les globules par les pertes de sang; il faut que celles-ci aient été très considérables, et que les globules aient commencé par subir

(1) Ce fait est en rapport avec un autre que voici :

Il est des malades chez lesquels on voit apparaître un bruit de souffle aux artères carotides, bien qu'on ne les ait encore que médiocrement saignés; il en est d'autres au contraire chez lesquels ce bruit ne se montre pas, bien qu'ils aient perdu beaucoup plus de sang. Or l'apparition du bruit de souffle dans les artères a un rapport manifeste avec un certain degré de diminution des globules.

eux-mêmes une très grande diminution, pour que la fibrine à son tour commence à diminuer d'une manière notable. Il arrive alors un moment où tous les éléments solides du sang s'abaissent simultanément. C'est ce qui eut lieu, par exemple, dans le cas d'une femme épuisée par d'abondantes et continuelles hémorragies utérines, liées à une affection cancéreuse. Elle n'avait plus dans le sang que 21,4 en globules, elle n'avait non plus que 1,8 en fibrine; mais ce dernier principe peut si bien se soustraire à cette loi de diminution imposée aux globules par les pertes de sang, que, chez une autre femme épuisée, comme la précédente, par des métrorragies liées aussi à un cancer utérin, et dont le sang ne contenait plus que 43,3 en globules, la fibrine, loin d'avoir diminué, s'était élevée au chiffre 5,6. C'était sans doute l'effet de quelque complication phlegmasique, annoncée d'ailleurs par un mouvement fébrile très prononcé (1).

(1) Analyse du sang dans ces deux cas :

PREMIER CAS.

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Fibrine.....                    | 1,8    |
| Globules.....                   | 21,4   |
| Matériaux solides du sérum..... | 61,1   |
| Eau... ..                       | 915,7  |
|                                 | <hr/>  |
|                                 | 1000,0 |

DEUXIÈME CAS.

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 5,6                   |
| Globules... ..             | 43,3                  |
| Matériaux solides du sérum | { organiques ... 80,3 |
|                            | { inorganiques . 7,8  |
| Eau.....                   | 863,0                 |
|                            | <hr/>                 |
|                            | 1000,0                |

Les matériaux solides du sérum sont influencés aussi irrégulièrement que la fibrine par les pertes de sang ; ainsi , dans le premier des deux cas précédents , ils descendirent à un chiffre très bas , et dans le second ils se maintinrent à peu près à leur chiffre normal , ayant même plutôt une tendance à monter .

Quant à l'eau , les pertes de sang l'augmentent en raison directe de la diminution des globules .

Le défaut de réparation par les aliments est porté à un de ses plus hauts degrés dans ces cas de cancers d'estomac où presque toutes les substances alimentaires sont rejetées avant même d'avoir été élaborées . Dans un cas de ce genre , et sans qu'il y eût d'ailleurs vomissement de sang , nous avons vu les globules , obéissant aux lois que nous avons indiquées , réduits au chiffre très bas de 49,1 ; la fibrine , dans le même cas , abaissée aussi au-dessous de son chiffre normal , donnait seulement 2 . Les matériaux solides du sérum étaient également descendus au-dessous de leur moyenne .

Il ne faudrait pas croire d'ailleurs que l'altération organique dont les parois de l'estomac étaient le siège ait eu dans ce cas la part principale dans la diminution des globules et de la fibrine ; nous pouvons prouver qu'il n'était point ainsi , en citant deux autres cas de cancers de l'estomac , dans lesquels une plus grande quantité d'aliments pouvait encore être digérée , et dans lesquels aussi la composition du sang n'était plus ce que nous venons de la voir . Dans un de ces cas , en effet , la fibrine avait conservé sa quantité normale , ainsi que les globules ; dans l'autre cas les globules étaient déjà fortement diminués .

et cependant la fibrine s'était élevée jusqu'à 4,8 (1)

Nous terminons ici ces considérations préliminaires, qui nous ont paru indispensables pour l'intelligence des détails qui vont suivre, et nous allons actuellement nous livrer à l'étude des altérations de composition du sang dans les quatre classes de maladies que nous avons indiquées.

## CHAPITRE I<sup>er</sup>.

### *Maladies dans lesquelles la fibrine est augmentée.*

Nous avons déjà signalé la nature des maladies dans lesquelles on trouve une augmentation constante et no-

(1) Analyse du sang dans ces trois cas :

#### PREMIER CAS.

|                            |                   |      |
|----------------------------|-------------------|------|
| Fibrine.....               | 2,0               |      |
| Globules.....              | 49,1              |      |
| Matériaux solides du sérum | { organiques..... | 67,2 |
|                            | { inorganiques... | 6,9  |
| Eau.....                   | 874,8             |      |
|                            | <hr/>             |      |
|                            | 1000,0            |      |

#### DEUXIÈME CAS.

|                            |                    |      |
|----------------------------|--------------------|------|
| Fibrine.....               | 2,8                |      |
| Globules.....              | 130,6              |      |
| Materiaux solides du sérum | { organiques.. ... | 77,9 |
|                            | { inorganiques.... | 8,1  |
| Eau.....                   | 780,6              |      |
|                            | <hr/>              |      |
|                            | 1000,0             |      |

#### TROISIÈME CAS.

|                            |                      |      |
|----------------------------|----------------------|------|
| Fibrine.....               | 4,8                  |      |
| Globules.....              | 76,7                 |      |
| Matériaux solides du sérum | { organiques..... }  | 83,3 |
|                            | { inorganiques.... } |      |
| Eau....                    | 835,2                |      |
|                            | <hr/>                |      |
|                            | 1000,0               |      |

table de ce principe. Celles où nous allons tour à tour étudier cette augmentation sont : le rhumatisme articulaire, la pneumonie, la bronchite capillaire, la pleurésie, la péritonite, l'érysipèle, l'amygdalite, la cystite, l'inflammation des ganglions lymphatiques. Nous devons comparer plusieurs de ces maladies, relativement à l'influence qu'elles peuvent exercer sur l'accroissement de la fibrine, à leur état aigu et à leur état chronique. Nous terminerons ce chapitre par l'exposition d'un commencement de recherches, que nous avons besoin de poursuivre, sur le degré et sur la condition d'augmentation de la fibrine dans les tubercules pulmonaires.

ARTICLE PREMIER. — *Rhumatisme articulaire.* — Nous avons examiné le sang chez vingt-quatre individus atteints de cette maladie, et dans 53 saignées qui leur ont été pratiquées. Parmi ces vingt-quatre malades, quatorze étaient affectés de rhumatisme articulaire aigu, et dix de rhumatisme soit subaigu, soit chronique.

*Rhumatisme articulaire aigu.* — Chez les quatorze malades atteints de cette forme de rhumatisme, la fibrine se montra constamment plus abondante qu'à l'état normal, tant qu'ils furent saignés pendant la grande intensité des douleurs, et pendant la durée de la fièvre. Chez ceux qui furent saignés après un notable amendement des douleurs et après la disparition de la fièvre, nous trouvâmes la fibrine diminuée, bien que se conservant encore au-dessus de son type normal. Dans les cas enfin où, après un mieux passager, les douleurs reprenaient plus de vivacité et ramenaient la fièvre, la fibrine montait de nouveau à un chiffre plus élevé.

Le maximum de fibrine, dans nos cas de rhumatisme



articulaire aigu, a été 10,2, c'est-à-dire plus du triple de sa quantité moyenne.

Le minimum de fibrine dans ces mêmes cas, alors qu'il y avait encore des douleurs et de la fièvre, a été 4,1; ce chiffre ne s'est rencontré qu'une seule fois.

Enfin la quantité moyenne de fibrine a oscillé entre 7 ou 8 (*voyez* les tableaux ci-dessous).

L'intensité et l'étendue des douleurs nous ont paru exercer sur l'augmentation du chiffre de la fibrine une influence bien plus puissante que l'époque de la maladie et que sa durée. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité de fibrine augmente donc avec les douleurs et la fièvre. Si le rhumatisme est très intense dès son début, on peut dès ce début trouver dans le sang autant de fibrine qu'on en trouve seulement plus tard, dans les cas où le rhumatisme n'acquiert que peu à peu un grand développement; ainsi, dès le troisième jour, nous avons vu la fibrine déjà montée à 8.

Si, à la suite d'une saignée, le rhumatisme ne s'amende pas, la fibrine, malgré la perte de sang, reste la même, ou augmente, et on la voit ainsi échapper à l'influence de la saignée et de la diète, tant que les douleurs et la fièvre ne diminuent pas. Ainsi nous avons trouvé le chiffre 10 en fibrine chez un individu qui, parvenu au treizième jour de son rhumatisme, avait déjà subi trois saignées. Voici du reste le tableau des chiffres d'oscillations de la fibrine, à mesure que les saignées étaient répétées.

|                        | QUANTITÉ DE FIBRINE.     |                         |                         |                         |                         |                         |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                        | 1 <sup>re</sup> saignée. | 2 <sup>e</sup> saignée. | 3 <sup>e</sup> saignée. | 4 <sup>e</sup> saignée. | 5 <sup>e</sup> saignée. | 6 <sup>e</sup> saignée. |
| 1 <sup>er</sup> cas... | 4,9                      | 6,6                     | 6,5                     | 5,0                     |                         |                         |
| 2 <sup>e</sup> cas...  | 6,9                      | 7,7                     |                         |                         |                         |                         |
| 3 <sup>e</sup> cas...  | 8,9                      | 9,8                     | 8,5                     | 6,4                     | 2,8 (a)                 |                         |
| 4 <sup>e</sup> cas...  | 6,2                      | 3,7 (b)                 | 5,5                     | 5,8                     |                         |                         |
| 5 <sup>e</sup> cas...  | 6,5                      | 6,2                     | 7,0                     | 6,9                     | 6,5                     | 6,8                     |
| 6 <sup>e</sup> cas...  | 6,0                      |                         |                         |                         |                         |                         |
| 7 <sup>e</sup> cas...  | 6,3                      | 8,2                     | 7,7                     |                         |                         |                         |
| 8 <sup>e</sup> cas...  | 9,3                      |                         |                         |                         |                         |                         |
| 9 <sup>e</sup> cas...  | 5,4                      | 7,0                     | 6,1                     | 5,4                     | 4,1                     |                         |
| 10 <sup>e</sup> cas... | 6,1                      | 7,2                     | 7,8                     | 10,2                    | 9,0                     | 7,0                     |
| 11 <sup>e</sup> cas... | 6,8                      |                         |                         |                         |                         |                         |
| 12 <sup>e</sup> cas .. | 7,3                      |                         |                         |                         |                         |                         |
| 13 <sup>e</sup> cas... | 6,2                      | 7,0                     | 7,4                     |                         |                         |                         |
| 14 <sup>e</sup> cas... | 7,5                      |                         |                         |                         |                         |                         |

(a) Cette cinquième saignée fut pratiquée pendant la convalescence; les douleurs avaient complètement disparu.

(b) Cette deuxième saignée fut pratiquée lorsque la fièvre avait complètement disparu et qu'il ne restait plus que quelques douleurs légères. Il y eut plus tard une recrudescence qui nécessita les deux saignées suivantes.

Il peut arriver que, vers l'époque même de la convalescence, la fibrine, bien que devenue moins abondante, se conserve encore en excès pendant un certain temps, puis elle descend plus ou moins lentement vers son chiffre normal, et de même que la diète ne l'avait pas empêchée d'augmenter pendant le summum de la maladie, de même l'alimentation ne l'empêche pas de diminuer, dès que la maladie diminue ou cesse.

Que si nous étudions maintenant ce qui arrive aux globules dans le rhumatisme articulaire aigu, ils se présenteront à nous avec des conditions précisément inverses de celles de la fibrine. Ainsi dans aucun cas nous n'avons trouvé les globules élevés au-dessus de leur quantité normale, et souvent, dès la première saignée, ils étaient descendus au-dessous de leur moyenne. Il y avait du reste des cas où, dès le troisième jour du rhumatisme, le sang tiré pour la première fois contenait moins de globules que le sang d'autres malades extrait aussi pour la première fois, le sixième et le huitième jour de la maladie.

Mais une fois les saignées commencées et le premier chiffre des globules constaté, un résultat invariable se montre et se maintient. On ne les voit pas, comme la fibrine, suivre dans leur augmentation ou leur diminution les oscillations mêmes de la maladie : la quantité de la fibrine n'est réglée que par celle-ci, la quantité des globules ne l'est que par l'abondance et la répétition des saignées; on en jugera par le tableau suivant :

|                        | CHIFFRE DES GLOBULES.       |                            |                            |                            |                            |                            |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                        | 1 <sup>re</sup><br>saignée. | 2 <sup>e</sup><br>saignée. | 3 <sup>e</sup><br>saignée. | 4 <sup>e</sup><br>saignée. | 5 <sup>e</sup><br>saignée. | 6 <sup>e</sup><br>saignée. |
| 1 <sup>er</sup> cas .. | 101,3                       | 95,5                       | 85,2                       | 68,1                       |                            |                            |
| 2 <sup>e</sup> cas...  | 106,7                       | 101,8                      |                            |                            |                            |                            |
| 3 <sup>e</sup> cas...  | 109,3                       | 107,5                      | 95,4                       | 93,5                       | 117,9 (a)                  |                            |
| 4 <sup>e</sup> cas...  | 111,9                       | 102,0                      | 95,7                       | 81,5                       |                            |                            |
| 5 <sup>e</sup> cas...  | 114,8                       | 111,0                      | 102,8                      | 88,7                       | 88,0                       | 76,6                       |
| 6 <sup>e</sup> cas...  | 118,4                       |                            |                            |                            |                            |                            |
| 7 <sup>e</sup> cas...  | 130,0                       | 112,5                      | 106,5                      |                            |                            |                            |
| 8 <sup>e</sup> cas...  | 103,4                       |                            |                            |                            |                            |                            |
| 9 <sup>e</sup> cas...  | 125,3                       | 124,9                      | 121,4                      | 99,6                       | 88,2                       |                            |
| 10 <sup>e</sup> cas... | 123,1                       | 120,7                      | 112,8                      | 101,0                      | 89,2                       | 83,8                       |
| 11 <sup>e</sup> cas... | 95,9                        |                            |                            |                            |                            |                            |
| 12 <sup>e</sup> cas... | 112,8                       |                            |                            |                            |                            |                            |
| 13 <sup>e</sup> cas... | 97,6                        | 81,9                       | 70,1                       |                            |                            |                            |
| 14 <sup>e</sup> cas... | 91,9                        |                            |                            |                            |                            |                            |

(a) Lorsque cette cinquième saignée fut pratiquée, la convalescence durait depuis quinze jours, et le malade était nourri abondamment; ce qui explique l'augmentation des globules.

Quant aux matériaux solides du sérum, ils n'ont présenté dans tous les cas de rhumatisme aigu aucune modification bien notable. L'eau de la première saignée a été souvent assez abondante, ce qui était en rapport avec le chiffre généralement assez bas des globules.

## TABLEAU

du rapport proportionnel des différents principes du sang dans  
quatorze cas de rhumatisme articulaire aigu.

|                         | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion. | FIBRINE. | GLOBULES | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|---------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                           |          |          | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas...  | 1         | 3 <sup>e</sup> jour       | 4,9      | 101,3    | 78,4                          | 8,1        | 807,3 |
|                         | 2         | 5                         | 6,6      | 95,5     | 78,1                          | 7,9        | 811,9 |
|                         | 3         | 7                         | 6,5      | 85,2     | 90,5                          | 7,8        | 810,0 |
|                         | 4         | 15                        | 5,0      | 68,1     | 96,6                          | 6,2        | 824,1 |
| 2 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 3                         | 6,9      | 106,7    | 92,0                          | 7,1        | 787,3 |
|                         | 2         | 6                         | 7,7      | 101,8    | 86,9                          | 7,2        | 796,4 |
| 3 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 8,9      | 109,3    | 84,7                          |            | 797,1 |
|                         | 2         | 5                         | 9,8      | 107,5    | 85,8                          |            | 796,9 |
|                         | 3         | 6                         | 8,5      | 95,4     | 83,6                          |            | 812,5 |
|                         | 4         | 10                        | 6,4      | 93,5     | 79,5                          |            | 820,6 |
|                         | 5 (a)     | 25                        | 2,8      | 117,9    | 89,6                          |            | 789,7 |
| 4 <sup>e</sup> cas...   | 4         | 4                         | 6,2      | 111,9    | 86,9                          |            | 795,0 |
|                         | 2 (b)     | 19                        | 3,7      | 102,0    | 82,8                          |            | 801,5 |
|                         | 3 (c)     | 24                        | 5,5      | 95,7     | 83,9                          |            | 814,9 |
|                         | 4 (d)     | 34                        | 5,8      | 81,5     | 78,9                          |            | 833,8 |
| 5 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 6,5      | 114,8    | 82,7                          |            | 796,0 |
|                         | 2         | 5                         | 6,2      | 111,0    | 82,1                          |            | 800,7 |
|                         | 3         | 7                         | 7,0      | 102,8    | 76,9                          |            | 813,3 |
|                         | 4         | 10                        | 6,9      | 88,7     | 80,5                          |            | 823,9 |
|                         | 5         | 13                        | 6,5      | 88,0     | 79,9                          |            | 825,6 |
| 6 <sup>e</sup> cas...   | 6 (e)     | 15                        | 6,8      | 76,6     | 79,1                          |            | 837,5 |
|                         | 1         | 4                         | 6,0      | 118,4    | 79,5                          |            | 796,1 |
| 7 <sup>e</sup> cas (f). | 1         | 6                         | 6,3      | 130,0    | 85,7                          | 6,4        | 771,6 |
|                         | 2         | 7                         | 8,2      | 112,5    | 80,8                          | 6,8        | 791,7 |
|                         | 3         | 10                        | 7,7      | 106,5    | 78,0                          | 7,7        | 800,1 |
| 8 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 7                         | 9,3      | 103,4    | 79,0                          | 7,5        | 800,8 |

(a) Cette saignée fut pratiquée pendant la convalescence. Les douleurs avaient complètement disparu.

(b) Cette deuxième saignée fut pratiquée lorsque la fièvre avait complètement disparu, et qu'il ne restait plus que quelques douleurs légères.

(c) Cette troisième saignée fut pratiquée dans une rechute.

(d) La fièvre et les douleurs persistent.

(e) La fièvre et les douleurs ont toujours persisté

(f) Constitution remarquablement forte.

(Suite.)

|                          | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|---------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |                           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 9 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 8 <sup>e</sup> jour       | 5,4      | 125,3     | 80,7                          | 7,2        | 781,4 |
|                          | 2         | 9                         | 7,0      | 124,9     | 78,7                          | 7,1        | 782,3 |
|                          | 3         | 10                        | 6,1      | 121,4     | 78,9                          | 6,8        | 786,8 |
|                          | 4 (g)     | 14                        | 5,4      | 99,6      | 76,0                          | 6,1        | 812,9 |
|                          | 5         | 21                        | 4,1      | 88,2      | 73,3                          | 6,0        | 828,4 |
| 10 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 8                         | 6,1      | 123,1     | 84,2                          | 7,8        | 778,8 |
|                          | 2         | 9                         | 7,2      | 120,7     | 91,2                          |            | 780,9 |
|                          | 3         | 10                        | 7,8      | 112,8     | 91,4                          |            | 788,0 |
|                          | 4 (h)     | 13                        | 10,2     | 101,0     | 81,8                          | 8,0        | 799,0 |
|                          | 5         | 17                        | 9,0      | 89,2      | 81,4                          | 6,5        | 813,9 |
| 11 <sup>e</sup> cas. . . | 6         | 28                        | 7,0      | 83,8      | 77,3                          | 5,7        | 826,2 |
|                          | 1         | 8                         | 6,8      | 95,9      | 81,6                          |            | 815,7 |
| 12 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 9                         | 7,3      | 112,8     | 77,4                          |            | 802,5 |
|                          | 1         | 15                        | 6,2      | 97,6      | 85,0                          | 7,6        | 803,6 |
| 13 <sup>e</sup> cas (i). | 2         | 17                        | 7,0      | 81,9      | 83,8                          | 6,7        | 820,6 |
|                          | 3         | 21                        | 7,4      | 70,1      | 77,0                          | 5,9        | 839,6 |
| 14 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | »                         | 7,5      | 91,9      | 84,5                          |            | 816,1 |

(g) Les symptômes commençaient à s'amender quand cette quatrième saignée fut pratiquée. A la cinquième ils étaient encore moins intenses. Dans la convalescence le malade resta longtemps faible.

(h) Lorsque cette quatrième saignée fut pratiquée les douleurs occupaient presque toutes les articulations, dont plusieurs étaient gonflées. Aux deux saignées suivantes les douleurs avaient diminué, mais la fièvre persistait.

(i) La malade, âgée de seize ans, présentait des signes de chlorose commençante et une chorée très caractérisée. Nous n'avons trouvé chez aucun autre malade atteint de rhumatisme un aussi grand abaissement du chiffre des globules. L'influence de la chlorose se joignait ici à celle de la diète et des saignées.

*Rhumatisme articulaire subaigu et chronique.* — Nous avons examiné le sang chez dix malades atteints de cette forme de rhumatisme; chez aucun il n'y avait de fièvre, ou elle était très légère.

Chez ceux de ces dix malades dont le rhumatisme était encore à l'état subaigu, soit que cette forme eût été primitive, soit qu'elle eût succédé à la forme aiguë, la fi-

brine n'avait plus le chiffre élevé qu'elle avait eu dans le rhumatisme fébrile ; mais elle se tenait encore au-dessus de sa moyenne, oscillant entre 4 ou 5, et généralement plus près du second chiffre que du premier.

Enfin, chez ceux dont le rhumatisme affecta une forme tout-à-fait chronique, cette nouvelle condition de la maladie se marqua dans le sang par un retour complet de la fibrine à sa quantité normale.

Quant aux globules, ils présentèrent, dans les deux formes subaiguë et chronique du rhumatisme, d'assez nombreuses variétés, tantôt restant dans les limites de leur état physiologique, tantôt diminuant, et cette diminution pouvant s'expliquer soit par l'influence d'émissions sanguines antécédentes, soit, dans quelques cas, par l'existence d'un état anémique ou chlorotique, soit dans un autre cas par la coïncidence d'une cachexie saturnine, qui se traduit dans le sang, comme nous le verrons plus bas, par la diminution des globules. Dans un seul de ces cas les globules s'élevèrent au chiffre très haut de 154,3, sans que l'individu qui l'offrit, âgé de vingt ans, nous présentât autre chose de particulier qu'une grande force de constitution. C'était là un de ces cas qui rentrent dans ceux dont nous avons parlé dans nos considérations préliminaires, et dans lesquels la grande abondance des globules, étrangère à la maladie, est en rapport avec la nature de la constitution individuelle.

Ainsi, à mesure que le rhumatisme s'éloigne de son état aigu, le sang perd de plus en plus tout caractère spécial, la fibrine revenant à sa quantité physiologique, et les variétés de proportion des globules, des matériaux solides du sérum, et de l'eau, dépendant de circonstances en dehors de la maladie elle-même.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans dix cas de rhumatisme subaigu et chronique.*

|                           | Saignées. | FIBRINES. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                           |           |           |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas . . . | 1         | 5,1       | 106,1     | 99,1                          |            | 789,7 |
| 2 <sup>e</sup> cas (a).   | 1         | 4,8       | 79,0      | 82,2                          | 7,2        | 826,8 |
| 3 <sup>e</sup> cas (b).   | 1         | 4,6       | 89,1      | 79,9                          | 8,1        | 818,3 |
| 4 <sup>e</sup> cas (c).   | 1         | 4,1       | 91,7      | 97,5                          |            | 806,7 |
| 5 <sup>e</sup> cas (d).   | 1         | 4,0       | 82,6      | 90,6                          | 7,4        | 815,4 |
| 6 <sup>e</sup> cas . . .  | 1         | 3,7       | 112,5     | 95,7                          | 7,9        | 780,2 |
| 7 <sup>e</sup> cas . . .  | 1         | 3,6       | 119,1     | 87,7                          | 7,5        | 782,1 |
| 8 <sup>e</sup> cas . . .  | 1         | 2,9       | 122,8     | 100,7                         |            | 773,6 |
| 9 <sup>e</sup> cas . . .  | 1         | 3,0       | 124,9     | 72,1                          | 7,0        | 793,0 |
| 10 <sup>e</sup> cas . . . | 1         | 2,6       | 154,3     | 97,0                          | 5,0        | 741,1 |

(a) Broyeur de couleurs affaibli par l'influence longtemps prolongée du plomb.  
 (b) Cette malade avait été récemment saignée six fois et avait supporté 200 sangsues dans l'espace de peu de jours pour un rhumatisme aigu. Son rhumatisme avait reparu à l'état subaigu quand la saignée ne donna que 89 en globules.  
 (c) Deux saignées avant son entrée à l'hôpital.  
 (d) Complication de chlorose peu avancée.

ARTICLE II. — *Pneumonie*. — Nos recherches sur l'état du sang dans cette maladie ont porté sur vingt malades et sur cinquante-deux saignées. Dans tous ces cas, sans exception, nous avons trouvé la fibrine augmentée; son chiffre le plus élevé a été 10,5, et son chiffre le plus bas a été 4, comme dans le rhumatisme; la quantité moyenne de fibrine a oscillé entre 7 et 8.

Nous avons rencontré trois fois le chiffre 4 en fibrine, sept fois le chiffre 5, sept fois aussi le chiffre 6, onze fois le chiffre 7, treize fois le chiffre 8, neuf fois le chiffre 9, deux fois enfin le chiffre 10. On voit par ce



résumé à quel point considérable la fibrine peut s'accroître dans la pneumonie aiguë. Ce n'est point exceptionnellement que l'on rencontre les chiffres 6, 7, 8, 9; on les trouve au contraire dans le plus grand nombre de cas. On voit de plus que le rhumatisme articulaire aigu et la pneumonie nous ont présenté le même maximum et le même minimum de fibrine; mais dans les intermédiaires, nous trouvons pour la pneumonie un plus grand nombre de chiffres de fibrine très élevés que pour le rhumatisme; de telle sorte qu'en prenant un nombre égal de ces deux maladies, on arriverait à ce résultat, que la pneumonie a produit une plus forte somme de fibrine que le rhumatisme.

Du reste, dans la pneumonie comme dans le rhumatisme, la fibrine croît avec l'intensité de la maladie et décroît avec elle, et ce n'est pas le nombre de jours qui décide de l'élévation ou de l'abaissement du chiffre de ce principe.

Le tableau suivant montre de quelle manière, dans chaque cas particulier, la fibrine a augmenté ou diminué à mesure que la pneumonie parcourait ses périodes, et que les saignées étaient répétées.

|                         | QUANTITÉ DE FIBRINE.    |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                         | 1 <sup>o</sup> saignée. | 2 <sup>o</sup> saignée. | 3 <sup>o</sup> saignée. | 4 <sup>o</sup> saignée. |
| 1 <sup>er</sup> cas...  | 4,0                     | 5,5                     | 6,5                     | 9,0                     |
| 2 <sup>e</sup> cas....  | 5,2                     | 7,3                     | 6,9                     | 7,5                     |
| 3 <sup>e</sup> cas....  | 8,0                     | 8,0                     | 8,5                     | 8,4                     |
| 4 <sup>e</sup> cas....  | 5,6                     | 6,5                     | 9,1                     | 9,4                     |
| 5 <sup>e</sup> cas....  | 5,8                     | 8,2                     | 8,8                     | 8,4                     |
| 6 <sup>e</sup> cas....  | 8,0                     | 8,4                     | 8,6                     | 9,0                     |
| 7 <sup>e</sup> cas....  | 6,8                     |                         |                         |                         |
| 8 <sup>e</sup> cas....  | 5,5                     | 6,8                     | 6,4                     |                         |
| 9 <sup>e</sup> cas....  | 7,0                     | 6,5                     |                         |                         |
| 10 <sup>e</sup> cas.... | 6,5                     | 9,1                     | 9,4                     |                         |
| 11 <sup>e</sup> cas.... | 8,1                     |                         |                         |                         |
| 12 <sup>e</sup> cas.... | 8,9                     | 10,2                    | 10,0                    | 5,1                     |
| 13 <sup>e</sup> cas.... | 7,2                     | 9,0                     | 10,5                    |                         |
| 14 <sup>e</sup> cas.... | 7,4                     | 7,5                     |                         |                         |
| 15 <sup>e</sup> cas.... | 6,2                     | 7,0                     |                         |                         |
| 16 <sup>e</sup> cas.... | 7,1                     | 8,2                     | 9,0                     | 10,0                    |
| 17 <sup>e</sup> cas.... | 6,1                     |                         |                         |                         |
| 18 <sup>e</sup> cas.... | 6,7                     | 8,9                     |                         |                         |
| 19 <sup>e</sup> cas.... | »                       | »                       | »                       | 9,3                     |
| 20 <sup>e</sup> cas.... | 6,0                     | 7,5                     | 8,8                     |                         |
| 21 <sup>e</sup> cas ... | 4,3                     | 4,8                     |                         |                         |

Dans le dix-neuvième cas les trois premières saignées avaient été faites hors de l'hôpital.

On voit par ce tableau, que la fibrine peut se présenter dans le cours d'une pneumonie avec quatre conditions

différentes. Elle peut rester stationnaire d'une saignée à l'autre, ce qui est rare, et ce qui arrive lorsque la maladie reste stationnaire elle-même. La fibrine peut aller toujours en augmentant, ce qui a lieu lorsque la maladie va en s'aggravant; elle peut, au contraire, offrir une diminution après chaque saignée, ce qui coïncide avec une tendance de la maladie vers la résolution. Elle peut enfin présenter des oscillations d'augmentation et de diminution, et ce quatrième cas a lieu lorsque la maladie, au lieu de marcher d'un pas uniforme vers le bien ou le mal, présente des alternatives plus ou moins rapides d'exaspération ou d'amendement.

Les globules, dans la pneumonie, se comportent absolument comme dans le rhumatisme. En quantité à peu près normale au début de la maladie, lorsque aucune circonstance en dehors de la pneumonie n'est venue agir sur eux, on les voit plus tard, et malgré l'accroissement de la fibrine, aller en diminuant à mesure que la diète s'est prolongée et que les saignées ont été répétées; puis, lorsque, à l'époque de la convalescence, des aliments sont repris, une condition inverse s'établit dans le sang: la fibrine s'abaisse, et les globules remontent.

|                        | CHIFFRE DES GLOBULES.    |                         |                         |                         |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                        | 1 <sup>re</sup> saignée. | 2 <sup>e</sup> saignée. | 3 <sup>e</sup> saignée. | 4 <sup>e</sup> saignée. |
| 1 <sup>er</sup> cas... | 111,3                    | 107,7                   | 101,1                   | 83,2                    |
| 2 <sup>e</sup> cas...  | 137,8                    | 125,5                   | 117,4                   | 111,5                   |
| 3 <sup>e</sup> cas...  | 132,0                    | 125,6                   | 118,7                   | 110,5                   |
| 4 <sup>e</sup> cas...  | 133,7                    | 131,2                   | 128,2                   | 102,7                   |
| 5 <sup>e</sup> cas...  | 124,8                    | 113,7                   | 99,1                    | 91,7                    |
| 6 <sup>e</sup> cas...  | 107,6                    | 99,1                    | 97,9                    | 95,9                    |
| 7 <sup>e</sup> cas...  | 118,7                    |                         |                         |                         |
| 8 <sup>e</sup> cas...  | 129,8                    | 116,3                   | 95,7                    |                         |
| 9 <sup>e</sup> cas...  | 112,0                    | 105,4                   |                         |                         |
| 10 <sup>e</sup> cas... | 134,2                    | 128,2                   | 102,7                   |                         |
| 11 <sup>e</sup> cas... | 129,7                    |                         |                         |                         |
| 12 <sup>e</sup> cas... | 115,2                    | 113,4                   | 102,8                   | 89,0                    |
| 13 <sup>e</sup> cas... | 129,9                    | 115,9                   | 110,4                   |                         |
| 14 <sup>e</sup> cas... | 117,0                    | 96,2                    |                         |                         |
| 15 <sup>e</sup> cas... | 125,1                    | 118,4                   |                         |                         |
| 16 <sup>e</sup> cas... | 118,9                    | 113,7                   | 108,0                   | 101,1                   |
| 17 <sup>e</sup> cas... | 100,8                    |                         |                         |                         |
| 18 <sup>e</sup> cas... | 136,1                    | 118,8                   |                         |                         |
| 19 <sup>e</sup> cas... | »                        | »                       | »                       | 112,5                   |
| 20 <sup>e</sup> cas... | 119,4                    | 116,8                   | 97,6                    |                         |
| 21 <sup>e</sup> cas... | 108,5                    | 97,3                    |                         |                         |

Nous n'avons rien à dire de particulier sur les matériaux solides du sérum, non plus que sur l'eau, qui, le plus souvent assez peu abondante dans le sang de la première saignée, alla en augmentant, comme toujours, à

mesure que la diète et les saignées firent baisser les globules. Le maximum de l'eau dans le sang de la première saignée fut 818 et son minimum 770,5.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans vingt-un cas de pneumonie.*

|                         | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|---------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a) | 1         | 2 <sup>e</sup> jour.      | 4,0      | 111,3     | 60,2                          | 6,5        | 818,0 |
|                         | 2         | 3                         | 5,5      | 107,7     | 61,6                          | 6,7        | 818,5 |
|                         | 3         | 5                         | 6,5      | 101,1     | 64,9                          | 6,6        | 820,9 |
|                         | 4         | 7                         | 9,0      | 83,2      | 66,8                          | 6,6        | 834,4 |
| 2 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 3                         | 5,2      | 137,8     | 79,6                          | 4,4        | 773,0 |
|                         | 2         | 4                         | 7,3      | 125,5     | 79,8                          | 5,1        | 782,3 |
|                         | 3         | 5                         | 6,9      | 117,4     | 73,2                          | 7,5        | 795,0 |
|                         | 4         | 6                         | 7,5      | 111,5     | 75,7                          | 4,9        | 800,4 |
| 3 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 8,0      | 132,0     | 78,8                          | 5,6        | 775,6 |
|                         | 2         | 5                         | 8,0      | 125,6     | 81,0                          |            | 785,4 |
|                         | 3         | 6                         | 8,5      | 118,7     | 70,1                          | 7,0        | 795,7 |
|                         | 4         | 7                         | 8,4      | 110,5     | 67,7                          | 7,4        | 806,0 |
| 4 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 5,6      | 133,7     | 83,2                          |            | 777,5 |
|                         | 2         | 5                         | 6,5      | 131,2     | 82,3                          |            | 780,0 |
|                         | 3         | 6                         | 9,1      | 128,2     | 83,2                          |            | 779,5 |
|                         | 4         | 7                         | 9,4      | 102,7     | 91,4                          |            | 796,5 |
| 5 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 2                         | 5,8      | 124,8     | 79,2                          | 6,2        | 784,0 |
|                         | 2         | 3                         | 8,2      | 113,7     | 81,5                          | 6,5        | 790,1 |
|                         | 3         | 4                         | 8,8      | 99,1      | 76,7                          | 6,6        | 808,8 |
|                         | 4         | 5                         | 8,4      | 91,7      | 80,5                          | 7,3        | 812,1 |
| 6 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 8,0      | 107,6     | 84,3                          | 5,7        | 794,4 |
|                         | 2         | 5                         | 8,4      | 99,1      | 87,8                          | 7,4        | 797,3 |
|                         | 3         | 6                         | 8,6      | 97,9      | 83,7                          | 7,0        | 802,8 |
|                         | 4         | 7                         | 9,0      | 95,9      | 77,5                          | 6,4        | 811,2 |
| 7 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 4                         | 6,8      | 118,7     | 78,3                          | 8,0        | 788,2 |
|                         | 1         | 4                         | 5,5      | 129,8     | 77,1                          | 6,1        | 781,5 |
| 8 <sup>e</sup> cas...   | 2         | 5                         | 6,8      | 116,3     | 82,4                          | 6,2        | 788,3 |
|                         | 3         | 9                         | 6,4      | 95,7      | 67,5                          | 6,5        | 823,9 |
|                         | 1         | 5                         | 7,0      | 112,0     | 64,8                          | 7,1        | 809,1 |
| 9 <sup>e</sup> cas...   | 2         | 6                         | 6,5      | 105,4     | 60,8                          | 7,0        | 820,3 |
|                         | 1         | 5                         | 6,5      | 134,2     | 80,4                          |            | 778,9 |
| 10 <sup>e</sup> cas...  | 2         | 6                         | 9,1      | 128,2     | 83,2                          |            | 779,5 |
|                         | 3         | 7                         | 9,4      | 102,7     | 91,4                          |            | 796,5 |

(a) Invasion de la pneumonie le lendemain d'une fausse couche à six mois de grossesse.

(Suite.)

|                        | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|------------------------|-----------|---------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                        |           |                           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 11 <sup>e</sup> cas... | 1         | 10 <sup>e</sup> jour      | 8,1      | 129,7     | 78,6                          | 5,4        | 778,2 |
| 12 <sup>e</sup> cas... | 1         | 11                        | 8,9      | 115,2     | 79,5                          | 8,2        | 788,2 |
|                        | 2         | 12                        | 10,2     | 113,4     | 77,3                          | 8,3        | 790,8 |
|                        | 3         | 13                        | 10,0     | 102,8     | 77,9                          | 8,8        | 800,5 |
|                        | 4 (b)     | 25                        | 5,1      | 89,0      | 68,2                          | 7,9        | 829,8 |
| 13 <sup>e</sup> cas... | 1         | 3                         | 7,2      | 129,9     | 81,8                          | 6,1        | 775,0 |
|                        | 2         | 4                         | 9,0      | 115,9     | 80,0                          | 6,8        | 788,3 |
|                        | 3         | 6                         | 10,5     | 110,4     | 78,3                          | 5,4        | 795,4 |
| 14 <sup>e</sup> cas... | 1         | 4                         | 7,4      | 117,0     | 69,1                          | 6,5        | 800,0 |
|                        | 2         | 5                         | 7,5      | 96,2      | 66,9                          | 6,2        | 823,2 |
| 15 <sup>e</sup> cas... | 1         | 4                         | 6,2      | 125,1     | 76,4                          | 6,1        | 786,2 |
|                        | 2         | 5                         | 7,0      | 118,4     | 78,8                          | 6,4        | 789,4 |
| 16 <sup>e</sup> cas... | 1         | 4                         | 7,1      | 118,9     | 77,8                          | 6,3        | 789,9 |
|                        | 2         | 5                         | 8,2      | 113,7     | 77,7                          | 7,4        | 793,0 |
|                        | 3         | 7                         | 9,0      | 108,0     | 81,0                          |            | 802,0 |
|                        | 4         | 8                         | 10,0     | 101,1     | 83,9                          | 7,8        | 797,2 |
| 17 <sup>e</sup> cas... | 1         | 8                         | 9,1      | 100,8     | 72,0                          | 6,5        | 811,6 |
| 18 <sup>e</sup> cas... | 1         | 5                         | 6,7      | 136,1     | 86,7                          |            | 770,5 |
|                        | 2         | 7                         | 8,9      | 118,8     | 78,3                          |            | 794,0 |
| 19 <sup>e</sup> cas... | 1         | »                         | 9,3      | 112,5     | 78,3                          | 8,1        | 791,8 |
| 20 <sup>e</sup> cas... | 1         | »                         | 6,0      | 119,4     | 71,0                          |            | 803,6 |
|                        | 2         | »                         | 7,5      | 116,8     | 72,5                          |            | 803,2 |
|                        | 3         | »                         | 8,8      | 97,6      | 67,6                          |            | 826,0 |
| 21 <sup>e</sup> cas... | 1         | »                         | 4,3      | 108,5     | 73,7                          |            | 813,5 |
|                        | 2         | »                         | 4,8      | 97,3      | 84,3                          |            | 813,6 |

(b) Cette quatrième saignée fut pratiquée lorsque la convalescence durait depuis huit jours.

ARTICLE III. — *Bronchite.*

§ I<sup>er</sup>. *Bronchite capillaire aiguë.* — Nous avons examiné le sang chez six individus atteints de cette maladie, et dans neuf saignées. Dans tous ces cas, qui étaient accompagnés de fièvre, nous avons retrouvé le caractère fondamental du sang du rhumatisme aigu et de la pneu-

monie, c'est-à-dire une augmentation de la fibrine ; mais cette augmentation, bien que considérable, ne l'était pas autant que dans ces deux maladies. Son maximum a été 9,3 et son minimum 5,7 ; sa moyenne a oscillé entre 6 et 7. Rien de spécial à dire pour les globules qui restaient assujétis aux mêmes lois que dans le rhumatisme et dans la pneumonie. Dans deux cas toutefois ils donnèrent un chiffre d'une élévation remarquable: 148,8, dans l'un, et 139,6 dans l'autre.

Nous n'avons rien à dire du second de ces deux cas, sur lequel, par une exception malheureuse, nous n'avons recueilli aucune note. Le premier mérite de nous arrêter un instant.

Ce cas est en effet relatif à un individu qui, lors de son entrée à l'hôpital, présentait plusieurs symptômes qui rappelaient ceux de la fièvre typhoïde commençante : or nous verrons plus tard que dans la fièvre typhoïde les globules ont souvent une remarquable tendance à dépasser de beaucoup leur chiffre normal ; cependant, le lendemain, une deuxième saignée ayant été pratiquée, nous ne trouvâmes que 110,2 de globules ; ainsi, en vingt-quatre heures, le sang avait perdu 38 en globules ; mais en même temps l'aspect typhoïde de la maladie avait disparu, et au contraire la bronchite, devenue l'affection principale, avait crû en intensité et en étendue. Cet accroissement de la phlegmasie bronchique s'était marqué dans la fibrine qui, marchant en sens inverse des globules, était montée du chiffre 7,3 au chiffre 9,3.



## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans six cas de bronchite capillaire aiguë.*

|                            | Saignées. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|----------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                            |           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . . | 1         | 7,3      | 148,8     | 80,6                          |            | 763,3 |
|                            | 2         | 9,3      | 110,2     | 86,9                          |            | 793,6 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1         | 6,3      | 117,6     | 78,0                          | 8,5        | 789,6 |
| 3 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1         | 5,9      | 139,6     | 76,7                          | 8,3        | 769,5 |
|                            | 2         | 5,9      | 129,4     | 76,3                          | 6,2        | 582,2 |
| 4 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1         | 5,8      | 114,3     | 58,1 (a)                      |            | 821,8 |
| 5 <sup>e</sup> cas (b).    | 1         | 6,0      | 131,3     | 62,5                          |            | 800,2 |
|                            | 2         | 7,1      | 125,5     | 59,3                          |            | 808,1 |
| 6 <sup>e</sup> cas (c)..   | 1         | 5,7      | 98,2      | 87,8                          |            | 808,3 |

(a) Ce chiffre si bas des matériaux solides du sérum coïncidait avec une urine assez fortement albumineuse. La malade, âgée de 30 ans, était depuis longtemps maigre et faible; elle n'avait pas encore d'hydropisie appréciable.  
(b) Dans ce cas aussi l'urine contenait de l'albumine. Les membres inférieurs étaient infiltrés. Le malade, âgé de 28 ans, était d'une constitution détériorée.  
(c) Complication d'une grossesse de trois mois.

§ 2<sup>e</sup>. *Bronchite chronique avec emphysème pulmonaire.* — Si la bronchite n'a plus pour siège spécial les ramifications les plus fines des canaux aérifères, si surtout, quel que soit son siège, elle ne s'accompagne plus de fièvre, si elle se montre sous une forme chronique, le sang cesse de contenir un excès de fibrine, et il n'offre plus aucun caractère particulier. Il en est ainsi dans le cas même où la bronchite chronique se trouve compliquée d'un emphysème pulmonaire; les résultats suivants le démontrent.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans quatre cas de bronchite chronique avec emphyse pulmonaire.*

|                         | Saignées. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas.... | 1         | 3,4      | 139,7     | 80,9                          |            | 776,0 |
| 2 <sup>e</sup> cas..... | 1         | 2,4      | 130,3     | 84,0                          |            | 783,3 |
| 3 <sup>e</sup> cas..... | 1         | 2,9      | 124,9     | 76,3                          | 6,5        | 789,4 |
|                         | 2         | 3,5      | 109,2     | 68,9                          | 6,6        | 811,8 |
| 4 <sup>e</sup> cas..... | 1         | 2,9      | 101,9     | 84,6                          | 7,2        | 803,4 |

On peut remarquer dans ce tableau que dans le sang d'une des secondes saignées il y eut, par rapport au sang de la première, une légère augmentation de fibrine; or, dans ce cas, la seconde saignée fut faite dans un moment où le malade avait été pris d'un de ces accès de suffocation qui surviennent de temps en temps pendant le cours d'un emphyse pulmonaire. Aucune circonstance particulière ne nous rendit compte d'ailleurs de la grande inégalité du chiffre des globules que nous trouvâmes dans ces quatre cas.

ARTICLE IV. — *Pleurésie.* — Le sang des malades atteints de pleurésie peut présenter des différences, suivant qu'on l'examine dans l'un ou l'autre des cas suivants :

*Premier cas.* — Pleurésie à son début, sans qu'il y ait encore d'épanchement forme

Nous avons trouvé dans deux cas de ce genre la fibrine augmentée de quantité, donnant 5,8 dans un cas, et 5,9 dans l'autre.

*Deuxième cas.* — Pleurésie encore récente, mais avec épanchement formé. Dans huit cas de ce genre nous avons encore constaté une augmentation de fibrine qui variait entre 4 et 6.

*Troisième cas.* — Épanchement pleurétique ancien ; absence de fièvre. Dans quatre cas de ce genre où, à la suite d'une pleurésie suffisamment caractérisée, un liquide était resté épanché dans les plèvres depuis deux à quatre mois, la fibrine était encore augmentée, mais moins que dans les cas précédents, n'arrivant jamais jusqu'au chiffre 5, offrant pour minimum 3,5, dépassant le chiffre 4 dans trois cas, et atteignant pour maximum 4,8. Ainsi, dans toute pleurésie, avec ou sans épanchement, ancienne ou récente, avec ou sans fièvre, on trouve une augmentation de fibrine ; mais cette augmentation est plus considérable dans la forme aiguë et pyrétiqque de la maladie. C'est avant que l'épanchement n'ait eu lieu que nous avons trouvé le chiffre le plus élevé de fibrine, et toutefois, dans ce cas même, elle ne s'est jamais élevée aussi haut que dans le rhumatisme, la pneumonie, et la bronchite capillaire.

Quant aux globules, ils ne dépassèrent jamais (sauf un seul cas) les limites de leur quantité normale, s'y maintinrent très souvent, et parfois descendirent au-dessous. Dans ce dernier cas se trouvait une femme âgée de quarante-quatre ans, qui n'avait que 68,3 en globules, et qui était d'une faiblesse telle, qu'elle tombait en défaillance dès qu'elle essayait de se lever, et cependant elle avait 5 en fibrine. Dans tous ces cas, d'ailleurs, nous vîmes les

globules obéir à leurs lois ordinaires de décroissement. Rien de notable dans les matériaux solides du sérum ; l'eau offrit comme minimum 763, et comme maximum 845 ; ce dernier cas eut lieu chez la femme qui n'avait que 68 en globules.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans douze cas de pleurésie.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques                    | Inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas..    | 1         | 5,9      | 127,7     | 92,2                          |            | 774,2 |
| 2 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 5,4      | 90,4      | 114,8                         |            | 789,4 |
| 3 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 5,0      | 68,3      | 81,1                          |            | 845,6 |
| 4 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 5,2      | 122,9     | 82,8                          | 7,1        | 782,0 |
| 5 <sup>e</sup> cas. .    | 1         | 5,0      | 91,1      | 80,6                          | 8,3        | 815,0 |
| 6 <sup>e</sup> cas... }  | 1         | 5,0      | 107,4     | 77,8                          | 7,2        | 802,6 |
|                          | 2         | 5,0      | 102,5     | 77,1                          | 7,8        | 807,6 |
| 7 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 4,1      | 84,7      | 70,3                          | 7,8        | 833,1 |
| 8 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 4,9      | 141,1     | 83,2                          | 7,5        | 763,3 |
| 9 <sup>e</sup> cas...    | 1         | 4,8      | 120,8     | 73,1                          |            | 801,3 |
| 10 <sup>e</sup> cas... } | 1         | 3,9      | 128,8     | 76,7                          | 7,1        | 783,5 |
|                          | 2 (a)     | 5,8      | 118,9     | 87,7                          | 7,3        | 780,3 |
| 11 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 3,8      | 92,8      | 79,3                          | 7,2        | 816,9 |
| 12 <sup>e</sup> cas... } | 1         | 3,5      | 135,4     | 71,4                          | 6,7        | 783,0 |
|                          | 2         | 4,2      | 124,2     | 66,1                          | 7,0        | 798,5 |

(a) Lorsque la première saignée fut pratiquée, le malade portait un épanchement ancien du côté droit. La deuxième saignée fut pratiquée le lendemain de l'apparition d'une nouvelle pleurésie aiguë du côté gauche ; l'épanchement n'était pas encore formé.

ARTICLE v. — *Péritonite aiguë*. — Nous avons examiné le sang dans cette maladie, chez quatre individus auxquels nous avons fait pratiquer huit saignées, et ces analyses sont venues confirmer les résultats obtenus dans les maladies précédentes; ici encore elles ont donné le fait capital de l'augmentation de la fibrine. L'une de ces malades était atteinte de péritonite simple; les trois autres de métrô-péritonite; deux fois la mort eut lieu, et nous constatâmes l'existence d'une vaste collection de pus dans le bassin. La fibrine présenta pour maximum le chiffre 7,2 et se maintint généralement entre 5 et 6; deux fois cependant elle descendit plus bas, une fois à 3,6 et une autre fois à 3,8, mais nous pûmes nous rendre compte de ces deux exceptions.

Dans le premier de ces deux cas, en effet, le sang fut examiné à une époque où la malade, réduite au marasme, était déjà loin du début de sa péritonite, dont il restait comme trace une collection purulente dans le bassin. Ce cas rentrait donc dans celui de ces épanchements pleurétiques déjà anciens, où nous ne trouvions non plus dans le sang qu'un chiffre peu élevé de fibrine.

Le second cas nous paraît très digne d'attention, et nous devons le citer avec quelques détails.

Une femme, à la suite d'une suppression de règles, fut prise vers l'hypogastre de douleurs vives qui, par leur siège et leur nature, nous parurent être le produit d'une simple congestion utérine; elle n'avait point de fièvre: le sang que nous lui fîmes tirer alors présenta à peu près une quantité normale de fibrine, un peu supérieure toutefois (3,8). Cependant, deux jours après, les douleurs utérines étant devenues beaucoup plus vives, nous la fîmes saigner de nouveau; le sang, cette fois, avait d'au-

tres qualités, sa fibrine était montée à 4,7. Cette rapide augmentation de fibrine nous frappa, et bien qu'il n'y eût pas encore de fièvre, nous soupçonnâmes dès ce moment qu'il y avait là plus qu'une simple hyperémie de l'utérus. Le lendemain, en effet, tous les signes d'une métrô-péritonité<sup>2</sup> existaient; une troisième saignée fut pratiquée, et nous trouvâmes encore la fibrine montée, marquant le chiffre 6,1; les symptômes s'amendèrent peu à peu à la suite de cette troisième saignée.

Ainsi, dans ce cas, notre diagnostic se déduisit de l'examen du sang, et le passage de la simple hyperémie à l'état appelé *phlegmasique* se traduisit nettement par l'augmentation progressive du chiffre de la fibrine.

Les globules, dans ces huit saignées de péritonite, suivirent toujours la même loi; partant d'un chiffre inégal à la première émission de sang, ils allèrent en diminuant aux saignées suivantes, et leur diminution fut constamment en raison directe de la quantité de sang perdu, de la rigueur de la diète, et de la longueur de la maladie, qui est aussi une cause puissante d'épuisement.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans quatre cas de péritonite aiguë.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU   |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques                    | Inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . | 1         | 5,5      | 122,8     | 84,5                          |            | 787,2 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 5,4      | 88,3      | 75,5                          | 7,9        | 822,9 |
|                          | 2         | 5,3      | 73,6      | 81,6                          | 7,9        | 831,6 |
|                          | 3 (a)     | 3,6      | 60,5      | 77,7                          | 7,2        | 851,0 |
| 3 <sup>e</sup> cas (b).  | 1         | 7,2      | 117,0     | 81,7                          | 7,7        | 786,4 |
| 4 <sup>e</sup> cas. . .  | 1 (c)     | 3,8      | 120,0     | 79,1                          | 7,7        | 789,4 |
|                          | 2         | 4,7      | 109,5     | 75,6                          | 7,5        | 802,7 |
|                          | 3         | 6,1      | 100,3     | 73,0                          | 7,1        | 813,5 |

(a) Cette troisième saignée fut pratiquée peu de jours avant la mort, lorsque la malade était plongée dans le dernier degré de marasme. On trouva beaucoup de pus dans le bassin. On remarquera dans ce cas combien le chiffre des globules s'était abaissé.

(b) Terminaison un mois après la saignée par la mort. Collection purulente dans le bassin constatée par la nécropsie.

(c) Cette première saignée fut pratiquée à une époque où il n'existait encore aucun signe caractéristique de péritonite (voir le texte ci-dessus).

ARTICLE VI. — *Amygdalite*. — Nous avons examiné le sang, dans cette maladie, chez quatre individus et dans six saignées. Dans trois de ces cas l'amygdalite était aiguë, et accompagnée d'un mouvement fébrile intense; dans l'un d'eux l'amygdale devint le siège d'un abcès, et dans l'autre elle se recouvrit d'une exsudation pseudomembraneuse.

Dans ces trois cas le sang nous présenta un excès de fibrine; une seule fois ce principe ne subit qu'une légère augmentation, 4,4; mais l'amygdalite n'était encore qu'au

second jour, et dès le lendemain la fibrine s'était élevée davantage, elle s'était élevée à 6,4; dans les quatre autres saignées elle varia entre 5 et 7.

Nous ne dirions rien des globules, qui n'offrirent que leur variation ordinaire, si nous n'avions à faire remarquer le chiffre assez bas (90) qu'ils présentèrent chez un de ces malades, chiffre dont nous pûmes nous rendre compte par l'influence des préparations de plomb auquel le malade était depuis longtemps soumis.

Dans un quatrième cas l'amygdalite était chronique, et nous trouvâmes la fibrine revenue à sa quantité physiologique, et toutefois conservant encore une légère tendance à la dépasser, elle était à 3,8.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans quatre cas d'amygdalite.*

|                         | SAIGNÉES. | DATE<br>de<br>l'invasion. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|---------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                           |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas...  | 1         | 4 <sup>e</sup> jour       | 6,1      | 111,0     | 93,2                          | 7,1        | 782,6 |
|                         | 2         | 5                         | 7,2      | 105,3     | 87,4                          | 6,5        | 793,6 |
| 2 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 6                         | 5,4      | 126,0     | 85,1                          | 5,6        | 777,9 |
| 3 <sup>e</sup> cas...   | 1         | 2                         | 4,4      | 90,0      | 78,7                          | 7,4        | 819,5 |
|                         | 2         | 3                         | 6,4      | 79,5      | 76,7                          | 7,2        | 830,2 |
| 4 <sup>e</sup> cas (a). | 1         | .                         | 3,8      | 120,3     | 96,3                          |            | 779,6 |

(a) Cas d'amygdalite chronique.

ARTICLE VII. — *Érysipèle.* — Nous avons examiné dans cette maladie le sang de huit saignées pratiquées chez



cinq malades, dont quatre étaient atteints d'un érysipèle de la face et le cinquième d'un érysipèle phlegmoneux de la jambe. Dans sept de ces cas la fibrine était notablement augmentée, donnant trois fois près de 5, trois autres fois 6, et une fois 7; dans tous ces cas il y avait une fièvre intense.

Dans un autre cas, l'érysipèle, beaucoup plus léger quant à son intensité et à sa durée, marcha aussi avec un mouvement fébrile plus faible et plus court que dans les sept autres cas. Eh bien! dans ce huitième cas, la fibrine donna seulement 3,6, se trouvant ainsi par sa quantité moindre en rapport exact avec la moindre intensité des symptômes locaux et généraux. Une autre circonstance est ici digne d'attention : dans ce cas précisément où la fibrine fut à son minimum, les globules montèrent au contraire à un chiffre plus élevé, celui de 139,4; mais dans ce cas l'érysipèle avait sévi chez une femme remarquable par la force de sa constitution, qui se nourrissait habituellement bien, et qui avait à peine cessé de prendre des aliments la veille du jour où on la saigna. Ici donc maladie légère, peu de fibrine, beaucoup de globules. Dans un autre de nos cas, c'est l'inverse. Le travail phlegmasique est plus intense, la fibrine a acquis plus du double de sa quantité moyenne : 7 à la première saignée et 6,1 à la seconde, et, bien que la première saignée soit pratiquée dès le deuxième jour de l'érysipèle, les globules ne donnent que 75,9, et à la seconde saignée, faite le lendemain, ils sont tombés à 64,4; mais la malade, scrofuleuse depuis son enfance, avait un aspect anémique et sa constitution était détériorée. Ainsi donc le chiffre 139,4 des globules dans un cas, celui de 64,4 dans un autre, n'avait point de rapport avec l'érysipèle. Avec cette quan-

tité si différente de globules, l'inflammation cutanée s'était également développée, plus intense même et plus persistante, dans le cas où le sang s'était montré si pauvre en globules. Certes à qui méditera sur de pareils faits il ne paraîtra plus possible de faire dépendre de la plus grande masse du caillot, essentiellement formé par les globules, la disposition au développement des maladies qu'on appelle des *inflammations*.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans cinq cas d'érysipèle.*

|                          | SAIGNÉES. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |           | EAU.  |
|--------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|-----------|-------|
|                          |           |                          |          |           | organiques                    | Inorganiq |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . | 1         | 2 <sup>e</sup> jour      | 7,0      | 75,9      | 83,2                          | 7,3       | 826,6 |
|                          | 2         | 3                        | 6,1      | 64,4      | 87,3                          | 6,2       | 836,0 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2                        | 6,7      | 108,4     | 78,9                          | 6,8       | 799,2 |
|                          | 2         | 3                        | 7,3      | 101,9     | 78,2                          | 6,4       | 806,2 |
| 3 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | »                        | 5,0      | 73,6      | 83,0                          | 7,2       | 831,2 |
| 4 <sup>e</sup> cas (a).  | 1         | 5                        | 4,7      | 119,1     | 80,7                          | 6,8       | 788,7 |
|                          | 2         | 8                        | 5,0      | 110,7     | 80,5                          | 6,9       | 796,9 |
| 5 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 3                        | 3,6      | 139,4     | 80,2                          | 7,2       | 769,6 |

(a) Érysipèle a la jambe.

ARTICLE VIII. — *Phlegmasies diverses* — Chez un homme qui entra à l'hôpital avec tous les signes d'une vive inflammation de la vessie, nous trouvâmes dans le

sang un excès de fibrine, comme le montre l'analyse suivante :

| Fibrine. | Globules. | Matériaux solides du sérum. | Eau.  |
|----------|-----------|-----------------------------|-------|
| 5,4      | 111,4     | 97,4                        | 785,8 |

Une femme saignée deux fois dans le cours d'une maladie de Bright, n'offrit de fibrine que la quantité normale (*voyez* l'analyse dans le chapitre IV). Tout-à-coup les ganglions lymphatiques du cou s'enflammèrent et suppurèrent; on la saigna de nouveau, son sang contient 4,2 en fibrine ( au lieu de 3).

Un jeune homme atteint d'une scarlatine n'offrit que 3,1 en fibrine dans le sang qui lui fut tiré dans le fort de l'éruption. Pleinement convalescent, il est atteint de nombreux furoncles, qui lui donnent un peu de fièvre : nous le faisons saigner, et nous trouvons dans son sang plus de fibrine que la première fois, 4 au lieu de 3. (Voir les analyses dans le chapitre III.)

ARTICLE IX. — *Tubercules pulmonaires.* — Quelle que soit la période des tubercules pulmonaires à laquelle on examine le sang, on constate une tendance à l'augmentation de la fibrine et à la diminution des globules; mais l'élévation du premier de ces éléments et l'abaissement du second ne sont pas également marqués à toutes les phases de cette maladie.

Tant que les tubercules sont encore à l'état de crudité la fibrine ne présente qu'une augmentation peu considérable, dont la moyenne nous semble pouvoir être représentée par le chiffre 4. Alors la diminution des globules bien que manifeste, n'est pas encore très grande.

Lorsque les tubercules commencent à se ramollir, la

fibrine offre un chiffre plus élevé dont la moyenne est 4,5 ; les globules continuent à descendre.

Enfin , lorsque le poumon est creusé de cavernes , la fibrine croît encore , donnant pour moyenne le chiffre 5 , fournissant assez souvent 5,5 , et s'élevant une seule fois jusqu'à 5,9. Ainsi sa plus grande élévation est loin d'avoir jamais égalé la moyenne de la pneumonie.

Toutefois , lorsque la tuberculisation pulmonaire a réduit les malades au marasme , la fibrine commence à obéir à la loi de décroissement des autres matériaux du sang , et elle descend au-dessous de son chiffre normal. Nous l'avons vue en pareil cas ne plus donner que 2,1 , mais c'est là une exception dont nous avons trouvé des analogies pour d'autres cas et dont nous pouvons nous rendre compte.

En principe général , il nous a paru qu'on pouvait établir que le plus grand excès de fibrine , dans le sang des phthisiques , se produisait surtout vers l'époque où un mouvement fébrile continu venait à s'établir.

Marchant en sens inverse de la fibrine , les globules , dans cette dernière période de la phthisie , deviennent de moins en moins abondants. Pendant la durée du premier degré de la maladie ils s'étaient maintenus au-dessus de 100 , n'atteignant jamais toutefois leur quantité moyenne ; dans le deuxième degré on les trouve généralement abaissés au-dessous de 100 ; enfin , dans le troisième degré , leur quantité , dans la majorité des cas , devient encore moins considérable. Toutefois , même dans ce troisième degré , nous n'avons pas vu les globules descendre plus bas que le chiffre 83 , diminution notable sans doute , mais qui est loin d'être celle qu'on trouve dans la chlorose , et qu'on aurait pu croire à priori devoir être plus considé-

nable, en raison des altérations profondes éprouvées par le poumon, et des obstacles que ces altérations doivent apporter dans l'accomplissement de l'hématose.

Les matériaux solides du sérum ont varié chez nos phthisiques entre 65,1 et 105,4. Le chiffre 65,1 fut donné par le phthisique qui, par exception, ne donna que 2,1 en fibrine. L'eau fut d'autant plus abondante que le sang fut examiné à une époque plus avancée de la maladie; elle varia entre 775,0 et 845,8.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans vingt-un cas de tubercules pulmonaires.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a)  | 1         | 2,1      | 87,0      | 58,3                          | 6,8        | 845,8 |
| 2 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 2,9      | 122,1     | 75,8                          | 6,6        | 792,6 |
|                          | 2         | 2,7      | 120,4     | 70,2                          | 7,4        | 799,3 |
| 3 <sup>e</sup> cas ...   | 1         | 3,1      | 92,5      | 78,1                          |            | 826,3 |
| 4 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 3,8      | 102,1     | 91,6                          |            | 802,5 |
| 5 <sup>e</sup> cas... .  | 1         | 3,8      | 85,1      | 82,9                          |            | 828,2 |
| 6 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 3,8      | 91,4      | 90,3                          |            | 814,5 |
| 7 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 4,7      | 112,9     | 100,3                         |            | 782,1 |
| 8 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 4,1      | 105,9     | 71,5                          | 7,3        | 811,2 |
| 9 <sup>e</sup> cas....   | 1         | 4,4      | 93,3      | 72,0                          | 7,3        | 823,0 |
| 10 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 4,4      | 83,5      | 72,7                          | 8,0        | 831,4 |
| 11 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 4,5      | 97,7      | 86,2                          | 7,4        | 804,2 |
| 12 <sup>e</sup> cas (b). | 1         | 4,8      | 117,7     | 77,1                          | 7,2        | 793,2 |
| 13 <sup>e</sup> cas (c). | 1         | 5,1      | 111,9     | 98,4                          |            | 784,6 |
| 14 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,0      | 108,2     | 64,3                          | 4,5        | 818,0 |
| 15 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,5      | 84,4      | 89,9                          |            | 820,2 |
| 16 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,7      | 89,3      | 74,0                          | 7,5        | 823,5 |
| 17 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,6      | 115,6     | 90,3                          |            | 788,5 |
| 18 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,2      | 108,2     | 87,3                          |            | 799,3 |
| 19 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5,9      | 89,7      | 82,9                          | 6,3        | 815,2 |
| 20 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 4,8      | 76,7      | 83,3                          |            | 835,2 |
| 21 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 4,6      | 115,0     | 105,4                         |            | 775,0 |

(a) État de marasme qui explique la petite quantité de fibrine dans ce cas.

(b) Complication d'entéro-colite aiguë, avec fièvre intense.

(c) Complication de bronchite capillaire aiguë.

*Remarque générale sur le premier chapitre.*

Il résulte des faits énoncés dans le chapitre que l'on vient de lire, que toute inflammation aiguë introduit dans l'économie une disposition particulière en vertu de laquelle une grande quantité de fibrine se forme rapidement au sein de la masse sanguine. L'exactitude de cette conclusion, qui touche de si près à la question de la nature du travail phlegmasique, se trouve confirmée par l'étude des propriétés de la fibrine en pareille circonstance. En effet, dans les inflammations aiguës intenses, surtout quand on agit sur une troisième ou quatrième saignée, on est frappé des caractères nouveaux de la fibrine, qui a pris une grande ressemblance avec la fibrine des jeunes animaux; il semble donc que ce soit là de la fibrine de nouvelle formation. Nous nous réservons de développer ce sujet dans un travail spécial sur le phénomène de la coagulation du sang et de la formation de la couenne.

## CHAPITRE II.

*Maladies dans lesquelles la fibrine reste en quantité normale ou diminuée, en même temps que les globules restent aussi en quantité normale ou augmentent.*

L'augmentation de la fibrine, caractère constant de l'état phlegmasique, est-elle liée à la nature même de cet état, ou bien dépend-elle de l'existence de la fièvre qui l'accompagne? On peut d'autant plus se poser cette question, que dans l'état phlegmasique la fibrine diminue dès que la fièvre cesse, comme dans la tuberculisation pulmonaire elle augmente dès que la fièvre s'allume d'une manière continue. Nous ne craignons pas cependant

d'affirmer que c'est de l'état phlegmasique, et non de la fièvre qui l'accompagne, que dépendait l'augmentation de fibrine dans les cas que nous avons passés en revue; si, dans ces cas, nous avons vu souvent la fibrine croître avec la fièvre, c'est que la violence de celle-ci traduisait la plus grande intensité de l'état phlegmasique. Il est en effet une autre grande classe de maladies aiguës dans lesquelles le phénomène fondamental est une fièvre aussi intense et souvent plus durable que la fièvre des phlegmasies, et dans lesquelles le sang va cependant se présenter à nous sans augmentation de fibrine, et souvent au contraire avec une notable diminution de ce principe. Ces maladies sont les pyrexies, ou les fièvres proprement dites, et ici l'analyse du sang vient merveilleusement rétablir et confirmer une distinction réelle de nature entre cet ordre de maladies et l'ordre des inflammations. Ainsi donc il faut qu'une phlegmasie entretienne la fièvre, coïncide avec elle, ou s'y ajoute, pour que la fibrine du sang vienne à augmenter.

Mais indépendamment de ces maladies générales qu'on appelle des pyrexies, il en est d'autres que la fièvre n'accompagne plus, qui semblent être toutes locales, et dans lesquelles nous avons souvent rencontré une diminution de la fibrine soit absolue, soit relative aux globules dont la quantité se trouvait augmentée. Ce sont les congestions et les hémorragies cérébrales.

ARTICLE PREMIER. — *Pyrexies*. — Nous rangerons en cinq groupes les faits dont nous avons à rendre compte à propos de l'état du sang dans les pyrexies.

Dans le premier groupe nous comprendrons les faits relatifs à cet état morbide tout particulier qui précède, dans beaucoup de pyrexies, l'invasion du mouvement fébrile, et qui en constitue ce qu'on appelle le prodrome.



Dans un deuxième groupe nous placerons un certain nombre de faits relatifs à des pyrexies qui, nées de causes variables et marchant avec des symptômes divers, n'ont pas de places déterminées dans les cadres nosologiques, et n'ont pas reçu non plus de nom spécial. Il y a là un trouble général qui se traduit par un mouvement fébrile de durée et d'intensité variables, et dont l'état des solides ne saurait rendre raison. Là se trouve un certain nombre de ces fièvres dont Pinel désignait les unes sous le nom de fièvres inflammatoires, et les autres sous le nom de fièvres bilieuses; nous donnerons simplement à ces pyrexies le nom de fièvres continues.

Un troisième groupe renfermera les cas de fièvres typhoïdes proprement dites.

Nous rapporterons à un quatrième groupe les cas de fièvres éruptives (variole, rougeole, scarlatine).

Dans un cinquième groupe enfin trouveront place les fièvres intermittentes.

Dans aucun de ces cinq groupes la fibrine ne présente d'augmentation de quantité, si ce n'est dans quelques cas qui forment une exception qui n'est qu'apparente, et dont on peut se rendre compte; souvent au contraire la fibrine diminue de quantité, soit d'une manière absolue, soit d'une manière relative. Les globules peuvent conserver leur état normal; dans un certain nombre de cas ils augmentent suivant une proportion très remarquable, et ils ne diminuent jamais que par le fait de circonstances dont l'influence vient se surajouter à celle de la maladie.

Il suffit de mettre en parallèle ces résultats généraux, avec ceux que nous a donnés le sang dans les phlegmasies pour saisir tout ce qu'ils ont de différent. Arrivons maintenant aux détails.

§ 1<sup>er</sup>. — *Du sang dans le prodrome des fièvres continues.* — Nous avons examiné ce sang chez huit malades et dans neuf saignées.

Dans aucun de ces cas nous n'avons trouvé la fibrine plus abondante que de coutume; dans trois d'entre eux elle était un peu au-dessous des limites de sa quantité normale, et cependant encore au-dessus de 2; dans deux autres cas elle était encore moins abondante, n'étant plus représentée que par 1,8 dans un cas et 1,6 dans l'autre. Les globules au contraire ne furent trouvés, dans aucun cas, au-dessous de leur chiffre physiologique, et plus souvent même ils le dépassèrent, de manière à donner les chiffres 136,4, 137,9, 142,7, 143,5, et jusqu'à 157,7. L'individu qui offrit ce dernier chiffre n'avait que 1,6, en fibrine; il entra à l'hôpital dans un état d'abattement musculaire des plus prononcés; après plusieurs jours de repos ses forces se relevèrent, il se trouva mieux, et alors nous le fîmes saigner de nouveau. Un changement notable s'était opéré dans son sang : la fibrine avait augmenté, en restant toutefois encore au-dessous de son chiffre normal, et marquait 2,1; les globules, si abondants, étaient descendus de 157,5 à 129,3; les matériaux solides du sérum étaient tombés de 96,5 à 88,9. Ces matériaux, d'ailleurs, dans tous les cas, se maintinrent assez haut, entre 84,1 et 96,5; l'eau fut par conséquent toujours peu abondante, ne dépassant jamais la quantité moyenne, et s'abaissant au-dessous de celle-ci par des intermédiaires jusqu'à 744,2, l'un des chiffres les plus bas que nous ayons rencontré pour l'eau.

I<sup>er</sup> TABLEAU.

*Rapport proportionnel des différents principes du sang dans le prodrome des fièvres continues.*

|                        | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                        |           |                          |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas..  | 1         | 7 <sup>e</sup> jour      | 3,0      | 143,5     | 80,3                          | 7,0        | 766,2 |
| 2 <sup>e</sup> cas...  | 1         | 8                        | 1,8      | 136,4     | 85,2                          | 7,1        | 769,5 |
| 3 <sup>e</sup> cas...  | 1         | 8                        | 2,9      | 142,7     | 86,7                          | 6,4        | 761,3 |
| 4 <sup>e</sup> cas...  | 1         | 15                       | 3,2      | 137,9     | 81,5                          | 6,6        | 770,8 |
| 5 <sup>e</sup> cas (a) | 1         | »                        | 2,3      | 125,4     | 86,7                          |            | 785,6 |
|                        | 2         | »                        | 2,2      | 124,0     | 85,5                          |            | 788,3 |
|                        | 3         | »                        | 2,1      | 123,0     | 84,1                          |            | 790,8 |
| 6 <sup>e</sup> cas...  | 1         | »                        | 1,6      | 157,7     | 96,5                          |            | 744,2 |
|                        | 2 (b)     | »                        | 2,1      | 129,3     | 88,9                          |            | 779,7 |

(a) Jeune fille de 13 ans réglée, éprouvant depuis deux mois un malaise général avec vertiges et diminution d'appétit.  
(b) Cette deuxième saignée est pratiquée lorsque le malade est complètement guéri.

§ II. — *Du sang dans les fièvres continues non typhoïdes.* — Nous avons examiné ce sang chez onze malades et dans vingt-une saignées.

Cinq de ces fièvres continues se sont à peu près terminées par le retour à la santé, sans qu'aucun organe soit devenu le siège d'altération appréciable; six autres, après une certaine durée, ont en quelque sorte abouti à une lésion phlegmasique, comme érysipèle, angine, bronchite, etc. Il est nécessaire que nous distinguions ces deux séries de cas, car ils entraînent dans le sang des modifications différentes. C'est ce que nous allons chercher à déterminer.

Les cinq malades appartenant à la première série ont subi dix saignées.

Un seul parmi eux donna en fibrine 5,6, c'est-à-dire la limite inférieure du sang des phlegmasies: c'était une jeune fille de 18 ans, qui à une saignée antécédente avait donné en fibrine 4,6. Aucun accident particulier ne nous expliqua cette notable quantité de fibrine, qui fut trouvée le septième et le neuvième jour de la fièvre; et comme, d'une part, dans aucun autre cas de fièvre continue simple nous n'avons rencontré autant de fibrine, comme d'autre part le chiffre de 5,6 nous a paru toujours coïncider avec un état phlegmasique, nous sommes très portés à penser qu'il y avait ici une affection de ce genre qui nous a échappé (1).

Chez les quatre autres malades, la fibrine, une fois encore à 4,2, varia toutes les autres fois entre 3,3 et 2,2.

Les globules, dans ces cinq cas, présentèrent aux premières saignées des différences très grandes, sur lesquelles nous devons donner quelques détails.

D'abord ils s'élevèrent une fois au chiffre énorme de 185,1 (le plus haut que nous ayons jamais rencontré); c'était chez un malade âgé de 58 ans, qui avait eu 3,3 en fibrine, et chez lequel aucun phénomène spécial ne traduisait cette grande quantité de globules. Il offrit cet ensemble de symptômes qui caractérisent la fièvre inflammatoire, telle qu'elle est décrite dans la Nosographie de

(1) Préoccupés de la singularité de ce cas, et lorsque notre rédaction était terminée, nous avons été de nouveau consulter les notes que nous avons prises auprès du lit de la malade, et nous avons vu que depuis longtemps elle souffrait d'une douleur habituelle de l'hypocondre droit, douleur qui s'était beaucoup exaspérée depuis l'invasion de la fièvre. Nous laisserons cependant ce cas dans ce lieu où nous l'avions d'abord placé; cet exemple d'une rectification de diagnostic par la considération du chiffre de la fibrine fera mieux ressortir la valeur de ce chiffre.

Pinel ; il garda la fièvre sept à huit jours au plus, et guérit sans aucun autre accident.

Chez trois autres malades les globules donnèrent le chiffre 120,7, 117,4, 103,6, et ce fut dans ce dernier cas que la fibrine atteignit le chiffre de 4,6.

Enfin chez le cinquième malade il n'y avait dans le sang que 82,5 en globules, chiffre inférieur qui fonderait une exception au fait général que nous avons tout-à-l'heure établi, si une circonstance spéciale ne venait pas l'expliquer. Ici, en effet, le mouvement fébrile s'était développé chez une jeune fille qui avait un commencement de chlorose.

Dans les secondes et troisièmes saignées les globules suivirent leurs lois ordinaires, c'est-à-dire qu'ils allèrent toujours en descendant vers un chiffre de plus bas en plus bas à mesure qu'on répétait les saignées ; chez la jeune fille chlorotique ils s'abaissèrent jusqu'au chiffre 62,4, et cependant la fièvre persistait encore.

Ils revinrent au chiffre normal 128,3 chez le malade qui en avait eu d'abord 185,1, et qui fut saigné de nouveau lorsqu'il n'avait plus de fièvre.

Les matériaux solides du sérum se maintinrent dans les limites de 90,9 à 81, excepté une fois, où ils s'élevèrent à 98,7. L'eau varia de 851,9 (chez la chlorotique saignée pour la troisième fois), à 725,6 chez le malade qui eut 185,1 en globules.

II<sup>e</sup> TABLEAU.

*Rapport proportionnel des différents principes du sang dans les fièvres continues simples.*

|                        | Saignées. | DATE de l'invasion  | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES DU SÉRUM |            | EAU.  |
|------------------------|-----------|---------------------|----------|-----------|----------------------------|------------|-------|
|                        |           |                     |          |           | organiques.                | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas..  | 1         | 7 <sup>e</sup> jour | 4,6      | 103,6     | 83,9                       | 7,1        | 800,8 |
|                        | 2         | 9                   | 5,6      | 97,8      | 83,9                       | 7,4        | 805,3 |
| 2 <sup>e</sup> cas...  | 1         | 4                   | 3,3      | 185,1     | 86 0                       |            | 725,6 |
|                        | 2         | (a)                 | 3,3      | 128,3     | 79,1                       |            | 789,3 |
| 3 <sup>e</sup> cas (b) | 1         | 5                   | 2,2      | 120,7     | 80,8                       | 6,3        | 790,0 |
|                        | 2         | »                   | 2,8      | 90,2      | 83,1                       | 7,9        | 816,0 |
| 4 <sup>e</sup> cas (c) | 1         | 8                   | 3,2      | 82,5      | 80,8                       | 8,6        | 824,9 |
|                        | 2         | 11                  | 3,1      | 77,2      | 77,6                       | 8,4        | 833,7 |
| 5 <sup>e</sup> cas (e) | 3 (d)     | 17                  | 4,2      | 62,4      | 74,5                       | 7,0        | 851,9 |
|                        | 1         | 15                  | 3,3      | 117,4     | 98,7                       |            | 780,6 |

(a) Cette deuxième saignée est pratiquée après la guérison du malade.  
 (b) Complication de gastrite chronique et de maladie organique du cœur.  
 (c) Complication de chlorose.  
 (d) Symptômes de colite au moment où cette troisième saignée est pratiquée.  
 (e) La malade ne prend que des bouillons depuis dix jours quand la saignée est pratiquée.

Analysons maintenant les cas où, après avoir persisté seul pendant un temps plus ou moins long, le mouvement fébrile se compliqua de la phlegmasie de quelque organe. Sur six cas de ce genre il y en eut trois dans lesquels l'intervention d'une amygdalite dans deux cas, et d'un érysipèle dans un autre, n'entraîna dans le sang aucune modification nouvelle; le sang avait peu de fibrine, de 3,8 à 1,6, et beaucoup de globules (160,7, 148, 131). Mais il y eut trois autres cas dans lesquels l'apparition d'un état phlegmasique appela une augmentation de la fibrine, et, chose remarquable et confirmative de tout ce que nous avons dit précédemment, les globules revinrent dans ces trois cas à un chiffre beaucoup plus bas que dans les trois

autres cas précédents, 118,6, 114,7, 94,1, ce dernier chiffre étant celui d'une seconde saignée. Quant à la quantité de fibrine dans ces trois cas, elle fut de 5,4 chez un individu qui, après quelques jours de fièvre, fut pris d'une bronchite intense; elle fut de 5 chez un autre malade dont la fièvre se compliqua d'angine, et le cas est d'autant plus digne d'attention, qu'à une première saignée, pratiquée avant l'invasion de l'angine, le sang n'avait fourni que 3,6 en fibrine; enfin une femme, chez laquelle une méningite vint terminer une fièvre de quelques jours de durée, n'avait eu que 3,1 en fibrine, avant l'invasion du délire; pendant que celui-ci existait, elle en eut 4; plus tard les signes de phlegmasie encéphalique cessèrent, ainsi que la fièvre; mais cette femme resta aliénée. Une troisième saignée fut pratiquée dans ce dernier état, et nous trouvâmes de nouveau la fibrine descendue à 3,7.

Ces faits montrent assez de quelle manière et dans quel sens un état phlegmasique, qui vient compliquer une simple fièvre, peut changer la condition du sang créée par celle-ci. Supposez la phlegmasie très légère, il pourra se faire que le sang n'en soit pas modifié: il en fut ainsi dans nos trois premiers cas; supposez la phlegmasie plus intense, et sur-le-champ elle marquera sa présence par une augmentation de la quantité de fibrine, c'est ce qui arriva dans nos trois derniers cas.

Les matériaux solides du sérum varièrent dans ces six cas de 76,6 à 95,6, et l'eau de 758,9 à 824,3.

III<sup>e</sup> TABLEAU.

*Rapport proportionnel des différents principes du sang dans les fièvres continues compliquées dans leur cours d'une phlegmasie.*

|                         | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SERUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                          |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a) | 1         | 9 <sup>e</sup> jour      | 4,3      | 114,7     | 78,8                          | 8,4        | 793,8 |
|                         | 2         | 12                       | 3,6      | 109,8     | 76,7                          | 8,3        | 801,6 |
|                         | 3 (b)     | 19                       | 5,0      | 95,9      | 81,6                          | 7,5        | 810,0 |
| 2 <sup>e</sup> cas (c). | 1         | 11                       | 2,2      | 148,0     | 89,4                          |            | 760,4 |
|                         | 2         | 13                       | 2,3      | 125,4     | 91,4                          |            | 780,9 |
| 3 <sup>e</sup> cas (d). | 1         | 15                       | 3,8      | 160,7     | 76,6                          |            | 758,9 |
| 4 <sup>e</sup> cas (e). | 1         | 20                       | 1,6      | 131,0     | 83,2                          |            | 784,2 |
| 5 <sup>e</sup> cas (f). | 1         | »                        | 5,4      | 94,1      | 88,8                          | 6,9        | 804,8 |
| 6 <sup>e</sup> cas (g). | 1         | »                        | 3,1      | 118,6     | 86,9                          |            | 791,4 |
|                         | 2 (h)     | »                        | 4,0      | 101,8     | 77,1                          | 7,0        | 810,1 |
|                         | 3         | »                        | 3,7      | 86,9      | 85,1                          |            | 824,3 |

(a) Complication d'angine assez intense.  
 (b) Recrudescence de l'angine.  
 (c) Angine couenneuse.  
 (d) Complication d'érysipèle de la face très léger  
 (e) Gonflement et rougeur des amygdales.  
 (f) Bronchite aiguë intense ; la malade est souffrante depuis quelques mois.  
 (g) La malade a accouché, il y a trois mois, et a toujours été souffrante depuis.  
 (h) Symptômes de méningite peu intense.

§ III. — *Du sang dans la fièvre typhoïde.* — Nous avons examiné le sang chez vingt individus atteints de cette maladie, et dans cinquante saignées.

Nous n'appelons du nom de fièvre typhoïde que la



fièvre continue qui reconnaît pour caractère anatomique l'inflammation exanthématique, puis ulcéreuse, des follicules intestinaux. Les lésions dont le tube digestif est le siège dans cette maladie, toutes spéciales qu'elles sont, appartiennent par leur forme aux lésions phlegmasiques; par conséquent on serait en droit de supposer que, dans une pyrexie de ce genre, le sang doit participer jusqu'à un certain point de ce qu'il y a d'inflammatoire, sinon dans l'essence de la maladie, au moins dans l'altération des solides qui l'accompagne; mais il n'en est nullement ainsi. Le sang de la fièvre typhoïde n'a aucune sorte de rapport, sous le point de vue de la proportion relative ou absolue de la fibrine, avec le sang des inflammations. Quelle que soit l'intensité de la phlegmasie intestinale, le sang n'en emprunte pas ses caractères. Mais tandis que les ulcérations des voies digestives, dans la fièvre typhoïde, quels que soient leur nombre et leur étendue, ne sauraient donner au sang les qualités que l'inflammation lui imprime, le sang pourra revêtir exceptionnellement ces qualités, si dans le cours d'une fièvre typhoïde, il survient une phlegmasie accidentelle, dont l'existence reste indépendante de celle de la fièvre au milieu de laquelle elle s'est jetée. A l'exception de ce dernier cas, dont nous traiterons à part, la fibrine, dans une fièvre typhoïde bien caractérisée, ne s'élève jamais d'une manière notable au-dessus de son chiffre physiologique; elle le conserve assez souvent; mais souvent aussi elle s'abaisse au-dessous de lui, offrant ainsi une manière d'être précisément inverse de celle qu'elle offre dans toute phlegmasie bien établie. En outre, tandis que, dans celle-ci, la fibrine augmente en raison directe de l'intensité de la maladie, c'est le contraire qui a lieu dans la fièvre ty-

phoïde ; plus cette fièvre acquiert de gravité, et plus la quantité de fibrine va en diminuant ; et cette diminution peut être telle, que c'est dans certaines formes graves de la fièvre typhoïde que s'est trouvé pour nous le minimum de la fibrine, tandis que son maximum s'est rencontré dans la pneumonie. Il ne faudrait pas croire d'ailleurs que cette fibrine diminue ainsi ou par la répétition des saignées, ou par la prolongation de la diète. Car dans quelque maladie que ce soit, faites intervenir les influences de diète et de perte de sang, vous ne verrez pas diminuer la fibrine, si ce n'est dans quelques cas très rares, dont nous avons précédemment parlé, alors que l'organisation est profondément épuisée par des hémorragies très abondantes et très répétées, et encore dans ces cas la diminution de la fibrine est constamment précédée d'une très grande diminution des globules ; or c'est ce qui n'a pas lieu dans la fièvre typhoïde. Ajoutons enfin que dès que cette fièvre reprend une tendance vers le mieux, et avant que l'économie ne se soit réparée par assez d'aliments, on voit sur-le-champ la fibrine remonter vers un chiffre plus élevé pour continuer à augmenter dans la convalescence, et cette ascension de la fibrine a lieu à une époque où les globules continuent à descendre, vu l'épuisement où est encore le malade, et l'insuffisance de son alimentation. Nous avons vu, en parlant de l'état du sang dans les phlegmasies, que dès le début même de ces maladies, et avant que les saignées ou la diète n'eussent agi, les globules, loin de s'élever, avaient au contraire, dans beaucoup de cas du moins, une tendance marquée à diminuer. Dans la fièvre typhoïde les globules offrent une tendance inverse : plus en effet on examine le sang à une époque rapprochée du début de la maladie, plus on

trouve de cas dans lesquels les globules non-seulement n'ont pas diminué, mais ont au contraire augmenté d'une manière très notable. Nous ne disons pas qu'il en est toujours ainsi, nous disons qu'il en a été ainsi dans plus de cas que dans la plupart des autres maladies, et cela nous semble d'autant plus digne d'attention, que déjà, dans les cas relatifs au prodrome des fièvres continues, nous avons constaté la même disposition des globules à devenir plus nombreux. Si maintenant nous recherchons le chiffre des globules à une époque plus avancée de la fièvre, nous trouverons que dans plusieurs cas ils se maintinrent encore assez élevés; et si, malgré une diète déjà longue et des pertes de sang déjà subies, on trouve encore le chiffre des globules un peu au-dessus de la moyenne ou à son niveau, on ne devra pas hésiter à en conclure que dans les premiers temps de la maladie le sang a dû contenir un grand excès de globules, sinon il en offrirait moins à l'époque avancée où on l'examine.

L'augmentation du nombre des globules est donc un des traits saillants qui ressortent de l'analyse du sang dans la fièvre typhoïde. Mais cette augmentation n'est pas constante, comme l'est l'augmentation de la fibrine dans les phlegmasies; elle n'est donc pas une condition essentielle de l'existence de la maladie; et ce qui le prouve encore, c'est que, même dans le cas où les globules sont très abondants au début, ils ne tardent pas à le devenir de moins en moins, à retomber vers leur chiffre normal, ou à s'abaisser au-dessous, et cependant la maladie continue et s'aggrave. Remarquons toutefois que dans le cas même où, absolument parlant, la quantité de globules n'est pas très considérable, elle peut l'être encore beaucoup relativement à la fibrine, qui a généralement diminué.

En résumé, une diminution de la fibrine d'autant plus marquée et d'autant plus considérable que la fièvre typhoïde a elle-même plus de gravité, voilà le trait caractéristique de l'altération du sang dans cette maladie, d'où se déduit, comme autre trait, un excès de globules par rapport à la fibrine; mais dans les premiers temps il n'y a en réalité (et cela même pas toujours) qu'un excès de globules, et la fibrine n'est alors en moins que par rapport à eux. A une époque de gravité plus grande, il y a en réalité diminution de la fibrine, d'où il suit que le caractère fondamental de l'altération du sang dans la fièvre typhoïde ne se développe ou ne devient manifeste que dans sa forme grave, et que, dans les cas légers, il peut arriver que le sang ne présente que des caractères purement négatifs. Prouvons maintenant ces diverses assertions par l'indication de quelques chiffres.

Dans les divers cas de fièvre typhoïde dont nous présenterons ci-dessous le tableau général, la fibrine a donné pour maximum 3,7, et pour minimum 1 (1); nous ne pre-

---

(1) Nous avons cité plus haut un cas que nous avons plus récemment observé, et dans lequel le sang ne compterait plus que 0,9 en fibrine. L'individu auquel ce cas est relatif était parvenu, lorsqu'on le saigna, à ce degré de la fièvre typhoïde où les symptômes adynamiques sont très prononcés; il avait du délire, une stupeur considérable, et du sang s'écoulait comme passivement de la surface de la membrane muqueuse de la bouche et de celle des fosses nasales; la langue et les dents étaient couvertes de croûtes noires. Malgré cet état très grave, et malgré cet abaissement si remarquable du chiffre de la fibrine, le malade est aujourd'hui en pleine convalescence.

COMPOSITION DU SANG DANS CE CAS.

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Fibrine.....                    | 0,9    |
| Globules.....                   | 93,1   |
| Matériaux solides du sérum..... | 86,3   |
| Eau.....                        | 819,7  |
|                                 | 1000,0 |

nous pas pour maximum le chiffre 4,2, que présenta un malade à une quatrième saignée, parce qu'il était alors convalescent et qu'il ne lui restait que de larges ulcères au sacrum. Considérés dans le sang des premières saignées, les globules se sont fréquemment élevés au-dessus de 130, et dans tous les autres cas (sauf un seul, où il n'y eut en globules que 77,4), ils se sont maintenus entre 130 et 100; mais l'individu qui, par exception, ne donna que 77,4 en globules était une fille chlorotique, et ceux qui ne fournirent en globules que 120 à 100 étaient des individus dont les uns étaient déjà depuis longtemps atteints de la fièvre typhoïde, lorsqu'on les saigna pour la première fois, et dont les autres, antécédemment à la fièvre typhoïde, étaient en proie à des affections chroniques de diverse nature, ou enfin avaient subi de longues fatigues, soit physiques, soit morales.

Que si actuellement nous suivons le décroissement des globules dans les saignées successivement faites à un même malade, nous serons frappés du grand nombre de cas dans lesquels les globules se soutinrent à un chiffre élevé dans le sang des deuxièmes et même des troisièmes saignées. On peut en juger par le tableau suivant.

|                          | CHIFFRE DES GLOBULES.    |                         |                         |                         |                         |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                          | 1 <sup>re</sup> saignée. | 2 <sup>e</sup> saignée. | 3 <sup>e</sup> saignée. | 4 <sup>e</sup> saignée. | 5 <sup>e</sup> saignée. |
| 1 <sup>er</sup> cas..... | 145,3                    | 135,8                   | 126,2                   | 116,2                   | 91,7                    |
| 2 <sup>e</sup> cas.....  | 146,7                    |                         |                         |                         |                         |
| 3 <sup>e</sup> cas.....  | 136,2                    | 130,9                   |                         |                         |                         |
| 4 <sup>e</sup> cas.....  | 143,6                    | 136,2                   | 134,5                   |                         |                         |
| 5 <sup>e</sup> cas.....  | 139,3                    | 129,7                   | 127,1                   | 123,6                   |                         |
| 6 <sup>e</sup> cas.....  | 142,2                    |                         |                         |                         |                         |
| 7 <sup>e</sup> cas.....  | 149,6                    | 125,3                   | 123,7                   | 103,0                   | 79,6                    |
| 8 <sup>e</sup> cas.....  | 100,7                    | 92,0                    |                         |                         |                         |
| 9 <sup>e</sup> cas.....  | 102,4                    | 100,5                   | 93,9                    | 86,3                    | 76,0                    |
| 10 <sup>e</sup> cas..... | 77,4                     |                         |                         |                         |                         |
| 11 <sup>e</sup> cas..... | 139,2                    | 136,7                   |                         |                         |                         |
| 12 <sup>e</sup> cas..... | 134,6                    | 122,0                   |                         |                         |                         |
| 13 <sup>e</sup> cas..... | 132,3                    | 124,0                   | 120,5                   | 88,9                    |                         |
| 14 <sup>e</sup> cas..... | 110,6                    |                         |                         |                         |                         |
| 15 <sup>e</sup> cas..... | 133,1                    | 129,8                   | 111,7                   | 93,5                    |                         |
| 16 <sup>e</sup> cas..... | 117,3                    |                         |                         |                         |                         |
| 17 <sup>e</sup> cas..... | 108,6                    |                         |                         |                         |                         |
| 18 <sup>e</sup> cas..... | 114,0                    |                         |                         |                         |                         |
| 19 <sup>e</sup> cas..... | 125,8                    |                         |                         |                         |                         |
| 20 <sup>e</sup> cas..... | 102,7                    | 94,7                    | 68,5                    | 6,7                     |                         |

Il nous reste à parler d'un autre cas de fièvre typhoïde, où, par une exception singulière, la fibrine, dans trois saignées successivement pratiquées, fournit les chiffres 5, 5,4, 5, et ne descendit qu'à 4 dans une quatrième saignée. Pourquoi cette exception? pourquoi dans une

fièvre typhoïde ce chiffre des phlegmasies? Nous n'hésiterons pas à le dire : ou nous avons commis une erreur de diagnostic, et la fièvre typhoïde n'était pas réelle, ou quelque circonstance toute spéciale devait nous donner la raison d'une semblable anomalie ; or cette circonstance existait : c'était une inflammation aiguë des bronches qui avait remplacé la congestion bronchique ordinaire de la fièvre typhoïde, c'était un des éléments ordinaires de la maladie qui avait pris une grande prédominance, et nous croyons devoir attribuer à cette circonstance l'élévation insolite du chiffre de la fibrine. Contrairement d'ailleurs à ce qui existe dans les simples phlegmasies, les globules étaient très abondants, puisqu'ils donnaient 139,3. Ainsi donc, dans ce cas, le sang participait à la fois des caractères du sang des inflammations et de celui des pyrexies.

IV<sup>e</sup> TABLEAU (A).

*Rapport proportionnel des différents principes du sang dans la fièvre typhoïde.*

|                         | Saignées. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                          |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas...  | 1         | 5 <sup>e</sup> jour      | 2,3      | 145,3     | 96,1                          |            | 756,3 |
|                         | 2         | 7                        | 2,1      | 135,8     | 92,4                          |            | 769,7 |
|                         | 3         | 8                        | 1,8      | 126,2     | 86,8                          |            | 785,2 |
|                         | 4         | 10                       | 1,3      | 116,2     | 83,9                          |            | 798,6 |
|                         | 5         | 15                       | 1,0      | 91,7      | 79,9                          |            | 827,4 |
| 2 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 5                        | 2,4      | 141,7     | 91,2                          | 6,8        | 752,9 |
| 3 <sup>e</sup> cas ...  | 1         | 7                        | 3,3      | 136,2     | 90,2                          |            | 770,3 |
|                         | 2         | 9                        | 3,0      | 130,9     | 90,1                          |            | 776,0 |
| 4 <sup>e</sup> cas....  | 1         | 7                        | 2,5      | 143,6     | 80,7                          | 6,7        | 766,5 |
|                         | 2         | 9                        | 3,7      | 136,2     | 76,4                          | 6,1        | 777,6 |
|                         | 3         | 12                       | 3,6      | 134,5     | 73,3                          | 6,5        | 782,1 |
| 5 <sup>e</sup> cas (a). | 1         | 8                        | 5,0      | 139,3     | 82,9                          | 5,2        | 767,6 |
|                         | 2         | 10                       | 5,4      | 129,7     | 81,6                          | 6,0        | 777,3 |
|                         | 3         | 11                       | 5,0      | 127,1     | 78,9                          | 6,6        | 782,4 |
| 6 <sup>e</sup> cas....  | 4         | 14                       | 4,0      | 123,6     | 75,1                          | 5,6        | 791,7 |
|                         | 1         | 8                        | 3,3      | 142,2     | 77,3                          | 7,2        | 770,0 |
|                         | 1         | 9                        | 3,6      | 149,6     | 77,3                          |            | 769,5 |
| 7 <sup>e</sup> cas....  | 2         | 10                       | 2,9      | 125,3     | 87,1                          |            | 784,7 |
|                         | 3         | 12                       | 2,3      | 123,7     | 69,7                          |            | 804,3 |
|                         | 4         | 15                       | 1,9      | 103,0     | 64,0                          |            | 831,1 |
|                         | 5 (b)     | 33                       | 3,7      | 79,6      | 71,2                          |            | 845,5 |
|                         | 1         | 9                        | 1,7      | 100,7     | 92,4                          |            | 805,2 |
| 8 <sup>e</sup> cas (c). | 2         | 10                       | 1,4      | 92,0      | 92,6                          |            | 814,0 |
|                         | 1         | 9                        | 3,4      | 102,4     | 76,8                          | 7,1        | 810,3 |
| 9 <sup>e</sup> cas (d). | 2         | 10                       | 3,5      | 100,5     | 72,6                          | 7,2        | 816,2 |
|                         | 3         | 12                       | 2,3      | 93,9      | 70,9                          | 7,3        | 825,6 |
|                         | 4         | 17                       | 1,7      | 86,3      | 69,1                          | 5,1        | 836,8 |
|                         | 5 (e)     | 24                       | 2,1      | 76,0      | 67,2                          | 6,9        | 847,8 |

(A) La diversité des chiffres contenus dans ces quatre tableaux a été suffisamment expliquée dans les pages précédentes.

(a) Ce malade a présenté, dès le début de la fièvre typhoïde, les symptômes d'une bronchite très intense.

(b) Cette cinquième saignée est pratiquée pendant la convalescence; le malade depuis quelques jours prend des potages.

(c) Complication de péritonite tuberculeuse.

(d) Avant l'invasion de la fièvre typhoïde le malade avait été soumis pendant trois mois à des souffrances morales et à des privations physiques très intenses.

(e) La maladie avait considérablement cédé.



|                         | SAIGNÉES. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                          |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 10 <sup>e</sup> cas (f) | 1         | 9 <sup>e</sup> jour      | 3,3      | 77,4      | 75,5                          | 7,6        | 836,2 |
| 11 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 10                       | 2,2      | 139,2     | 67,1                          | 6,9        | 784,6 |
|                         | 2         | 12                       | 1,9      | 136,7     | 68,6                          | 7,2        | 785,6 |
| 12 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 10                       | 2,9      | 134,6     | 90,0                          |            | 772,5 |
|                         | 2         | 12                       | 2,8      | 122,0     | 97,9                          |            | 777,3 |
| 13 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 10                       | 3,0      | 132,3     | 86,7                          |            | 778,0 |
|                         | 2         | 13                       | 3,0      | 124,0     | 90,2                          |            | 782,8 |
|                         | 3         | 14                       | 2,6      | 120,5     | 82,7                          |            | 794,2 |
|                         | 4         | 21                       | 1,6      | 88,9      | 83,1                          |            | 826,4 |
| 14 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 12                       | 3,2      | 110,6     | 81,6                          |            | 804,6 |
| 15 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 12                       | 2,5      | 133,1     | 76,9                          |            | 787,5 |
|                         | 2         | 13                       | 1,6      | 129,8     | 73,5                          |            | 795,1 |
|                         | 3         | 14                       | 1,3      | 111,7     | 71,7                          |            | 815,3 |
|                         | 4         | 15                       | 1,0      | 93,5      | 79,5                          |            | 826,0 |
| 16 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 15                       | 1,2      | 117,3     | 67,8                          |            | 813,7 |
| 17 <sup>e</sup> cas (g) | 1         | 15                       | 2,7      | 108,6     | 79,5                          |            | 809,2 |
| 18 <sup>e</sup> cas . . | 1         | 16                       | 2,6      | 114,0     | 83,3                          |            | 800,1 |
| 19 <sup>e</sup> cas (h) | 1         | 21                       | 3,5      | 125,8     | 83,2                          |            | 787,5 |
| 20 <sup>e</sup> cas (i) | 1         | »                        | 3,8      | 102,7     | 66,3                          | 5,3        | 821,9 |
|                         | 2         | »                        | 3,7      | 94,7      | 64,4                          | 5,4        | 831,8 |
|                         | 3         | »                        | 2,9      | 68,5      | 71,2                          |            | 857,4 |
|                         | 4 (j)     | »                        | 4,2      | 66,7      | 66,8                          |            | 862,3 |

(f) Complication de chlorose.

(g) Le malade était d'une constitution faible et délicate et soumis depuis dix jours à une diète absolue.

(h) Douze jours de diète avant d'entrer à l'hôpital.

(i) Avant l'invasion de la fièvre typhoïde, ce malade avait été épuisé par une fièvre tierce de trois mois de durée. En outre, avant la première saignée, rapportée dans ce tableau, il avait déjà été saigné dans l'intervalle des accès de la fièvre intermittente.

(j) Quand cette quatrième saignée fut pratiquée, le malade était guéri de la fièvre typhoïde, il avait de vastes ulcères au sacrum.

#### § IV. — Du sang dans les fièvres éruptives. —

Sous ce titre nous allons donner les résultats de l'analyse

du sang dans deux cas de scarlatine, sept cas de rougeole, cinq cas de variole et deux cas de varioloïde.

Dans ces cas divers les résultats que nous avons obtenus ont marché dans le même sens que ceux auxquels nous a conduits l'examen du sang dans les fièvres continues dont il a été question dans les paragraphes précédents.

Dans aucun de ces seize cas de fièvres éruptives, la fibrine n'a augmenté de quantité d'une manière notable. Son chiffre le plus élevé, et encore ne l'a-t-elle offert qu'une seule fois, a été 4,4; jamais, par conséquent, dans ces maladies, le sang n'a présenté le caractère du sang des phlegmasies, cela n'a pas eu lieu même dans la variole. D'un autre côté, la fibrine n'est jamais descendue aussi bas que dans la fièvre typhoïde. Son chiffre inférieur a été 1,1, encore ne s'est-il montré qu'une seule fois; la fibrine s'est maintenue dans tous les autres cas entre les chiffres 3,5 et 2.

Les globules ont offert cette circonstance remarquable que dans plusieurs cas ils ont éprouvé, comme dans d'autres pyrexies, une grande augmentation; mais, chose singulière, cela n'a eu lieu que dans la scarlatine, dans la majorité des cas de rougeole, et jamais au contraire dans les cas de variole et de varioloïde.

Entrons maintenant dans quelques détails :

I. *Du sang dans la variole et dans la varioloïde.* — Nous avons examiné le sang chez sept malades, atteints de ces pyrexies, et dans quatorze saignées.

Sur ces sept malades, cinq avaient la variole, et deux la varioloïde.

Chez les cinq malades atteints de variole l'éruption était confluyente; chez l'un d'eux beaucoup de pustules se remplirent de sang au lieu de pus. L'un d'eux, entré à l'hôpital

pour une simple sciatique, fut saigné avant que l'on pût soupçonner qu'il était dans la période d'incubation de la variole. Son sang n'offrit alors autre chose de remarquable qu'un chiffre assez bas pour les globules (114,3), la fibrine donnant 3. Au bout d'une douzaine de jours apparut la fièvre d'invasion de la variole; une seconde saignée fut pratiquée pendant sa durée, et deux autres le furent ensuite le troisième et le sixième jour de l'éruption. Dans ces trois saignées la quantité de la fibrine resta à peu près ce qu'elle avait été dans la première; les globules allèrent toujours en décroissant, sans avoir paru être influencés par la maladie.

Dans les quatre autres cas de variole nous trouvons à noter ce qui suit :

Une première saignée, faite encore pendant la fièvre d'invasion, donna 4,4 en fibrine; et deux autres saignées faites, chez le même sujet, l'une au commencement de l'éruption, et l'autre à l'époque de la suppuration des pustules, ne donnèrent plus autant de fibrine, 2,9 et 3,2 au lieu de 4,4. Dans ces trois saignées, les globules ne semblèrent pas être plus influencés par la maladie que dans le cas précédent, et ils donnèrent successivement 120,6, 110,2, 94,6.

Deux autres individus sont saignés chacun deux fois au fort de l'éruption; les globules sont dans ces quatre saignées à l'état normal, variant de 127,9 à 124,4. Dans toutes quatre la fibrine augmente sensiblement d'une saignée à l'autre, différente d'ailleurs quant à sa quantité dans les deux cas. Dans l'un, en effet, elle s'élève de 1,1 à 2, dans l'autre de 2,6 à 3,5. Enfin, chez un cinquième malade, celui qui eut la variole hémorragique et qui fut saigné vers le cinquième jour de l'éruption, nous trouvâmes 2,9 en fi-

brine et seulement 98,8 en globules. Ce chiffre assez bas des globules fut-il le résultat des hémorragies dont les innombrables pustules qui recouvraient la peau étaient devenues le siège ?

Ainsi, dans ces cinq cas de varioles très confluentes, les globules n'offrent rien de particulier sous le rapport de leur nombre, excepté dans le dernier cas, où ils sont diminués, et ce cas est tout spécial ; quant à la fibrine, elle est remarquable par la grande inégalité de son chiffre : plusieurs fois nous la voyons, comme dans les phlegmasies, augmenter après une première saignée ; mais cette augmentation est faible et la fibrine n'atteint pas le chiffre qui appartient à l'inflammation. Toutefois on peut se demander si, toute minime que fût cette élévation de fibrine, elle ne commençait pas à réfléchir dans le sang le travail phlegmasique dont la peau était le siège. Remarquons en effet que, dans les autres pyrexies, nous n'avons pas vu ainsi la fibrine croître d'une saignée à une autre ; c'est là un des caractères du sang des phlegmasies aiguës, et si ce caractère ne se marque pas davantage, cela dépend sans doute de ce que la phlegmasie cutanée n'est elle-même ici qu'un des éléments d'une maladie plus générale, dont le sang reçoit ses modifications. C'est ainsi que, dans la fièvre typhoïde, l'inflammation des follicules intestinaux ne semble pas non plus exercer d'influence sur la fibrine, qui diminue malgré son existence.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans cinq cas de variole.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques.                   | Inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a). | 1         | 4,4      | 120,6     | 103,5                         |            | 771,5 |
|                          | 2         | 2,9      | 110,2     | 106,1                         |            | 780,8 |
|                          | 3         | 3,2      | 94,6      | 82,0                          |            | 820,2 |
| 2 <sup>e</sup> cas (b).  | 1         | 3,0      | 114,3     | 84,3                          | 7,1        | 791,3 |
|                          | 2         | 3,2      | 92,6      | 100,3                         |            | 803,9 |
|                          | 3         | 3,0      | 88,4      | 96,8                          |            | 811,8 |
|                          | 4         | 3,3      | 87,0      | 86,4                          | 6,0        | 817,3 |
| 3 <sup>e</sup> cas (c).  | 1         | 2,6      | 127,9     | 88,1                          |            | 781,4 |
|                          | 2         | 3,5      | 124,4     | 80,1                          |            | 792,0 |
| 4 <sup>e</sup> cas (d).  | 1         | 1,1      | 126,5     | 76,4                          |            | 796,0 |
|                          | 2         | 2,0      | 124,9     | 80,4                          |            | 792,7 |
| 5 <sup>e</sup> cas (e).  | 1         | 2,9      | 98,8      | 92,5                          |            | 805,8 |

(a) 1<sup>re</sup> saignée pendant la fièvre d'invasion ; 2<sup>e</sup> au début de l'éruption, 3<sup>e</sup> vers le milieu de l'éruption.

(b) 1<sup>re</sup> saignée quelques jours avant le début de la maladie ; 2<sup>e</sup> pendant la fièvre d'invasion ; 3<sup>e</sup> au troisième jour de l'éruption ; 4<sup>e</sup> au sixième jour de l'éruption.

(c) 1<sup>re</sup> saignée au début de l'éruption ; 2<sup>e</sup> pendant la suppuration.

(d) Les deux saignées faites pendant le fort de l'éruption.

(e) Variole hémorragique ; saignée pendant le fort de l'éruption.

Dans les deux cas de varioloïde deux saignées furent pratiquées, l'une le deuxième, et l'autre vers le quatrième jour de l'éruption ; le sang dans ces deux cas offrit à peu près la proportion normale de ses principes.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans deux cas de varioloïde.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a). | 1         | 2,3      | 120,3     | 91,8                          |            | 785,6 |
| 2 <sup>e</sup> cas (b).  | 1         | 2,4      | 125,8     | 82,9                          | 6,8        | 782,1 |

(a) Saignée pratiquée le troisième jour de l'éruption.  
(b) Saignée pratiquée le deuxième jour de l'éruption.

II. *Du sang dans la rougeole.* — Nous avons examiné le sang dans cette pyrexie chez sept malades et dans neuf saignées.

Ce sang a été remarquable par les circonstances suivantes. La fibrine s'est maintenue constamment dans les limites de sa quantité normale, ou un peu au-dessous, variant entre 2,6 et 3,6. Les globules ont présenté dans quatre cas sur sept une augmentation notable représentée par les chiffres 146,9, 140,6, 137,0 et 137,1.

Dans un cinquième cas les globules offrirent à peu près leur quantité moyenne, 123,9.

Enfin, dans les sixième et septième cas, les globules donnèrent un chiffre plus bas, 118,6, 116,1. L'individu qui présenta ce dernier chiffre venait de subir un traitement pour des bubons vénériens. Les malades qui donnèrent 146,6, 140,9, 137,5, 137,1, et celui qui en présenta 123,9, furent saignés du 1<sup>er</sup> au 3<sup>me</sup> jour; le malade qui n'eut que 116,1, ne fut saigné qu'à la fin du quatrième jour. Ainsi donc nous trouvons toujours que le

chiffre des globules est d'autant moins considérable, que nous les observons à une époque plus éloignée du début de l'affection.

L'individu qui n'eut que 118,6 en globules semble, à la vérité, faire une exception à ce principe, car il fut saigné vers le deuxième jour de l'éruption; mais il existait ici des circonstances toutes particulières: c'était en effet une jeune femme qui, par suite d'une menstruation trop abondante, offrait un commencement très marqué d'anémie, de sorte que pour elle et pour son aspect extérieur le chiffre 118,6 en globules était plutôt trop considérable; il faut ajouter que très peu de temps avant l'invasion de la rougeole, cette femme avait subi presque coup sur coup deux saignées qu'on avait opposées, avant son entrée à l'hôpital, à quelques signes de phlogose utérine. A la suite de la rougeole, cette malade continua à tousser, et elle finit par présenter des signes évidents d'un commencement de tuberculisation pulmonaire; nous la fîmes alors saigner de nouveau, et bien qu'elle prît habituellement assez d'aliments, nous ne trouvâmes plus dans son sang que 92,5 en globules; la fibrine au contraire était montée de 2,4 à 3,1. Ce fait confirme ceux que nous avons cités en traitant de l'état du sang dans les tubercules pulmonaires: augmentation de la fibrine et décroissement des globules.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans sept cas de rougeole.*

|                          | SAIGNÉES. | JOUR<br>de<br>l'éruption | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |                          |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . | 1         | 3 <sup>e</sup> jour      | 2,6      | 146,6     | 90,6                          |            | 760,2 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2                        | 3,0      | 140,9     | 89,2                          |            | 766,9 |
| 3 <sup>e</sup> cas (a).  | 1         | 3                        | 2,6      | 137,1     | 71,4                          | 7,3        | 781,6 |
| 4 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | »                        | 2,4      | 137,5     | 73,4                          |            | 786,7 |
|                          | 2 b)      |                          | 2,5      | 131,6     | 70,1                          |            |       |
| 5 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2                        | 2,7      | 123,9     | 73,0                          |            | 800,4 |
| 6 <sup>e</sup> cas (c).  | 1         | »                        | 2,4      | 118,6     | 82,0                          | 4,9        | 792,1 |
|                          | 2 (d)     |                          | 3,4      | 93,3      | 72,9                          | 7,2        |       |
| 7 <sup>e</sup> cas (e).  | 1         | 4                        | 3,6      | 116,1     | 71,9                          | 7,6        | 800,8 |

(a) La malade avait été saignée en ville le premier jour de l'éruption.

(b) Saignée pratiquée deux jours après la disparition de la rougeole.

(c) Pour que ce fait ne soit pas mal interprété, il faut relire l'explication qui en a été donnée dans les lignes qui précèdent le tableau.

(d) Cette deuxième saignée est pratiquée après la disparition de la rougeole. Il existe des signes évidents de phthisie pulmonaire.

(e) Le malade avait des bubons vénériens et avait supporté un traitement.

III. *Du sang dans la scarlatine.* — Nous avons examiné ce sang chez deux malades et dans deux saignées.

Dans ces deux cas de scarlatine nous avons vu se reproduire le même fait constaté par nous dans d'autres pyrexies, savoir, le maintien de la fibrine à sa quantité normale, et en même temps un chiffre élevé des globules. Dans ces deux cas la saignée fut faite vers le deuxième jour de l'éruption : dans l'un la fièvre d'invasion fut marquée par des vertiges très forts et un léger embarras de la



parole ; dans l'autre cas , celui où il y eut 146 en globules, d'abondantes épistaxis eurent lieu pendant presque toute la durée de la maladie.

*Tableau des quantités de fibrine, de globules, de matériaux solides du sérum, et d'eau, dans deux cas de scarlatine.*

|                      |   |                              |              |
|----------------------|---|------------------------------|--------------|
| 1 <sup>er</sup> CAS. | { | Fibrine.....                 | 3,1          |
|                      |   | Globules.....                | 146,0        |
|                      |   | Matériaux solides du sérum.. | 89,4         |
|                      |   | Eau.....                     | <u>761,5</u> |
|                      |   |                              | 1000,0       |
| 2 <sup>me</sup> CAS. | { | Fibrine.....                 | 3,5          |
|                      |   | Globules.....                | 136,1        |
|                      |   | Matériaux solides du sérum.. | 84,1         |
|                      |   | Eau.....                     | <u>776,3</u> |
|                      |   |                              | 1000,0       |

L'individu auquel le premier cas est relatif fut saigné de nouveau pendant sa convalescence, lorsqu'il avait déjà repris des aliments et que sa peau était devenue le siège d'une éruption furonculaire avec fièvre ; à cette seconde saignée nous trouvâmes dans le sang plus de fibrine et moins de globules ; il était composé ainsi qu'il suit :

|                                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| Fibrine.....                    | 4,0          |
| Globules.....                   | 124,3        |
| Matériaux solides du sérum..... | 89,1         |
| Eau.....                        | <u>782,6</u> |
|                                 | 1000,0       |

Cette nouvelle composition du sang était en rapport avec la légère affection phlegmasique qui existait à la peau (1).

---

(1) Postérieurement à la composition de notre Mémoire, nous avons analysé le sang dans un autre cas de scarlatine, et nous avons obtenu le

§ v. — *Du sang dans les fièvres intermittentes.* — Nous avons examiné ce sang chez six malades et dans sept saignées.

Dans cette sorte de pyrexie, où pendant les intervalles qui séparent les retours de la fièvre tout rentre dans l'ordre, la théorie pouvait faire prévoir que le sang ne devait pas présenter d'importantes modifications dans la proportion de ses principes constituants, et c'est là effectivement ce que sont venues confirmer nos recherches; ici donc nous n'avons obtenu que des résultats négatifs.

Dans six cas de fièvres intermittentes, dont quatre tierces et deux quotidiennes, nous avons vu la fibrine se maintenir constamment dans les limites de sa quantité normale, variant seulement de 3 à 3,8. Les globules donnèrent une fois le chiffre très bas de 68,8, mais c'était chez un chlorotique; dans un autre cas ils offrirent leur quantité moyenne (127,9); dans les cinq autres cas ils descendirent assez sensiblement au-dessous de cette moyenne, variant entre 110,4 et 102,7; mais il est à remarquer que

---

résultat suivant :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Fibrine.....                    | 6,8    |
| Globules. ....                  | 112,2  |
| Matériaux solides du sérum..... | 82,7   |
| Eau.....                        | 798,3  |
|                                 | 1000,0 |

Nous avons dû citer ce cas, en raison de l'élévation présentée par le chiffre de la fibrine, élévation qui semblerait fonder une exception aux principes que nous avons exposés; mais cette exception n'était qu'apparente. En effet, il y avait ici une complication phlegmasique très remarquable : c'était une double néphite aiguë que nous constatâmes par l'autopsie, et qui avait pour caractère un ramollissement tellement considérable du parenchyme rénal, qu'il ne représentait plus qu'une sorte de bouillie rouge, où le doigt pénétrait en tout sens.

chez le malade qui eut 127,9 en globules, la saignée fut faite dès le début de la fièvre, au deuxième accès, tandis que chez les autres un plus grand nombre d'accès avaient eu lieu, et quelques-uns de ces malades, fatigués et incomplètement nourris, présentaient déjà d'une manière plus ou moins tranchée cette teinte pâle spéciale qui appartient aux anciennes fièvres intermittentes. Parmi ces malades, les uns furent saignés dans l'apyrexie, d'autres pendant l'accès, soit pendant le stade de frisson, soit pendant le stade de chaleur, soit pendant celui de sueur; il n'en résulta dans le sang aucune différence appréciable.

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans six cas de fièvre intermittente.*

|                            | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|----------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                            |           |          |           | organiques.                   | Inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . . | 1 (a)     | 3,0      | 127,9     | 91,0                          |            | 778,1 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1 (b)     | 3,4      | 110,4     | 78,1                          | 6,6        | 801,5 |
|                            | 2 (c)     | 3,8      | 102,7     | 66,3                          | 5,3        | 821,9 |
| 3 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1 (d)     | 3,5      | 109,5     | 74,7                          |            | 812,3 |
| 4 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1 (e)     | 3,3      | 105,8     | 82,8                          |            | 808,1 |
| 5 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1 (f)     | 3,7      | 105,0     | 72,7                          | 7,2        | 811,4 |
| 6 <sup>e</sup> cas. . . .  | 1 (g)     | 3,5      | 68,8      | 72,2                          | 7,6        | 847,9 |

(a) Saignée faite pendant le deuxième accès d'une fièvre tierce (stade de chaleur).

(b) Ancienne fièvre tierce, saignée faite dans l'apyrexie.

(c) Saignée faite pendant le stade de chaleur dans l'accès suivant.

(d) Ancienne fièvre tierce, saignée faite pendant le stade de sueur.

(e) Saignée faite pendant le stade de chaleur d'un troisième accès de fièvre tierce.

(f) Saignée faite pendant le stade de sueur d'un sixième accès de fièvre quotidienne.

(g) Chlorose. Saignée faite pendant le stade de frisson.

*Remarque générale sur l'article premier.*

Nous venons d'analyser le sang dans les formes les plus ordinaires des pyrexies, et toujours dans ces maladies, nous avons vu le sang complètement différer du sang de ces autres maladies aiguës appelées des *phlegmasies*. Dans celles de ces pyrexies où le sang nous a présenté quelque modification, celle-ci a toujours consisté dans un changement de proportion de la fibrine par rapport aux globules, de telle sorte qu'il y eut diminution du premier principe par rapport au second. Or les expériences entreprises par M. Magendie sur les animaux ont démontré qu'un des effets de cette diminution de la fibrine par rapport aux globules, était la production facile de congestions et d'hémorragies au sein des parenchymes, ou à la surface des membranes. Mais les congestions et les hémorragies sont au nombre des phénomènes qui se reproduisent le plus souvent dans un grand nombre de pyrexies, et nos analyses donnent de ce fait une explication analogue à celle que M. Magendie avait déduite de ses expériences. D'après ces vues, il semblerait qu'on devrait retrouver la fibrine descendue à son chiffre le plus bas possible dans le pourpre hémorragique, sorte de pyrexie qui se caractérise surtout par l'abondance et la multiplicité de lieux des hémorragies. Nous regrettons vivement de n'avoir pu encore analyser le sang dans cette maladie, non plus que dans le scorbut. Toutefois, dans quelques cas de fièvre pourprée hémorragique que nous avons eu occasion d'observer, nous avons été frappés de l'extrême liquidité du sang, qui, après la mort, s'écoulait comme de l'eau des vaisseaux et du cœur. Or le propre de la diminution de la fibrine est d'enlever au sang sa

cohésion et de lui donner par conséquent une liquidité insolite. Mais si, dans les pyrexies, la facilité des congestions et des hémorragies est en rapport avec le mode d'altération que le sang éprouve dans un certain nombre de ces maladies, ne peut-on pas supposer que le même vice de composition du sang se retrouvera aussi, dans certains cas, soit de simples hyperémies, soit d'hémorragies qui ne sont plus liées à un mouvement fébrile, et dont en général on ne cherche guère la raison que dans les conditions du solide au milieu duquel elles s'accomplissent. Nous allons citer quelques faits relatifs à ce sujet, en regrettant qu'ils ne soient pas plus nombreux, et avec l'intention de rechercher leurs analogues. Nous nous garderons par conséquent d'en tirer aucune conséquence générale.

## ARTICLE II.

### *Du sang dans la congestion cérébrale et dans l'hémorragie cérébrale.*

§ 1<sup>er</sup>. — *Congestion cérébrale.* — On a désigné par cette expression un état morbide, dont la nature intime nous est peu connue, et qui, dans sa forme la plus ordinaire, celle qui se traduit par de la céphalalgie, des vertiges avec disposition aux épistaxis, a plus d'un trait de ressemblance avec le prodrome de la fièvre typhoïde, et il est remarquable que cette même ressemblance se trouve aussi dans le sang.

En effet, dans quinze cas de ce genre, la fibrine, souvent en quantité normale, ne l'a jamais notablement dépassée, tandis que dans plus d'un cas elle a considérablement diminué; son maximum a été de 3,7 et son minimum

de 1,6. Ce minimum existait chez un fort de la halle, d'une constitution d'apparence athlétique, et qui était sous l'influence habituelle d'excès alcooliques. Un des cas de ce genre, au contraire, où la fibrine atteignit un de ses chiffres les plus élevés relativement, 3,5, nous fut offert par une femme d'une constitution des plus frêles et des plus délicates.

Quant aux rapports entre l'intensité des symptômes et le chiffre de la fibrine, il est digne de remarque que celui, parmi nos cas, où les symptômes de congestion cérébrale eurent le plus d'intensité, fut précisément celui où la fibrine eut son chiffre le plus bas.

Les globules, ne marchant pas toujours dans le même sens, se maintinrent chez six malades dans les limites de leur état normal; chez six autres ils s'abaissèrent au-dessous; chez cinq autres, enfin, ils s'élevèrent au-dessus. L'homme aux formes athlétiques, dont le sang contenait si peu de fibrine, avait au contraire beaucoup de globules, 132,9, et parmi deux autres individus qui n'eurent en globules que 88,3 et 88,6, l'un était la femme à constitution débile, qui avait dans son sang une quantité à peu près normale de fibrine, et l'autre était un homme sous l'influence de la cachexie saturnine.

Quant aux matériaux solides du sérum, ils ne s'abaissèrent dans aucun cas au-dessous de leur quantité moyenne, et présentèrent 104,8 pour maximum. L'eau varia du chiffre minimum 740,2 au maximum 820,3.

Parmi ceux de ces quinze malades qui furent saignées une seconde et une troisième fois, la fibrine ne se modifia pas sensiblement; les globules suivirent leur loi ordinaire de décroissement.

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans quinze cas de congestion cérébrale.*

|                          | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|--------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                          |           |          |           | organiques                    | inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas. . . | 1         | 3,7      | 119,2     | 90,4                          | 7,9        | 778,8 |
| 2 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 3,7      | 119,5     | 82,9                          | 6,1        | 787,8 |
|                          | 2         | 3,2      | 111,3     | 79,7                          | 7,1        | 798,7 |
| 3 <sup>e</sup> cas. . .  | 3 (a)     | 3,0      | 113,6     | 84,8                          | 7,3        | 791,3 |
|                          | 1         | 3,5      | 88,6      | 87,4                          |            | 820,5 |
| 4 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 3,0      | 132,4     | 87,6                          | 6,9        | 770,1 |
| 5 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 3,0      | 120,9     | 80,2                          |            | 795,9 |
| 6 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2,7      | 131,0     | 78,1                          | 7,0        | 781,2 |
|                          | 2         | 2,6      | 121,6     | 71,8                          | 7,3        | 796,7 |
| 7 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2,7      | 152,3     | 104,8                         |            | 740,2 |
| 8 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2,4      | 138,6     | 87,2                          | 6,8        | 765,0 |
|                          | 2         | 2,7      | 101,1     | 68,3                          | 7,6        | 820,3 |
| 9 <sup>e</sup> cas. . .  | 1         | 2,3      | 129,5     | 81,9                          | 7,9        | 778,4 |
|                          | 2         | 2,5      | 125,3     | 86,5                          | 7,1        | 778,6 |
| 10 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 2,9      | 88,3      | 86,9                          | 8,0        | 813,9 |
| 11 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 2,4      | 104,5     | 82,9                          | 8,4        | 801,8 |
| 12 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 2,1      | 115,2     | 87,1                          |            | 795,6 |
|                          | 2         | 1,9      | 109,2     | 88,3                          |            | 800,6 |
| 13 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 1,6      | 132,9     | 92,9                          |            | 772,6 |
| 14 <sup>e</sup> cas. . . | 1 (b)     | 1,6      | 114,8     | 85,4                          |            | 798,2 |
| 15 <sup>e</sup> cas. . . | 1         | 2,7      | 140,3     | 94,0                          |            | 763,0 |

(a) Cette troisième saignée n'a été pratiquée que trois semaines après la deuxième et comme la malade mangeait, cela explique la légère augmentation des globules.

(b) Le malade avait été saigné une fois en ville la veille de son entrée à l'hôpital.

§ II. — *Hémorragie cérébrale.* — A la suite des congestions cérébrales (expression que nous n'acceptons que provisoirement), nous sommes amenés à exposer ce que le sang nous a offert de particulier chez sept individus atteints d'hémorragies cérébrales, et qui ont été saignés huit fois.

Les résultats que nous avons obtenus dans certains de ces cas ont quelque chose d'inattendu et comme de singulier, au point de vue surtout des doctrines médicales le plus généralement répandues, et cependant ces résultats marchent d'accord avec ceux que nous avons obtenus dans plusieurs cas de congestion cérébrale ; ils se fortifient en quelque sorte les uns par les autres. En effet, la modification que nous avons vue se reproduire le plus souvent dans le sang de nos apoplectiques a été une diminution de la fibrine et une augmentation des globules, comme vont le montrer les détails suivants :

Le premier malade de ce genre, dont nous examinâmes le sang, était une femme âgée de cinquante-neuf ans, qui deux jours auparavant avait été frappée d'une forte attaque d'apoplexie. Nous trouvâmes la fibrine descendue à 1,9; mais en même temps les globules avaient atteint un chiffre auquel nous les avons vus s'élever bien rarement (175,5); les matériaux solides du sérum avaient conservé leur chiffre normal 80,3; l'eau, très diminuée, ne donnait plus que 742,3. Nous fûmes singulièrement frappés de cette grande quantité de globules; cependant trois jours s'écoulèrent, pendant lesquels l'intelligence abolie avait recouvré une partie de sa netteté; nous fîmes alors pratiquer une seconde saignée et nous trouvâmes le sang avec des qualités bien différentes que la première fois; la fibrine, diminuée d'abord, avait aug-



menté (3,5); les globules au contraire avaient diminué bien que se maintenant encore en excès (137,7).

Ainsi, dans le sang de la malade, au moment où elle fut saignée pour la première fois, il y avait infiniment peu de fibrine par rapport aux globules (1,9 en fibrine et 175,5 en globules), et ce n'était point d'ailleurs le fait même de la perte de sang accomplie dans le cerveau, qui avait pu produire un tel changement dans la proportion relative de la fibrine et des globules; car, outre que l'hémorragie n'avait pas pu être assez abondante pour entraîner dans le sang un changement de ce genre, les faits consignés dans ce Mémoire nous ont appris que toute perte de sang a pour effet nécessaire de diminuer la quantité des globules, tandis qu'elle n'entraîne pas, d'une manière aussi constante et aussi facile, la diminution de la fibrine. Nous sommes donc amenés à demander si, dans ce cas, le changement de proportion survenu dans la fibrine et les globules, loin d'être un effet de la maladie, ne put pas au contraire contribuer à lui donner naissance, et cela en raison de la facilité avec laquelle le sang, privé de sa quantité normale de fibrine, tend à perdre toute cohésion et à sortir de ses vaisseaux.

Poursuivons cependant l'examen du sang dans nos six autres cas d'hémorragie cérébrale; les résultats de cet examen, dans la majorité des cas, ne s'éloigneront pas de celui sur lequel nous venons d'appeler l'attention.

Dans un deuxième cas, en effet, où la saignée fut pratiquée le jour même d'une attaque d'apoplexie moins forte que la précédente, la fibrine présenta encore un chiffre assez bas, 2,2; les globules restèrent toujours plus élevés que leur moyenne normale, ils marquèrent 135,9.

Dans un troisième cas, où la saignée fut faite trois

jours seulement après une attaque d'apoplexie encore moins forte, la fibrine continua à se montrer assez peu abondante, 2,6; les globules offrant toujours la même loi d'augmentation, se maintinrent élevés au chiffre de 140,6.

Dans les quatrième et cinquième cas, les malades ne furent saignés qu'à une époque beaucoup plus éloignée de celle de l'attaque (au bout de huit jours dans un cas, de quinze jours dans l'autre); dans ces deux cas, la fibrine resta encore à un chiffre au-dessous de sa quantité normale (2,0, 2,1); mais pour la première fois nous voyons les globules descendre au-dessous de leur moyenne, 122,4, 120,8.

Ainsi donc, dans ces cinq cas, la fibrine, d'abord très basse, s'est élevée peu à peu, mais jamais assez pour que, dans aucun cas, elle atteignît même le chiffre 3, qui représente sa quantité moyenne.

Un sixième cas va maintenant se présenter, où la fibrine s'élève jusqu'à ce chiffre 3,2, et où les globules, au contraire, s'abaissent comme dans les deux derniers cas précédents: ils sont à 123,4. Mais ce cas offre une circonstance nouvelle: le malade, arrivé au cinquième jour de son attaque, lorsque nous lui tirâmes du sang, avait déjà subi une autre saignée et une forte application de sangsues; il était donc précisément dans la même position que la malade n° 2 du tableau, chez laquelle le sang de la seconde saignée donna aussi 3,5 en fibrine, le sang de la première saignée n'ayant donné que 1,9 en fibrine. Le chiffre assez bas des globules s'explique et par les pertes de sang déjà éprouvées, et par la diète imposée au malade; et si, malgré l'influence incontestable et nécessaire de ces circonstances sur la diminution des globules, leur nombre dans le sang d'une seconde saignée

était encore de 123,4, nous croyons pouvoir en conclure qu'au moment de l'attaque d'apoplexie, les globules devaient avoir dépassé leurs limites physiologiques; sinon nous les eussions trouvés, dans la seconde saignée, à un chiffre moins élevé que 123,4.

Le fait général qui domine ces six cas d'hémorragie cérébrale, c'est donc une coïncidence de cette hémorragie avec une tendance plus ou moins prononcée, suivant les cas, à une diminution de fibrine et à une augmentation de globules; toutefois, dans notre sixième cas, ce n'est plus déjà que par induction que nous avons pu admettre cette sorte de modification du sang, et en voici maintenant un septième dans lequel, dès la première saignée, le sang se montra avec une composition à peu près normale.

Dans ce cas la fibrine, loin d'être diminuée, a même un peu dépassé sa quantité moyenne; elle donne 3,9; les globules sont à 126,5, et cependant l'attaque d'apoplexie avait été violente, et la saignée avait été pratiquée dès le deuxième jour. Voilà un fait négatif qui a sans doute sa valeur, mais il ne saurait détruire celle de plusieurs des faits précédents, et ici, comme dans la simple congestion cérébrale, comme dans bien d'autres états morbides, nous pensons que des maladies semblables, quant à leur forme, peuvent être le produit d'altérations très diverses, dont il appartient à l'anatomie et à la chimie pathologiques de révéler le nombre et la nature. Qui sait, par exemple, si, dans notre septième cas, l'élévation exceptionnelle du chiffre de la fibrine (élévation bien faible toutefois) ne coïncida pas avec un léger commencement de travail inflammatoire autour du sang épanché?

TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans sept cas d'hémorragie cérébrale.*

|                         | SAIGNÉES. | DATE<br>de<br>l'invasion | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-------------------------|-----------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                         |           |                          |          |           | organiques                    | Inorganiq. |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a) | 1         | 1 <sup>er</sup> jour     | 2,2      | 135,9     | 71,0                          |            | 790,9 |
| 2 <sup>e</sup> cas. ... | 1         | 3                        | 1,9      | 175,5     | 80,3                          |            | 742,3 |
|                         | 2         | 6 (b)                    | 3,5      | 137,7     | 79,6                          |            | 779,2 |
| 3 <sup>e</sup> cas. ... | 1         | 3                        | 2,6      | 140,6     | 79,7                          | 6,3        | 770,8 |
| 4 <sup>e</sup> cas (c)  | 1         | 4                        | 3,9      | 126,5     | 77,8                          |            | 791,8 |
| 5 <sup>e</sup> cas (d)  | 1         | 8                        | 2,0      | 120,8     | 70,3                          |            | 806,9 |
| 6 <sup>e</sup> cas (e)  | 1         | »                        | 2,1      | 122,4     | 76,4                          | 7,8        | 791,3 |
| 7 <sup>e</sup> cas (f)  | 1         | 5                        | 3,2      | 123,4     | 92,2                          | 7,2        | 774,0 |

(a) Femme de 60 ans dont les jambes sont enflées depuis six mois par hypertrophie du cœur.

(b) La malade a recouvré son intelligence.

(c) La malade a toujours conservé son intelligence.

(d) Le malade, âgé de 63 ans, n'a jamais perdu l'intelligence.

(e) L'hémorragie date d'au moins trois semaines; le malade est paralysé de tout le côté gauche.

(f) La malade a été saignée en ville le premier jour de l'hémorragie, elle n'a jamais perdu l'intelligence.

### CHAPITRE III.

*Maladies dans lesquelles les globules du sang sont spontanément diminués.*

Dans les faits divers que nous avons jusqu'à présent analysés, nous avons vu les globules du sang diminuer d'une manière constante sous l'influence des pertes de sang et de la soustraction des aliments; nous les avons vus

diminuer également pendant le cours de certaines maladies qui s'opposaient à la libre et complète réparation du sang, comme le cancer d'estomac et les tubercules pulmonaires.

Il y a en outre certains états cachectiques qui ont aussi pour effet d'abaisser le chiffre des globules; ainsi nous avons vu ce chiffre descendu à 68,8 chez un individu qui, à la suite d'accès répétés de fièvre intermittente, était tombé dans cet état spécial d'étiollement qui en est si souvent l'effet (1); ainsi chez un malade atteint d'un diabète sucré qui l'avait profondément épuisé, nous avons trouvé aussi les globules du sang diminués (2). Chez un autre, devenu hydropique par suite d'une dilatation anévrysmale du cœur, le chiffre des globules nous frappa également par son peu d'élévation, ne marquant que 68,3 (3). Nous recevons souvent dans nos hôpitaux des ouvriers qui, soumis depuis longtemps à l'influence des préparations de plomb, sont tombés dans un épuisement tout particulier, *cachexie saturnine*. Chez tous les malades de ce genre

(1) Voyez l'analyse du sang de ce malade à l'article des fièvres intermittentes; c'est le 6<sup>e</sup> cas du tableau.

(2) Composition du sang dans ce cas :

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Fibrine.....                    | 2,8   |
| Globules.....                   | 86,3  |
| Matériaux solides du sérum..... | 80,2  |
| Eau.....                        | 830,7 |

1000,0

(3) Composition du sang dans ce cas :

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Fibrine.....                    | 2,6   |
| Globules.....                   | 68,3  |
| Matériaux solides du sérum..... | 84,9  |
| Eau.....                        | 844,2 |

1000,0

dont nous avons examiné le sang, nous avons trouvé comme altération constante, un abaissement des globules au-dessous de leur chiffre normal. Dans un cas où cette cachexie constituait la seule maladie, il n'y avait que 83,8 en globules, et cependant l'individu se nourrissait bien (1). Dans les chapitres précédents se trouvent épars d'autres cas dans lesquels la cachexie saturnine existait chez des individus atteints de maladies de nature variée; et chez eux, quelle que fût leur maladie, elle marquait son existence par l'abaissement du chiffre des globules. Mais indépendamment de ces cas divers, il en est d'autres dans lesquels, d'une manière toute spontanée, le sang vient à perdre une grande partie de ses globules, en même temps que son eau augmente, et que d'ailleurs la fibrine et les matériaux solides du sérum ne s'altèrent pas dans leur quantité d'une manière sensible. C'est cette espèce de modification du sang qui constitue essentiellement l'anémie; le seul fait de la diminution de la fibrine ne lui donne pas naissance.

La chlorose peut être considérée comme le type de l'anémie, elle reproduit dans le sang les mêmes altérations de composition que celles qu'y déterminent accidentellement les grandes hémorragies; on va en juger par les détails suivants.

Mais d'abord nous avons besoin d'établir l'existence de

---

(1) Composition du sang dans ce cas :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Fibrine.....                    | 2,8    |
| Globules.....                   | 83,8   |
| Matériaux solides du sérum..... | 78,1   |
| Eau.....                        | 835,3  |
|                                 | 1000,0 |

deux degrés dans la chlorose. Dans un premier degré la maladie est encore mal caractérisée. Loin d'être décolorées, les jeunes filles ont une teinte rosée qui pourrait en imposer pour un état pléthorique; mais c'est là une fausse pléthore : les malades sont déjà faibles et sans résistance. Si on les saigne, les accidents qu'elles éprouvent augmentent d'intensité; leurs vertiges, leurs palpitations s'en accroissent, et si enfin on examine leur sang, on y constate déjà une notable diminution des globules, mais qui est loin toutefois d'être celle qui aura lieu par la suite.

Cinq cas de ce genre ont été étudiés par nous; dans ces cinq cas les globules fournis par le sang de la première saignée ont varié entre 113,7 et 99,7; c'est là une faible diminution de globules, qui révèle plutôt une simple tendance à la chlorose, qu'elle ne caractérise une chlorose bien établie.

Quant à la fibrine, elle s'est maintenue, dans quatre de ces cas, dans sa quantité normale, variant de 2,4 à 3,6; dans un cinquième cas la fibrine, loin de diminuer, s'éleva au contraire jusqu'au chiffre 5,3; mais nous pûmes nous en rendre compte, car dans ce cas la chlorose était accompagnée d'une bronchite aiguë d'une assez grande intensité; dès-lors rien de plus simple que cette élévation du chiffre de la fibrine, rien de plus conforme aux lois que nous avons précédemment posées. A ce faible degré, la chlorose n'empêche donc point l'accomplissement de ces lois; elle ne s'y oppose pas non plus alors qu'elle sera beaucoup plus avancée, comme nous allons le voir tout-à-l'heure.

Nous n'avons rien à dire, dans ces cinq cas, des matériaux solides du sérum, qui varièrent de 76,5 à 91,4, non plus que de l'eau, qui monta le plus souvent au-dessus de

sa quantité normale. Arrivons maintenant à d'autres cas dans lesquels, par les symptômes, la chlorose plus avancée ne peut être méconnue. Si alors on se livre à l'examen du sang, on y constate une diminution de globules, diminution telle qu'on ne la trouve à ce point dans aucune autre maladie, excepté dans celles où, soit par d'énormes hémorragies, soit par l'abolition de la digestion, l'organisme s'est trouvé profondément épuisé. Dans neuf cas de ces chloroses confirmées nous avons examiné le sang, 1<sup>o</sup> avant qu'aucun traitement n'ait été commencé; 2<sup>o</sup> après que des moyens thérapeutiques propres à le modifier eurent été mis en usage, des saignées d'une part, des préparations ferrugineuses d'autre part.

Lorsque nous avons examiné le sang avant l'institution de tout traitement, nous avons obtenu les résultats suivants.

Les globules ne se sont élevés que trois fois au-dessus de 60, représentés par les chiffres 77,5, 70,1, 62,8; ils se sont maintenus deux fois entre 60 et 50 (56,9, 54,6); ils sont descendus trois fois entre 50 et 40 (49,7, 49,6, 46,6), une fois enfin ils se sont abaissés jusqu'au chiffre 38,7 (1), chiffre le plus bas que nous ayons rencontré, si ce n'est dans un cas d'hémorragie utérine précédemment cité, où nous n'avons trouvé en globules que 21,4. Dans ces neuf cas qu'est devenue la fibrine? Elle n'a pas subi l'influence de la maladie, elle n'est pas descendue avec les globules; elle s'est maintenue dans les limites de sa quantité normale, variant de 2,6 à 3,6; elle s'y est maintenue, excepté dans

---

(1) Il s'est présenté dernièrement dans nos salles une jeune fille chlorotique, chez laquelle les globules, descendus encore plus bas, n'ont donné que 27,9. Les autres matériaux du sang étaient à l'état normal, excepté l'eau qui était montée à 886.



deux cas où, loin de s'abaisser, elle s'est notablement élevée, atteignant les chiffres 5,3 et même 7,4. Pourquoi cette exception, qui paraît d'abord si singulière? C'est que, dans ces deux cas, la chlorose n'existait plus comme unique maladie; c'est que, dans un cas, elle marchait avec une phthisie pulmonaire arrivée déjà au troisième degré; c'est que, dans le second cas, la chlorose s'était momentanément compliquée d'un rhumatisme articulaire aigu. Ainsi non-seulement la fibrine se soustrait aux altérations que le sang éprouve par le fait de la chlorose, mais encore, si une autre maladie vient coïncider avec celle-ci, la fibrine en reçoit sa modification accoutumée, tout aussi bien que si la chlorose n'existait pas.

Dans ces neuf cas de chlorose les matériaux solides du sérum ont varié entre 94 et 75; l'eau, toujours fort abondante, a présenté pour minimum 810,1 et pour maximum 868,8.

Examinons maintenant l'influence du traitement. Une de ces chlorotiques fut saignée une seconde fois sans qu'on ait administré le fer, ses globules s'abaissèrent de 62,8 à 49.

Deux autres ne furent saignées de nouveau qu'un certain temps après que nous eûmes commencé à leur administrer du fer. Chez l'une d'elles nous trouvâmes les globules remontés de 49,7 à 64,3; chez l'autre, qui avait continué plus longtemps l'emploi des préparations ferrugineuses, les globules, qui n'avaient donné que 46,6 à la première saignée, avaient atteint le chiffre 95,7 après l'administration du fer.

Dans ces deux cas d'ailleurs, la fibrine ne fut pas plus notablement modifiée par l'action du fer que par celle de la maladie.

A la suite de ces cas, qui tous appartiennent à des

femmes, nous citerons, sous forme d'appendice, le cas d'un homme encore jeune qui, sans aucune cause connue, était tombé d'une manière toute spontanée dans un état d'anémie tel, qu'il nous présentait tous les symptômes d'une chlorose de médiocre intensité : son sang, examiné une première fois, ne contenait que 87,9 en globules, la fibrine ayant conservé, comme dans tous les cas de ce genre, son chiffre normal. Peu de temps après il fut de nouveau saigné : nous ne trouvâmes plus que 77,2 en globules. Il fut alors soumis à l'emploi des préparations ferrugineuses, et, après qu'il en eut pris une assez grande quantité, nous voulûmes une troisième fois examiner son sang : les globules étaient remontés à peu près au même chiffre qu'à l'époque du premier examen (86,9). Cet homme, par son aspect, semblait n'avoir que médiocrement gagné par l'emploi du fer, qu'il avait pris d'ailleurs avec assez d'irrégularité (1).

---

(1) Chez un autre homme, plus âgé que le précédent, et plongé comme lui dans un état d'anémie qui paraissait avoir été la conséquence d'une alimentation longtemps insuffisante, le sang nous offrit un chiffre encore plus bas de globules, 60,3 seulement.

Voici l'analyse du sang dans ce cas :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Fibrine. ....                   | 3,3    |
| Globules .....                  | 68,3   |
| Matériaux solides du sérum..... | 82,2   |
| Eau .....                       | 846,2  |
|                                 | 1000,0 |

## TABLEAU

*Du rapport proportionnel des différents principes du sang dans quinze cas de chlorose.*

|                                   | SAIGNÉES. | FIBRINE. | GLOBULES. | MATÉRIAUX SOLIDES<br>DU SÉRUM |            | EAU.  |
|-----------------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|------------|-------|
|                                   |           |          |           | organiques.                   | inorganiq. |       |
| <b>A, CHLOROSE COMMENÇANTE.</b>   |           |          |           |                               |            |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (a).          | 1         | 5,3      | 99,7      | 84,2                          | 7,2        | 803,6 |
|                                   | 2         | 4,4      | 97,7      | 87,4                          | 7,7        | 802,8 |
| 2 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 2,5      | 104,7     | 91,0                          |            | 801,8 |
| 3 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 2,4      | 112,7     | 85,2                          |            | 799,7 |
| 4 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 3,6      | 112,2     | 83,1                          |            | 801,1 |
|                                   | 2         | 3,1      | 104,1     | 76,5                          |            | 816,3 |
| 5 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 3,3      | 113,7     | 87,4                          | 5,6        | 790,0 |
|                                   | 2         | 3,4      | 109,6     | 88,3                          | 5,8        | 792,9 |
| <b>B, CHLOROSE CONFIRMÉE.</b>     |           |          |           |                               |            |       |
| 1 <sup>er</sup> cas....           | 1         | 3,5      | 38,7      | 81,8                          | 7,3        | 868,7 |
| 2 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 3,0      | 46,6      | 83,9                          |            | 866,5 |
|                                   | 2 (b)     | 2,5      | 95,7      | 83,3                          |            | 818,5 |
| 3 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 3,5      | 49,7      | 94,0                          |            | 852,8 |
|                                   | 2 (c)     | 3,3      | 64,3      | 100,9                         |            | 831,5 |
| 4 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 2,8      | 49,6      | 87,5                          |            | 860,1 |
| 5 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 3,6      | 54,6      | 75,4                          |            | 866,4 |
| 6 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 2,6      | 56,9      | 80,2                          | 8,7        | 851,6 |
| 7 <sup>e</sup> cas.....           | 1         | 2,8      | 62,8      | 85,6                          |            | 848,8 |
|                                   | 2         | 2,1      | 49,0      | 81,0                          |            | 867,9 |
| 8 <sup>e</sup> cas (d).           | 1         | 5,8      | 77,5      | 79,4                          | 6,7        | 830,6 |
| 9 <sup>e</sup> cas (e).           | 1         | 7,4      | 70,1      | 77,0                          | 5,9        | 839,6 |
| <b>C, CHLOROSE CHEZ UN HOMME.</b> |           |          |           |                               |            |       |
| 1 <sup>er</sup> cas (f).          | 1         | 3,6      | 87,9      | 98,4                          |            | 810,1 |
|                                   | 2         | 3,4      | 77,2      | 87,9                          |            | 831,5 |
|                                   | 3         | 3,7      | 86,9      | 83,1                          | 6,9        | 819,4 |

(a) Complication de bronchite aiguë.  
 (b) Deuxième saignée pratiquée après l'emploi du fer pendant un mois.  
 (c) Deuxième saignée pratiquée après l'emploi du fer pendant trois semaines.  
 (d) Complication de phthisie pulmonaire au troisième degré.  
 (e) Complication de rhumatisme articulaire aigu.  
 (f) Ces trois saignées ont été pratiquées à trois mois d'intervalle les unes des autres; le malade prenait des ferrugineux sans que son état fût sensiblement changé.

Ainsi, l'altération fondamentale du sang dans la chlorose, c'est la diminution des globules, résultat déjà avancé par M. Lecanu. Mais ce que l'on avait cru généralement jusqu'à ce jour, c'est qu'il y avait en même temps dans le sang diminution de la fibrine; or nos recherches démontrent qu'il n'en est nullement ainsi : le sang des chlorotiques contient tout autant de fibrine que le sang de l'individu le mieux portant. Aussi ce sang présente en général un caillot de consistance au moins ordinaire, il n'est pas même rare de trouver une couenne à la surface de ce caillot, ce qui dépend de la prédominance de la fibrine par rapport aux globules. Enfin, d'après les vues que nous avons exposées plus haut, cette conservation de la quantité normale de fibrine dans le sang des chlorotiques, coïncide parfaitement bien avec la grande rareté des hémorragies chez elles; et dans les cas très peu communs où ces hémorragies ont lieu dans le cours d'une chlorose, il faut en chercher la cause ailleurs que dans l'état du sang. On comprend enfin qu'une chlorotique peut contracter, tout aussi bien qu'un autre individu, une phlegmasie aiguë, puisque, chez elle, l'élément du sang qui se modifie en plus dans l'état inflammatoire aigu, non-seulement n'a pas diminué, mais est devenu prédominant relativement aux globules.

#### CHAPITRE IV.

##### *Maladies dans lesquelles l'albumine du sérum est diminuée.*

Dans les chapitres précédents nous n'avons accordé qu'une attention secondaire aux matériaux solides du sérum, et en particulier à son albumine, parce que

effectivement, dans tous les cas que nous avons passés en revue, ces principes ne nous ont présenté aucune modification capitale.

Mais il est une maladie dont les reins sont le siège, et qui a pour effet de modifier de telle façon la sécrétion de ces organes, que l'urine s'en échappe mêlée à une certaine quantité d'albumine (maladie de Bright, néphrite albumineuse, albuminurie). Nous avons examiné le sang dans cette maladie, et nous avons trouvé que les parties organiques des matériaux solides du sérum, essentiellement formées d'albumine, avaient notablement diminué; et cette diminution nous a paru d'autant plus considérable, que nous constatons dans l'urine la présence d'une plus grande quantité d'albumine (1). Ainsi dans trois cas de ce genre, les matériaux organiques du sérum descendirent de leur chiffre moyen 72 aux chiffres 61,5, 60,8, 57,9. Or dans aucune autre maladie nous n'avons trouvé une pareille diminution. Chez l'individu qui présenta le chiffre si bas de 57,9, il arriva qu'au bout d'un certain temps l'urine cessa de contenir autant d'albumine; nous fîmes alors pratiquer une seconde saignée, et cette fois nous trouvâmes que les matériaux organiques du sérum étaient remontés de 57,9 à 66. Enfin, au bout d'un temps encore plus long, toute trace d'albumine disparut de l'urine; une troisième saignée fut alors pratiquée, et les matériaux organiques du sérum avaient encore augmenté: ils s'étaient élevés de 66 à 72, c'est-à-dire qu'ils étaient revenus à leur quantité moyenne.

On doit conclure de ces faits qu'il y a un rapport intime

(1) Quelques auteurs anglais, et M. Rayet, en France, ont déjà annoncé des résultats semblables.

entre l'albumine du sang et celle qui, accidentellement, vient à être sécrétée par les reins. Un quatrième malade vient en quelque sorte nous servir de contre-épreuve. Chez lui, en effet, l'urine ne contient de l'albumine qu'en très petite quantité et d'une manière passagère; chez lui aussi les matériaux organiques du sérum conservèrent leur chiffre ordinaire, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 2,0                   |
| Globules.....              | 124,0                 |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 73,4 |
|                            | { inorganiques.. 7,5  |
| Eau.....                   | <u>793,1</u>          |
|                            | 1000,0                |

*Analyse du sang dans trois autres cas où l'urine contient une plus grande quantité d'albumine, et pendant longtemps.*

## PREMIER CAS.

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 1,6                   |
| Globules.....              | 127,6                 |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 61,5 |
|                            | { inorganiques.. 7,6  |
| Eau.....                   | <u>801,7</u>          |
|                            | 1000,0                |

## DEUXIÈME CAS.

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 2,3                   |
| Globules.....              | 61,6                  |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 60,8 |
|                            | { inorganiques.. 7,6  |
| Eau.....                   | <u>867,6</u>          |
|                            | 1000,0                |

## TROISIÈME CAS.

|                            |                                               |
|----------------------------|-----------------------------------------------|
| Fibrine.....               | 3,2                                           |
| Globules.....              | 82,4                                          |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 57,9<br>{ inorganiques.. 6,9 |
| Eau.....                   |                                               |
|                            | 1000,0                                        |

En jetant un coup d'œil sur ces trois analyses, on peut voir que dans le second et le troisième cas, les globules sont de beaucoup descendus au-dessous de leur quantité physiologique; cette circonstance ne saurait être attribuée à la présence de l'albumine dans l'urine, puisque, dans le premier cas, nous trouvons que les globules sont restés en quantité normale; mais nous pouvons rendre compte, dans ces deux cas, de la diminution considérable des globules par les circonstances suivantes :

Le second cas en effet est relatif à une femme hydro-pique, et qui était arrivée à un état d'anémie assez prononcé pour qu'on entendît chez elle un bruit de souffle aux artères carotides; son sang devait donc contenir peu de globules.

Dans le troisième cas où la diminution des globules est beaucoup moindre (82,4 au lieu de 61,6), il s'agit d'une autre femme qui, atteinte d'un érysipèle à la face, avait été déjà saignée une première fois et avait subi une forte application de sangsues, lorsque de l'albumine apparut dans l'urine. On s'explique ainsi l'abaissement du chiffre des globules, abaissement qui toutefois fut plus considérable qu'il ne l'est d'ordinaire dans des circonstances semblables. Un peu plus tard une seconde saignée, pratiquée après que de la nourriture avait été accordée, fit voir une augmentation dans les globules; plus tard enfin,

lorsque après la disparition de l'albumine du sein des urines, on pratiqua une quatrième saignée, et qu'on trouva l'albumine du sang revenue à son état normal, deux circonstances frappèrent encore notre attention, d'une part une nouvelle diminution des globules, et d'autre part une augmentation de la fibrine. Pourquoi ces nouveaux changements dans le sang? C'est que peu de jours avant la dernière saignée, plusieurs ganglions lymphatiques du cou s'étaient enflammés, et étaient rapidement arrivés à la suppuration; la malade avait dû être de nouveau soumise à une diète sévère. Telles furent les causes tout accidentelles et de l'accroissement de la fibrine et de la diminution des globules.

Nous avons cité dans le cours de ce Mémoire assez d'exemples semblables pour qu'aucun doute ne puisse être élevé sur l'interprétation que nous donnons à ces faits.

*Analyse du sang de la troisième saignée.*

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 3,0                   |
| Globules.....              | 88,2                  |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 66,0 |
|                            | { inorganiques.. 6,7  |
| Eau.....                   | 836,1                 |
|                            | <hr/> 1000,0          |

*Analyse du sang de la quatrième saignée.*

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Fibrine.....               | 4,2                   |
| Globules.....              | 71,0                  |
| Matériaux solides du sérum | { organiques.... 72,0 |
|                            | { inorganiques.. 6,9  |
| Eau.....                   | 845,9                 |
|                            | <hr/> 1000,0          |



Nous nous sommes donc rendu parfaitement compte de ces singulières oscillations que présentèrent, dans trois saignées successives faites à un même individu, les différents éléments du sang, et c'est ainsi que plus nous avons avancé dans l'exposition de nos recherches, plus il nous est devenu facile, par l'analyse des faits, de ramener à quelques principes les causes de tous ces changements de composition du sang qui, par leur mobilité même et par la rapidité de leur succession, sembleraient au premier coup d'œil échapper à toute règle, et se reproduire comme au hasard. Au milieu de ce désordre apparent il y a des lois qui s'accomplissent, et pour les trouver il ne s'agit que de dégager les phénomènes de leur complication (1).

Qu'on nous permette, avant de terminer, une dernière remarque sur le parti que quelques personnes supposent qu'on pourrait tirer de l'examen de la densité du sérum, pour évaluer la quantité d'albumine et de sels contenus dans le sang. On a effectivement vérifié que dans la maladie de Bright, où le sang contient moins d'albumine, son sérum a aussi moins de densité (Christison, Rayer et autres); mais toute diminution de densité du sérum est-elle le résultat d'une diminution de l'albumine, et par contre est-on fondé à donner pour preuve de l'abaissement du chiffre de l'albumine dans le sang, la densité de moins en moins grande que présente le sérum à mesure qu'on répète la saignée? Nous ne saurions l'accorder, car ce serait là un résultat qui se trouverait généralement en désaccord avec celui qu'ont fourni nos analyses. Pourquoi

(1) On trouvera à l'article de la bronchite capillaire deux autres cas où, avec un grand abaissement du chiffre des matériaux solides du sérum, coïncida encore la présence de l'albumine dans l'urine.

donc, en pareil cas, le sérum perd-il de sa densité? C'est que celle-ci ne dépend pas seulement de la quantité d'albumine et de sels du sang. En effet, la proportion d'albumine et de sels restant la même, il suffit que les globules du sang diminuent pour que la quantité d'eau augmentant proportionnellement, la densité du sérum se trouve abaissée. Or, comme le résultat le plus constant des saignées pratiquées à des intervalles rapprochés est de faire baisser la<sup>re</sup> proportion des globules, on conçoit sans peine que les données fournies par la densité du sérum peuvent induire en erreur, en faisant rapporter à l'albumine et aux sels une diminution de proportion qui le plus souvent porte réellement sur les globules. Lors donc que l'on constate un abaissement de la densité du sérum, la seule conclusion que l'on puisse tirer de ce fait, c'est que le sang est appauvri. L'analyse seule peut apprendre lequel de ses principes a subi un abaissement de proportion.



*Isomorphisme de l'oxaméthane et du chloroxaméthane;*

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE,

Professeur à la Faculté de Rennes.



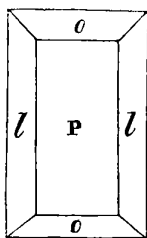
Parmi les nombreuses et importantes recherches auxquelles la théorie des substitutions a déjà donné naissance, l'une des plus remarquables sans contredit est le travail de M. Malaguti sur l'éther chloroxalique. Nous y voyons deux séries complètes de produits tous dérivant les uns des autres sans destruction et par de simples combinaisons

ou transformations, séries qui nous offrent constamment d'un côté de l'hydrogène et de l'autre du chlore le remplaçant atome à atome. Certainement il est impossible d'imaginer un isomorphisme chimique mieux établi et plus parfaitement caractérisé; néanmoins je ne sache pas que ni pour ces produits, ni pour les produits obtenus par de semblables substitutions, on ait pu constater jusqu'ici l'isomorphisme cristallographique (1). Le plus souvent, en effet, les deux substances, ou du moins l'une d'elles, ne cristallise pas et se refuse à toute mesure exacte. Pour quiconque se rappelle les belles recherches de M. Mitscherlich et les conséquences si importantes qui en dérivent, il était pourtant du plus haut intérêt d'arriver sur ce point à une solution précise. L'obligeance de M. Maguti m'a permis de la donner. Ce chimiste a bien voulu me confier des cristaux d'oxaméthane et de chloroxaméthane. Les premiers avaient été obtenus par le refroidissement d'une solution éthérée alcoolique, les derniers s'étaient formés dans une solution simplement éthérée. Ils étaient parfaitement beaux et susceptibles de mesure. Or il résulte de leur examen, que ces deux substances sont isomorphes. Je donne ici les déterminations sur lesquelles est fondée cette assertion.

(1) M. Laurent a fait, au sujet de cette Note, une réclamation dans les *Comptes rendus de l'Institut*. Dans un Mémoire présenté à l'Académie il y a quelques mois, mais qui n'a pas encore été publié, il a énoncé que certaines combinaisons naphthaliqnes, dans lesquelles le chlore remplace l'hydrogène, sont isomorphes. Je suis loin de vouloir contester le mérite de ces conjectures; mais comme une chose de cette nature ne peut être établie que par des mesures qu'il n'avait pas faites, je crois pouvoir dire encore que l'oxaméthane et le chloroxaméthane nous offrent le premier, et jusqu'à présent, le seul exemple d'isomorphisme réellement constaté entre ces deux classes de substances.

Le chloroxaméthane appartient au système rhombique (prismatique rectangulaire droit); il cristallise sous la forme d'un prisme à base rectangulaire  $l$ , dont les angles sont de  $60^\circ$  et de  $120^\circ$ . Les angles aigus sont tronqués symétriquement par une paire de faces  $P$ , de sorte que les six angles de la base sont de  $120^\circ$ .

A chaque sommet se trouvent deux faces  $o$  formant biseau, qui se coupent sous un angle de  $108^\circ 54'$  à très peu près. On a donc



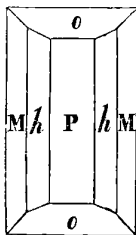
Angles mesurés.

$$P : l = 120^\circ$$

$$l : l \text{ par derrière} = 120^\circ$$

$$P : o = 125^\circ 30' - 35'$$

L'oxaméthane cristallise en lames flexibles excessivement minces, dont la mesure est assez difficile quoique les faces soient brillantes. Les sommets sont presque toujours altérés; on les rencontre pourtant très mesurables sur les cristaux extrêmement petits.



Angles mesurés.

$$P : o = 125^\circ 25' - 35'$$

$$P : h = 151^\circ 30' - 50'$$

$$P : M = 132^\circ 30' - 45'$$

Il résulte de ces mesures que l'oxaméthane appartient

aussi au système rhombique. L'angle des deux faces qui forment biseau au sommet est le même que l'angle correspondant des cristaux de chloroxaméthane. Quant aux pans verticaux, les angles sont différents; mais il est facile de voir que les deux formes peuvent dériver d'une même forme fondamentale. En effet, les axes calculés, en prenant M pour prisme primitif, sont

Axe vertical. . . . .  $a = 0,715$ ,

Axe horizontal tourné vers l'observateur. .  $b = 1$ ,

Axe horizontal dirigé de gauche à droite. .  $c = 0,924$ .

En partant de ces axes on a, pour la notation des faces et pour la valeur calculée des angles,

Notation.

Chloroxaméthane.

$$o = \check{P}_{\infty},$$

$$P = \infty \check{P}_{\infty},$$

$$l = \infty \check{P}_{\frac{1}{2}}.$$

Oxaméthane.

$$o = \check{P}_{\infty},$$

$$P = \infty \check{P}_{\infty},$$

$$M = \infty P,$$

$$h = \infty \check{P}_2.$$

Angles calculés.

$$P : l = 120^{\circ} \qquad P : M = 132^{\circ}43'$$

$$l : l \text{ par derrière} = 120^{\circ} \qquad P : h = 151^{\circ}34'$$

$$P : o = 125^{\circ}33' \qquad P : o = 125^{\circ}33'$$

L'accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées est tel, que l'isomorphisme ne saurait être douteux.

---

---

*Construction des aiguilles aimantées destinées aux expériences du magnétisme par rotation ;*

PAR M. R. BOETTGER.

( *Annalen der Physik*, tome L, page 35.)

On sait que dans ces expériences les aiguilles ordinaires ont de la peine à se mouvoir, à cause de l'influence du magnétisme terrestre. Les aiguilles astatiques, qui n'ont qu'une faible polarité prédominante à cause de leur faible magnétisme, ne peuvent guère non plus être employées. Il faudrait donc pouvoir construire une aiguille qui fût le plus possible indifférente au magnétisme terrestre, et en même temps très fortement magnétique. On se procure facilement une aiguille pareille en aimantant les deux extrémités du même magnétisme nord ou sud, ce que l'on peut obtenir, comme l'on sait, en plaçant un instant le milieu de l'aiguille sur l'un des pôles d'un aimant très fort (portant 50 à 60 livres). Mais comme la préparation d'une aiguille par cette méthode ne réussit pas toujours, du moins de telle manière que les deux bouts soient également polarisés nord ou sud, on y parvient plus aisément en se servant d'une spirale électro-magnétique plate; on place l'aiguille dessus, puis on fait passer dans la spirale un courant hydro-électrique énergique. Par ce moyen on sait que l'on obtient (après avoir fait passer le courant du centre à la circonférence ou l'inverse) une aiguille dont les deux bouts sont polarisés fortement et éga-

lement ou nord ou sud. Une aiguille aimantée ainsi préparée est excellente pour les expériences du disque d'Arago; elle suit instantanément le mouvement de la plaque tournante, même lorsque celle-ci est coupée et ne forme pas un tout continu : seulement elle tourne alors moins vite, mais ne revient pas en arrière, et de plus elle acquiert dans son mouvement une rapidité que ne prend que très lentement l'aiguille ordinaire d'un plateau découpé.

M. Boettger a reconnu de plus qu'aucune aiguille aimantée, même celle de le Bailli et l'aiguille astatique, n'est aussi sensible que celle que nous venons de décrire pour découvrir de très faibles traces de magnétisme, par exemple dans les minéraux, les sels, ou les terres, etc. (1). C'est pour cela qu'il la recommande surtout aux minéralogistes.

Peut-être que cette aiguille, munie d'un multiplicateur convenablement construit, sera reconnue comme plus propre encore que l'aiguille astatique aux recherches électro-magnétiques délicates.

---

(1) L'auteur possède un gros morceau de platine natif de l'Oural, qui est si peu polaire, à cause d'une quantité très faible d'oxidule de fer, qu'une aiguille ordinaire l'accuse à peine, tandis qu'une aiguille à pôle de même nom le démontre très nettement.

---

*Sur un développement d'électricité dans le jet de  
vapeur d'une chaudière;*

PAR M. ARMSTRONG.

(Extrait d'une lettre à M. Faraday.)

---

A sept milles, nord-est, de Newcastle-sur-Tyne, dans la paroisse de Seghill, il y a une machine à vapeur à haute pression, de la force de 28 chevaux, pour le service de la houillère Cramlington. Chaque chaudière a une soupape de sûreté, placée au-dessus d'un court cylindre, terminé à chaque extrémité par un anneau plat; l'anneau inférieur est boulonné sur la chaudière, et pour en rendre le contact étanche, on y a interposé un enduit étoupé, formé de litharge et d'huile de graines de lin. Sur l'anneau supérieur repose la soupape de sûreté, qui pèse 35 livres par pouce carré. Vers la fin du mois de septembre, il se fit une fissure dans l'épaisseur de l'enduit, au travers de laquelle la vapeur s'échappa. Le 29 du même mois, le mécanicien W. Patterson touchait d'une main le levier de la soupape, au moment que la vapeur projetée atteignait l'autre : il sentit des picotements tous particuliers dont il ne se rendit pas compte. Le 2 et le 3 octobre suivant, le même effet s'étant reproduit avec plus de force, il y porta son attention et voulut en connaître la cause. Observant tout ce qui se passait à chacun de ses mouvements, il vit que lorsqu'il approchait doucement le doigt du levier de la soupape, pendant que l'autre main recevait le jet de vapeur, il en sortait une étincelle. Cette



observation étant faite, elle fut constatée vingt fois de suite et elle le fut par tous les témoins qui voulurent tirer l'étincelle eux-mêmes. Cet effet se reproduisait quel que fût le point de la chaudière qu'on touchât du doigt, si en même temps on recevait le jet de vapeur sur une autre partie du corps.

La nouvelle de ce fait fut bientôt répandue et plusieurs personnes s'empressèrent de répéter l'expérience primitive d'abord, puis d'en faire de nouvelles avec des instruments propres à manifester la tension électrique. Voici les résultats qu'on tire des lettres imprimées dans le *Philosophical Magazine* du mois de novembre, l'une écrite par M. Pattinson, et les autres par M. Armstrong.

1°. La chaudière, reposant sur un massif de briques très sèches, se trouve quelque peu isolée;

2°. Si la chaudière est propre, si elle est nettoyée des incrustations salines, et qu'on emploie l'eau de pluie, la vapeur qui en sort ne manifeste aucune action électrique;

3°. Si l'on emploie de l'eau ordinaire, contenant des sels en dissolution, la vapeur ne donne pas d'abord de signe électrique;

4°. Par suite du travail continu et de la production de la vapeur, il se forme un dépôt qui s'attache à la paroi de la chaudière; la vapeur commence alors à donner des signes électriques et ces signes augmentent avec l'épaisseur de la couche saline : la vapeur est *positive* et la chaudière *negative*;

5°. Avec une chaudière ayant une pression plus faible, la tension électrique est moindre;

6°. Pendant l'expérience, si l'on augmente la pression, la tension diminue pour un moment.

---

*Observations sur le fait précédent ;*

PAR M. PELTIER.

—

Mes recherches expérimentales et météorologiques m'ayant fait étudier les circonstances qui donnent de l'électricité aux vapeurs, je puis ajouter quelques faits propres à donner l'explication du phénomène de Cramlington.

Lorsqu'on fait rougir un morceau de platine épais, légèrement ambouti et qu'on verse de l'eau dessus, on connaît une partie des phénomènes qui ont lieu ; aussi ne ferai-je que les indiquer, quoique la véritable explication de ces mouvements n'ait pas encore été donnée, suivant moi. Je me réserve de revenir sur ce sujet une autre fois.

Si le fond, sur lequel repose la goutte d'eau, est plat ou très peu ambouti, elle prend la figure d'une ellipse, comme l'a très bien observé M. Auguste Laurent (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 327). Cette ellipse revenant sur elle-même, il s'en forme une autre qui lui est perpendiculaire : celle-ci se déprimant à son tour, la première reparaît, et ainsi de suite. Après quelques instants l'élongation des ellipses diminue ; mais alors elles se multiplient : il s'en forme à 45 degrés des premières, ce qui en fait quatre, marchant deux à deux. La température diminuant, les saillies s'affaiblissent ; un plus grand nombre surgissent, mais petites, ne possédant plus de mouvements réguliers et successifs. Ces mouvements tumultueux se résolvent en un mouvement giratoire qui

a son axe vertical et autour duquel on voit une couronne crénelée, restes des élongations ellipsoïdales qui s'éteignent. Un peu plus tard ce mouvement diminue de vitesse, puis il s'arrête, et la goutte paraît en repos et reflète vivement la lumière. La forme des mouvements d'ensemble de ces élongations est en partie produite par les résistances extérieures, dépendantes elles-mêmes de la courbure du creuset et de la grosseur de la goutte projetée.

En examinant la goutte d'eau avec une loupe pendant la rotation, on voit qu'il y a dans l'intérieur des mouvements de plusieurs espèces. Lorsque la rotation s'arrête, il y a une seconde d'incertitude dans la résultante qui doit naître des mouvements intérieurs; il se produit ensuite une autre rotation dont l'axe est horizontal et qui laisse la superficie parfaitement unie. Ce mouvement d'ensemble dure peu; plusieurs autres s'établissent dans l'intérieur, on les voit se heurter, s'imprimer des sens différents, se coordonner encore pour se rediviser ensuite. Enfin le mouvement se ralentit: la goutte, qui jusque-là était restée globulisée et n'avait pas mouillé le platine, s'aplatit, le mouille, et se vaporise tout à la fois, sans qu'il y ait d'électricité produite, si l'on s'est servi d'eau distillée et d'un creuset propre.

Au lieu d'eau pure, si l'on met une dissolution peu saturée de sel marin, l'effet sera le même la première fois; mais le sel, abandonné par l'eau, formant une couche légère sur le platine, est repris par l'eau de l'expérience suivante: il rend cette eau plus saturée, et, lorsque la goutte est diminuée des deux tiers, elle est devenue presque opaque, on voit une multitude de petits corps nager dans l'intérieur, et bientôt après on entend quelques dé-

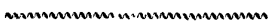
crépitations accompagnées de projections salines. A ce moment l'aiguille de l'électromètre indique une tension négative. Si le platine s'est assez refroidi pour permettre le mouillage, la décrépitation cesse, la goutte s'étend et elle est sur-le-champ transformée en vapeur; l'électricité qui venait d'être développée pendant la décrépitation, au lieu d'être doublée par cette subite vaporisation, disparaît avec la vapeur qui l'entraîne. La couche saline étant augmentée, l'effet, à la troisième expérience, est plus grand; la décrépitation y est plus forte, et l'aiguille est projetée au loin. Ainsi, avant et après la décrépitation, il n'y a pas d'électricité produite; l'instrument reste muet, quelle que soit la quantité de vapeur produite.

D'après l'observation précédente, il était naturel de penser que le sel, remplaçant l'eau salée produirait le même effet; c'est ce que l'expérience a confirmé. Le chlorure de sodium décrépitant sans fusion aqueuse, l'eau interposée joue le rôle de dissolution saturée et fait marcher l'aiguille de l'électromètre. Si c'est un sel contenant de l'eau de cristallisation, comme le nitrate d'ammoniaque si facile à décomposer, il y a d'abord la fusion aqueuse, une grande évaporation sans produire d'électricité, puis enfin arrive la décrépitation, et l'aiguille est fortement projetée par l'électricité négative.

C'est donc au moment de la séparation des molécules d'eau combinées que l'électricité est produite, c'est au moment qu'une décomposition chimique a lieu et non pendant la séparation de l'eau surabondante. On voit facilement l'application de ces expériences au fait de Cramlington: on sait, d'après les relations, qu'il a fallu une eau saturée au point d'avoir un dépôt formé sur la paroi de la chaudière, qu'il faut une haute température, puisque

la machine est à haute pression ; que l'électricité croît avec le dépôt et qu'elle varie avec la température.

Ce phénomène ne paraissant que lorsqu'il y a une couche saline déposée, et sa tension augmentant avec l'épaisseur de cette couche, il pourra faire connaître le degré d'incrustation des parois intérieures et les variations subites de température.



*Note sur un nouvel élément thermo-électrique ;*

PAR M. POGGENDORFF.

(*Annales de Poggendorff*, tome L, page 250.)



On construit ordinairement les éléments thermo-électriques qui doivent être exposés à une haute température avec du fer et du platine, et c'est en effet la combinaison la plus convenable pour les températures excessivement élevées. Pour des températures moyennement élevées, on peut employer une autre combinaison qui présente un premier avantage, celui d'être moins chère ; cette combinaison est formée de fer et d'argentan (packfong). M. Seebeck a montré que l'argentan est un corps très positif dans la série thermo-électrique, il suit immédiatement le bismuth et le nickel, et il précède le platine. Un élément argentan et fer a par conséquent une force électromotrice plus forte que l'élément platine et fer, et en effet il donne pour une même différence de température un courant notablement plus fort, comme je m'en suis assuré avec l'instrument connu sous le nom de galvanomètre différentiel.



---

---

*Application aux besoins de la gravure des procédés  
de dorage par la voie humide.*

(Extrait d'une Lettre de M. le professeur DE LA RIVE à M. DUMAS.)

—

Un graveur de notre ville, M. Hammann, vient de faire une jolie application de mon procédé de dorage à la gravure à l'eau forte. Il a doré, au lieu de la recouvrir de cire, la plaque de cuivre destinée à recevoir la gravure à l'eau forte, puis il a tracé sur la surface de cette plaque les traits de son dessin, en enlevant l'or partout où passait sa pointe. Il a ensuite étendu l'eau forte qui a attaqué et corrodé le cuivre partout où il avait été mis à nu. Je vous envoie un échantillon d'une gravure faite par ce procédé; si vous trouvez qu'il en vaille la peine, veuillez avoir la bonté de le mettre sous les yeux de l'Académie. Ce procédé paraît présenter sur le procédé dans lequel on emploie la cire quelques avantages. D'abord l'enduit d'or étant permanent, on peut corriger la planche, si la première épreuve indique qu'il y a des défauts; dans l'autre procédé la cire une fois enlevée, il devient bien difficile de faire des corrections. De plus les traits qu'on peut tracer sur l'enduit d'or sont beaucoup plus fins et plus déliés que ceux qu'on trouve sur l'enduit de cire, ce qui tient à la dorure. Il paraît que la dorure avec le mercure, outre qu'elle est beaucoup plus chère, ne présente point les mêmes avantages et ne se prête point avec la même facilité à cette application.

---

*Expérience comparative faite sur un électro-aimant creux et sur un électro-aimant plein de mêmes dimensions ;*

PAR M. C.-H. PFAFF DE KIEL.

( *Annales de Poggendorff*, tome L, page 636.)

Baumgartner rapporte dans sa nouvelle édition de Physique (Vienne, 1839) une expérience dans laquelle un barreau aimanté creux aurait porté un poids beaucoup plus considérable qu'un barreau plein de dimensions tout-à-fait pareilles, mais d'une masse beaucoup plus considérable, les deux barreaux ayant été aimantés de la même manière. J'ai été curieux de savoir si ce fait remarquable, en supposant qu'il soit constaté par des expériences exactes, se présentait également dans les électro-aimants. J'ai fait faire deux électro-aimants en fer aussi doux que possible, de dimensions tout-à-fait semblables, mais l'un plein, l'autre creux : tous deux ont été enroulés par le même fil de cuivre, faisant le même nombre de tours et disposé, autant que possible, de la même manière. L'aimant plein pesait, en y comprenant le fil de cuivre,  $46 \frac{1}{2}$  onces ; l'aimant creux 24 onces. On les a mis successivement sous l'influence du courant produit par un élément simple de tension sensiblement constante ; et, pour rendre les circonstances aussi semblables que possible, on faisait successivement une expérience sur le premier, puis sur le second, on revenait au premier, etc., etc. L'aimant solide porta 20<sup>liv.</sup>, l'aimant creux seulement 10<sup>liv.</sup>. Ainsi leur force était sensiblement proportionnelle à la masse. On a fait entrer ensuite de force une tige de fer dans la cavité de l'aimant creux, mais cela ne changea en rien sa première force.

Si l'observation de Baumgartner est exacte, il est probable qu'elle ne doit s'appliquer qu'à un certain rapport entre l'épaisseur de la paroi pleine et le diamètre de l'espace vide. Il est très probable en effet qu'il existe une épaisseur au-delà de laquelle ne peut plus s'étendre le pouvoir magnétique, soit d'un courant électrique, soit de l'aimant ordinaire.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1840.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. |                  |       | MIDI.           |                  |       | 3 HEURES DU SOIR. |                  |       | 9 HEURES DU SOIR. |                  |       | THERMOMÈT. |        | ÉTAT DU CIEL<br>A MIDI.           | VENTS<br>à<br>MIDI. |
|--------|--------------------|------------------|-------|-----------------|------------------|-------|-------------------|------------------|-------|-------------------|------------------|-------|------------|--------|-----------------------------------|---------------------|
|        | Barom.<br>à 0°.    | Therm.<br>extér. | Hygr. | Barom.<br>à 0°. | Therm.<br>extér. | Hygr. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hygr. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hygr. | Maxim.     | Minim. |                                   |                     |
| 1      | 747,95             | + 7,7            |       | 747,59          | +10,6            |       | 746,80            | +12,3            |       | 748,37            | + 8,8            |       | +12,3      | + 3,9  | Gouttes de pluie.....             | S. E.               |
| 2      | 749,70             | + 8,4            |       | 748,26          | +13,4            |       | 743,73            | +12,2            |       | 743,92            | + 9,6            |       | +14,2      | + 4,7  | Beau.....                         | S. E.               |
| 3      | 741,91             | +11,9            |       | 742,33          | +11,2            |       | 741,84            | +12,8            |       | 742,43            | + 9,5            |       | +12,8      | + 9,0  | Pluie abondante.....              | S. S. E.            |
| 4      | 743,80             | +10,4            |       | 744,15          | +12,7            |       | 744,30            | +12,4            |       | 747,45            | + 9,0            |       | +12,8      | + 8,1  | Couvert.....                      | S.                  |
| 5      | 745,39             | + 9,7            |       | 744,56          | +12,0            |       | 743,41            | +12,8            |       | 742,66            | + 9,3            |       | +13,2      | + 7,9  | Quelques éclaircies...            | S.                  |
| 6      | 739,89             | + 8,9            |       | 737,66          | +10,5            |       | 738,31            | +11,3            |       | 741,04            | + 7,6            |       | +12,3      | + 7,0  | Pluie abondante.....              | S. fort.            |
| 7      | 742,43             | +10,2            |       | 742,66          | +11,5            |       | 742,26            | +11,2            |       | 742,66            | + 8,2            |       | +12,0      | + 7,2  | Pluie par moments...              | S. O.               |
| 8      | 746,38             | + 9,6            |       | 746,13          | +12,9            |       | 745,71            | +13,3            |       | 746,02            | +10,0            |       | +13,7      | + 7,4  | Couvert.....                      | S. O.               |
| 9      | 742,24             | +12,3            |       | 742,19          | +14,4            |       | 742,19            | +14,0            |       | 743,05            | + 9,5            |       | +14,7      | + 9,3  | Très nuageux.....                 | S. O.               |
| 10     | 738,95             | +10,3            |       | 739,21          | +11,0            |       | 740,30            | +11,4            |       | 744,10            | + 8,0            |       | +11,7      | + 7,3  | Pluie.....                        | S. O. fort.         |
| 11     | 745,06             | + 7,9            |       | 743,18          | + 8,8            |       | 739,12            | + 9,6            |       | 741,25            | + 9,0            |       | + 9,7      | + 5,5  | Couvert.....                      | S. O.               |
| 12     | 748,24             | + 6,9            |       | 748,37          | + 9,9            |       | 747,44            | +10,4            |       | 743,70            | + 8,6            |       | +10,6      | + 4,8  | Couvert.....                      | S. O.               |
| 13     | 737,46             | +10,1            |       | 734,92          | +14,4            |       | 734,89            | +14,0            |       | 736,04            | +10,2            |       | +14,6      | + 8,2  | Couvert.....                      | S. O.               |
| 14     | 741,41             | + 8,2            |       | 741,74          | +11,3            |       | 742,19            | +11,2            |       | 744,96            | + 7,1            |       | +11,4      | + 6,9  | Beau.....                         | S. O.               |
| 15     | 745,42             | + 8,0            |       | 746,23          | + 8,9            |       | 747,57            | + 9,4            |       | 747,88            | + 7,8            |       | + 9,9      | + 5,9  | Couvert.....                      | O.                  |
| 16     | 743,29             | +14,4            |       | 743,69          | +16,9            |       | 744,40            | +17,9            |       | 747,08            | +15,4            |       | +17,9      | + 7,3  | Couvert.....                      | S. O.               |
| 17     | 750,38             | +16,4            |       | 750,79          | +16,5            |       | 750,08            | +18,0            |       | 748,44            | +14,5            |       | +18,4      | +15,0  | Pluie par moments...              | S. O.               |
| 18     | 754,57             | +10,5            |       | 753,86          | +12,5            |       | 751,19            | +10,8            |       | 749,21            | +13,8            |       | +13,8      | + 9,9  | Nuageux.....                      | S. O.               |
| 19     | 749,43             | +10,4            |       | 748,89          | +10,6            |       | 748,31            | + 9,8            |       | 749,60            | + 6,2            |       | +10,6      | + 9,9  | Brouillard humide...              | S. O.               |
| 20     | 756,08             | + 5,0            |       | 757,17          | + 7,5            |       | 758,28            | + 7,4            |       | 761,38            | + 3,3            |       | + 7,6      | + 3,8  | Quelques nuages.....              | N.                  |
| 21     | 757,42             | + 5,2            |       | 753,71          | + 5,3            |       | 746,58            | + 5,1            |       | 740,62            | + 6,6            |       | + 7,4      | + 1,3  | Couvert.....                      | N. O.               |
| 22     | 746,11             | + 7,2            |       | 749,60          | + 7,4            |       | 751,28            | + 6,8            |       | 755,35            | + 5,3            |       | + 7,4      | + 4,8  | Couvert.....                      | N. N. O. fort.      |
| 23     | 759,25             | + 3,0            |       | 761,98          | + 6,4            |       | 760,43            | + 6,9            |       | 760,11            | + 6,0            |       | + 7,1      | + 1,8  | Quelques nuages.....              | N. O.               |
| 24     | 760,19             | + 8,8            |       | 760,67          | + 9,8            |       | 761,13            | +10,4            |       | 763,08            | + 9,5            |       | +10,4      | + 2,0  | Pluie fine.....                   | O.                  |
| 25     | 766,20             | + 5,7            |       | 766,16          | + 7,4            |       | 766,09            | + 7,1            |       | 767,15            | + 3,5            |       | + 7,8      | + 4,9  | Nuages légers.....                | E.                  |
| 26     | 767,37             | + 1,0            |       | 766,93          | + 4,6            |       | 766,16            | + 6,0            |       | 766,97            | + 2,2            |       | + 6,2      | + 0,0  | Beau.....                         | N. E.               |
| 27     | 767,24             | + 0,9            |       | 766,80          | + 3,9            |       | 766,60            | + 5,8            |       | 767,34            | + 1,9            |       | + 5,9      | + 1,3  | Beau.....                         | N. E.               |
| 28     | 767,63             | + 0,2            |       | 767,20          | + 3,8            |       | 766,69            | + 6,7            |       | 767,00            | + 1,3            |       | + 6,7      | + 1,6  | Beau.....                         | N. E.               |
| 29     | 767,43             | - 1,0            |       | 767,80          | + 3,7            |       | 766,38            | + 4,1            |       | 765,36            | + 0,7            |       | + 5,3      | + 2,1  | Beau. Brouillard.....             | N. E.               |
| 30     | 764,55             | 0,0              |       | 763,48          | + 3,9            |       | 762,42            | + 4,7            |       | 766,88            | + 1,6            |       | + 4,9      | + 1,7  | Couvert.....                      | E. S. E.            |
| 1      | 743,86             | + 9,9            |       | 743,37          | +12,0            |       | 743,83            | +12,4            |       | 744,17            | + 8,8            |       | +13,0      | + 7,2  | ... Moy. du 1 <sup>er</sup> au 10 | Pluie en cent.      |
| 2      | 741,15             | + 3,1            |       | 746,35          | +11,8            |       | 746,35            | +11,8            |       | 746,95            | + 9,6            |       | +12,4      | + 7,7  | ... Moy. du 11 au 20              | Cour. 7,448         |
| 3      | 762,34             | + 3,1            |       | 762,40          | + 5,6            |       | 761,38            | + 6,4            |       | 761,49            | + 3,7            |       | + 6,9      | + 0,8  | ... Moy. du 21 au 30              | Terr. 5,989         |
|        | 751,12             | + 7,6            |       | 750,95          | + 9,7            |       | 750,54            | +10,2            |       | 750,87            | + 7,4            |       | +10,8      | + 5,2  | ... Moyennes du mois.....         | + 8,01              |



## MÉMOIRE

*Sur la constance de l'absorption calorifique exercée par le noir de fumée et par les métaux, et sur l'existence d'un pouvoir diffusif qui, par ses variations, change la valeur du pouvoir absorbant chez les autres corps athermanes ;*

PAR M. MACÉDOINE MELLONI.

On sait aujourd'hui que la faculté que possède une surface donnée d'émettre et d'absorber la chaleur rayonnante varie avec la nature du flux calorifique, et que les valeurs numériques, assignées par Leslie et par Rumford à ces facultés, conduiraient à des résultats fort erronés si on voulait les adopter à l'égard des rayons provenant d'une source dont la température serait supérieure à 300 ou 400°. Nous voyons, en effet, des substances tout-à-fait égales dans leurs pouvoirs d'émission et d'absorption devenir tellement distinctes sous l'action du rayonnement provenant d'un corps enflammé ou incandescent, qu'à circonstances égales, les unes s'échauffent deux fois plus que les autres, et même davantage lorsqu'on emploie les flux calorifiques transmis par certains milieux, et il est évident que de telles différences ne sauraient se produire sans un changement considérable dans l'intensité du pouvoir absorbant (1). L'échauffement de plusieurs de ces

(1) Voilà la seule conséquence que j'ai déduite de mes expériences : jamais je n'ai prétendu donner leurs résultats, comme représentant les  
*Ann. de Chim. et de Phys.*, T. LXXV. (Décembre 1840.) 22

substances est sensiblement égal à celui du noir de fumée (qui est, comme on sait, le corps doué du plus grand pouvoir absorbant) lorsqu'il s'agit des sources d'une température peu élevée ; mais presque toutes perdent plus ou moins de leur force absorbante sous l'action des rayonnements lancés par les foyers de haute température : c'est ce qui m'engagea à rapporter au noir de fumée chaque série de nombres représentant les échauffements

mesures exactes des pouvoirs d'absorption correspondants aux rayons de diverse nature ; et pour en être convaincu il suffit de jeter les yeux sur les dernières pages d'un rapport de M. Biot, où elles ont été publiées pour la première fois. Après avoir décrit la méthode d'observation, M. Biot ajoute : « Les résultats ainsi obtenus ne donnent pas immédiatement les rapports des pouvoirs d'absorption entre eux, à cause du refroidissement opéré par le contact de l'air sur les disques..., mais ils » *suffisent pour prouver ce que M. Melloni a voulu établir, savoir, l'égalité » ou l'inégalité des pouvoirs d'absorption de deux substances comparées l'une » à l'autre. »* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 567). Ces phrases définissent nettement la proposition soumise au jugement de l'Académie, et ne laissent pas la plus légère incertitude sur le sens que j'attachais à la portée de mes expériences. Cependant je trouve dans un *Traité de physique* composé et imprimé en France après le rapport cité : « M. Melloni a déterminé les pouvoirs absorbants en plaçant devant » l'orifice *o* (celui de la pile thermoscopique armée du réflecteur) des » lames de cuivre très mince recouvertes, du côté de la pile, de noir » de fumée, et sur la face opposée, en regard du foyer, des différentes » substances dont il voulait déterminer le pouvoir absorbant. Les plaques » échauffées rayonnaient sur la pile, et il *supposait que les pouvoirs absor-* » *bants étaient proportionnels à l'effet produit sur la pile quand il était par-* » *venu à son maximum* : mais il est évident que la température des plaques dépendait non-seulement de la faculté absorbante, mais du refroidissement dû au rayonnement et au contact de l'air, de sorte que la » température de la plaque n'était point proportionnelle au pouvoir absorbant. Ainsi *ces expériences ne peuvent pas donner une mesure exacte » des pouvoirs absorbants*. Mais nous rapporterons les résultats obtenus, » parce qu'ils conduisent à une conséquence très importante. » (*Pélet Traité de Physique*, 3<sup>me</sup> édition, t I, p 363.

lus à diverses espèces de chaleurs. Mais l'absorption du noir de fumée, lui-même, est-elle réellement invariable? ne pourrait-elle pas changer de l'un à l'autre rayonnement calorifique, et conserver, en même temps, sa supériorité sur les pouvoirs absorbants des autres corps?

Ces questions sont de la plus haute importance, car les instruments destinés à la mesure des radiations calorifiques portent tous à leurs surfaces une couche de noir de fumée (1), et la science entière du calorique rayonnant

(1) Lorsqu'on commença à couvrir de noir de fumée les boules du thermoscope de Rumford et du thermomètre différentiel de Leslie, on se proposait uniquement d'augmenter la sensibilité de ces instruments en rendant leurs surfaces plus absorbantes; mais l'enduit athermane remplit le but, bien plus important, d'arrêter constamment les flux calorifiques qui, dans certains cas, seraient absorbés par les réservoirs, et dans d'autres les traverseraient librement sans communiquer la moindre élévation de température au corps thermoscopique. C'est ainsi que la chaleur des flammes émergente d'une mince nappe d'eau, d'une petite couche d'alun, ou d'acide nitrique, et même d'une certaine épaisseur de verre, ne donnerait aucun signe de sa présence au thermoscope à surfaces découvertes; et que, dans ces diverses circonstances, il faudrait nécessairement noircir les boules afin de forcer les rayons à chauffer les parois, et par suite l'air intérieur. Pour avoir les mesures comparées des radiations qui émanent des corps chauds et des corps incandescents, il est donc indispensable de bien couvrir les instruments thermoscopiques de noir de fumée. Quand je dis les instruments thermoscopiques, j'entends tous les appareils employés à l'appréciation de la chaleur rayonnante; car les thermomètres à alcool blanc, ou coloré, seraient quelquefois dans le cas ci-dessus énoncé où la chaleur traverse, sans le chauffer, le corps thermoscopique; et les thermomètres à mercure se trouveraient dans des circonstances analogues, à cause de la portion de chaleur, variable avec la nature de la radiation incidente, qui traverse immédiatement le verre, se réfléchit sur le mercure, et ressort de nouveau en vertu de sa transmission libre à travers la matière vitreuse. Restent les thermo-multipliateurs, où l'enduit de noir de fumée n'est pas, à la vérité, absolument indispensable, parce que le corps thermoscopique lui-même ne livre passage à aucune espèce de chaleur rayonnante. Mais la pile métallique à

est basée sur la supposition que chaque espèce de chaleur recueillie par le thermoscope y donne un effet proportionnel à sa propre énergie. Or comment pourrait-on juger les faits par les mesures obtenues, si tel rayon était plus ou moins absorbé qu'un autre, tout en étant doué de la même intensité ?

Au premier abord on dirait qu'il existe un moyen fort simple de savoir si les choses se passent réellement ainsi. En effet, prenons une plaque bien couverte de noir de fumée sur ses deux faces, et exposons-la successivement à divers rayonnements de même force tirés de sources différentes, telles qu'une lampe à huile, le platine incandescent, le métal chauffé à 400 ou à 100° par le contact permanent d'une flamme alcoolique ou par l'eau en ébullition, etc. Si toutes ces chaleurs sont également absorbées, la plaque s'échauffera chaque fois de la même quantité, et un thermomètre mis en contact, ou à une petite distance de sa surface postérieure, marquera toujours le même nombre de degrés : autrement, l'indication thermométrique changera avec la nature des rayons incidents.

Mais, pour trouver la position variable où la plaque doit être située afin qu'elle puisse recevoir de ces sources, plus ou moins intenses, la même quantité de rayons calorifiques, il faudrait nécessairement se servir d'un thermoscope que l'on éloignerait plus ou moins de chaque source

faces découvertes réfléchirait une forte proportion du rayonnement incident et perdrait cette grande excitabilité électro-dynamique qui, réunie à la promptitude et à la netteté des indications du rhéomètre, donne au thermo-multiplicateur une supériorité si marquée sur les thermoscopes et les thermomètres différentiels. Ainsi, je le répète, tous les instruments employés à la mesure des radiations calorifiques doivent être soigneusement recouverts de noir de fumée.

jusqu'à ce qu'il indiquât un nombre déterminé de degrés. Or nous venons de rappeler que tous ces instruments sont noircis : la constance de l'indication thermoscopique ne pourrait donc s'établir qu'en admettant la proposition même qu'il s'agit de démontrer, à savoir, que tous les rayons sont également absorbés par le noir de fumée ; il y aurait donc pétition de principe, et l'expérience serait tout-à-fait inconcluante, de manière que la plaque soumise à ces quantités de chaleur, dont l'égalité apparente est déterminée par le thermoscope, pourrait s'échauffer constamment de la même quantité tout en les absorbant en proportions très différentes. Pour démontrer cette possibilité, j'ai ôté le noir de fumée qui couvrait la surface de ma pile thermoscopique, je l'ai peinte avec du blanc de céruse, substance dont le pouvoir absorbant subit les plus grandes variations, et je l'ai placée successivement en présence de deux rayonnements de qualité fort différente ; le flux calorifique de la flamme transmis par le verre, et les rayons de chaleur lancés directement par le métal chauffé à 400° ; et en la rapprochant plus ou moins de la source, j'ai fait en sorte que dans l'un et l'autre cas l'aiguille indicatrice marquât 50°. Malgré la grande hétérogénéité des deux espèces de chaleur employées, un petit disque de carton de la même ampleur que la section de la pile thermoscopique, et entièrement couvert, comme elle, de blanc de céruse, étant posé près de la face antérieure de l'instrument, s'échauffait toujours de la même quantité, et donnait pour les deux rayonnements la même déviation de 15°,5 environ.

L'expérience de la plaque interposée entre la source et le thermoscope laisse donc la question de la constance du pouvoir absorbant du noir de fumée tout-à-fait indécise.

Cependant on peut, avec quelques légères variations, en tirer une conséquence assez remarquable sur le rapport qui existe entre ce pouvoir et celui des substances métalliques. En effet, supprimons la première observation relative à l'action directe du rayonnement, et après avoir noté l'effet dû à l'échauffement d'une lame couverte de noir de fumée sur ses deux faces, remplaçons cette lame entièrement noircie, par une seconde lame en métal, peinte en noir sur le seul côté tourné vers la pile thermoscopique, et bien décapée et dépolie sur l'autre face. Alors l'échauffement se produira en vertu de l'absorption de la surface métallique; et le thermoscope accusera un effet moindre que le précédent. Que l'on répète maintenant ce couple d'observations sur différentes sortes de rayons calorifiques; on trouvera constamment leurs données numériques dans le même rapport: donc l'absorption des métaux se fait toujours proportionnellement à l'absorption du noir de fumée; de manière que les substances placées aux deux extrémités de l'échelle des pouvoirs absorbants conservent en toutes circonstances les intensités respectives de leurs forces d'absorption, tandis que tous les corps intermédiaires changent notablement l'énergie relative de ces forces avec la nature de la chaleur incidente.

On peut résumer ces expériences d'une manière bien plus prompte, et tout aussi décisive en opérant simultanément sur deux espèces de rayons calorifiques. A cet effet il faut d'abord se procurer différents couples de disques en métal dépoli d'un diamètre intermédiaire entre ceux des deux petits cylindres dont se compose chaque tube additionnel de la pile thermo-électrique afin de pouvoir les introduire par le côté plus large du tube, et les fixer contre le rebord saillant au moyen de deux

ressorts annulaires : on les noircit tous d'un côté, et on applique sur l'autre côté différentes substances. La pile étant d'abord armée de disques entièrement noircis, on la place entre deux rayonnements de nature très distincte tels que ceux employés dans l'expérience précédente : les disques s'échauffent sous l'action des sources hétérogènes, et vibrent sur le thermoscope la chaleur acquise. On approche plus ou moins l'une ou l'autre des deux sources jusqu'à ce que l'index se maintienne exactement au zéro de l'échelle. Cela fait on ôte les plaques enduites de noir de fumée, et on leur substitue deux autres plaques ayant un côté noirci et un côté découvert, en prenant bien soin de tourner la face noircie vers la pile : l'index ne bouge pas ; mais on le voit sortir aussitôt de sa position d'équilibre et prendre une déviation plus ou moins considérable si l'on remplace les plaques à surface métallique par des disques extérieurement couverts de toute autre substance.

La constance du pouvoir absorbant du noir de fumée, rapportée à l'absorption des surfaces métalliques, présente quelque analogie avec la proportionnalité que l'on observe entre les dilatations du mercure et des fluides aériformes : mais dans ce dernier cas le phénomène est beaucoup plus restreint, puisqu'il ne s'étend guère au-delà des limites de l'échelle thermométrique. tandis que l'accord relatif aux forces d'absorption du noir de fumée et des métaux a lieu pour tous les rayons calorifiques, et pour toute sorte de sources. Il y a plus : dans la question thermométrique on admet que de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ , le mercure se dilate constamment de la même quantité pour chaque unité de chaleur, parce que la marche du thermomètre à mercure est comparable à celle du thermomètre à air, et que l'air ne pouvant changer d'état sous des variations énoi-

mes de température, doit, selon toute probabilité, se dilater uniformément dans l'intervalle compris entre la fusion de la glace et l'ébullition de l'eau.

Nous allons voir que l'uniformité de l'absorption exercée par le noir de fumée sur toute sorte de rayonnement calorifique, n'est pas une simple déduction tirée de l'analogie, mais une vérité que l'on peut prouver directement par l'expérience.

Lorsque la chaleur rayonnante rencontre sur son chemin un corps solide, elle ne peut éprouver que les quatre modifications suivantes : la réflexion spéculaire, la diffusion, la transmission immédiate et l'absorption, d'où résulte la propagation successive de l'une à l'autre surface du corps, et l'échauffement de ces diverses parties (1). Tous ces effets s'observent à la fois sur une lame à demi polie de cristal de roche, de verre, ou d'autre substance analogue : la transmission immédiate disparaît lorsqu'on se sert d'une plaque métallique : en employant enfin une planchette de bois ou une feuille de carton, on empêche, et la transmission immédiate et la réflexion spéculaire. Alors le flux incident ne subit plus que la diffusion et l'absorption.

---

(1) Avant que la chaleur serpente dans le corps et vienne chauffer et dilater ses différents points, une portion plus ou moins grande de la quantité absorbée disparaît et se cache à nos sens et à nos instruments, en vertu de la capacité calorifique. Mais cette chaleur spécifique n'a aucune influence dans les phénomènes que nous considérons ; car toutes les fois qu'il s'agit de mesures précises, nous opérons sur les rayonnements tirés de sources constantes de chaleur, et nous attendons que l'équilibre de température soit produit dans les thermoscopes, et dans toute la série des corps soumis aux expériences. Or il est évident qu'alors, à cause de la constance de la source calorifique, le rayonnement a fourni à chacun des corps dont la série se compose, toute la quantité nécessaire de chaleur latente, sans avoir rien perdu pour cela de sa force échauffante.



Tout le monde admet l'absorption à cause de l'échauffement que prennent les corps exposés à la chaleur rayonnante : il n'en est pas ainsi de la diffusion, qui probablement n'a pas échappé à la sagacité de quelques physiciens, mais qui est restée malgré cela tellement douteuse et obscure pour le plus grand nombre, que l'on ne trouve pas un seul traité de physique où il soit question de ce phénomène. Je vais donc indiquer le moyen de s'assurer par l'expérience, qu'une portion plus ou moins grande du rayonnement calorifique incident sur un corps athermane entièrement dépoli, se convertit en chaleur diffuse, rayonnante en tout sens autour de chaque point de la surface, comme la chaleur propre du corps, mais douée toutefois de propriétés particulières qui servent à la distinguer nettement de la radiation due à l'élévation de température.

Que l'on prenne d'abord un disque en noyer ou autre bois compact, ayant quinze ou vingt centimètres de diamètre ; et après avoir rendu une de ses faces très blanche, et l'autre parfaitement noire et veloutée avec une large flamme fumante, qu'on le fixe verticalement sur un support mobile autour de son axe vertical.

Il s'agit maintenant d'exposer le disque à un flux calorifique très diffusif et de rendre sensible au thermoscope les rayons diffus, en montrant que l'action ne saurait être produite par la chaleur propre de la surface agissante.

A cet effet, je pose près du disque tournant, et à une distance telle que sa révolution complète n'en reçoive aucun empêchement, un écran métallique vertical. Je place d'un côté, à une distance de deux ou trois décimètres, la pile thermoscopique armée de son réflecteur ; de l'autre la flamme d'une lampe dont les rayons

sont recueillis et concentrés par une lentille de verre. Le faisceau, légèrement divergent de chaleur, arrive sur le disque, et en couvre toute la surface antérieure. La pile, qui se trouve abritée par l'écran de l'action directe de la lampe, est tournée de manière à recevoir une bonne partie de la chaleur projetée par la surface diffusive; et pour la soustraire aux rayons dus à l'échauffement de cette surface, je dispose entre la pile et le disque, et toujours à l'abri du rayonnement direct, un carreau de verre. Tous les rayons dus à la chaleur propre de la surface diffusive sont absorbés par le carreau et y excitent une élévation de température qui, dans les circonstances où nous opérons, est extrêmement petite et, je dirai presque, tout-à-fait négligeable. On le prouve en tournant vers la source la face noircie, car alors il ne se manifeste sur le cadran thermoscopique qu'une déviation qui n'atteint pas la première division. L'effet de l'échauffement du verre arriverait donc, tout au plus, à une fraction de degré; mais il n'est pas du tout prouvé que cette faible action provient de la chaleur propre du verre, et il pourrait bien se faire qu'elle fût entièrement due à une petite portion de rayons directs dispersés par la surface noire et librement transmis par l'écran. Admettons toutefois la première hypothèse, et voyons ce qui va arriver en faisant tourner le disque d'une demi-révolution. La face blanche se trouvera substituée à la face noire, et aussitôt l'index de l'instrument sortira vivement de sa position d'équilibre et après quelques oscillations prendra une déviation stable de 25 à 30°. Est-ce la nouvelle surface qui, après avoir absorbé la chaleur directe, la verse en si grande abondance du disque au verre, et du verre au thermoscope? Non sans

doute, car l'expérience démontre qu'un corps blanc s'échauffe bien moins qu'un corps noir lorsqu'on l'expose aux radiations des flammes; surtout si la chaleur incidente a traversé préalablement une grosse couche de verre, ou une lentille de la même substance comme dans le cas qui nous occupe; et nous savons que la surface noire donnait tantôt une déviation presque insensible. Nous savons en outre qu'ici la réflexion spéculaire n'existe point. L'effet observé provient donc de la chaleur diffuse, qui n'est plus interceptée par la plaque de verre comme la chaleur propre du disque, mais qui conserve au contraire la propriété caractéristique du flux incident, et traverse, en conséquence, avec la plus grande liberté, le milieu de même nature que la substance de la lentille, où il a déjà été dépouillé de tous les rayons absorbables par le verre.

On est conduit à la même conclusion en observant le temps que l'aiguille emploie pour atteindre sa déviation fixe lorsqu'on substitue la face blanche à la face noire; ou le temps qu'il lui faut pour revenir au zéro de l'échelle lorsqu'on éloigne la source de chaleur, en laissant le disque et la lame de verre en présence du corps thermoscopique: car dans l'un et l'autre cas, on retrouve précisément les mêmes périodes qui sont données par l'action directe des rayons sur le thermoscope. Or il est évident que si l'effet produit par la surface blanche provenait de l'absorption du disque et de l'échauffement de la lame de verre interposée, le temps nécessaire à l'aiguille pour parcourir, dans l'un ou l'autre sens, la totalité de l'arc de déviation serait beaucoup plus long: donc la force qui fait dévier l'aiguille ne peut être attribuée à la chaleur propre du disque, et dérive d'une véritable diffusion ou dispersion

rayonnante que la surface blanche imprime au faisceau calorifique à l'instant même de l'incidence.

Nous avons fait observer, plus haut, que le mouvement extrêmement petit de l'index thermoscopique, lors de l'exposition de la surface noire au rayonnement de la source de chaleur, pourrait bien tirer son origine d'un faible pouvoir diffusif du noir de fumée, sans que la chaleur propre du carreau de verre, interposé entre le disque et le thermoscope, y prenne aucune part. Maintenant, nous disons que cela est réellement ainsi. En effet ce petit mouvement commence, comme la grande déviation, à l'instant où les rayons frappent sur le disque et finit tout aussi vite que les actions dérivées des rayonnements directs : la déviation est d'ailleurs indépendante de l'épaisseur du carreau interposé; circonstances qui décèlent évidemment la présence de rayons librement transmis, et sont tout-à-fait inexplicables au moyen de la chaleur propre rayonnée par la lame de verre. Ajoutons enfin que l'aiguille de l'instrument ne bouge pas si l'on remplace la lame transparente par une lame couverte de noir de fumée. Ainsi dans la disposition actuelle de notre appareil, il n'y a de sensible au thermoscope que la diffusion calorifique : et ce phénomène, qui se développe avec tant d'énergie sous l'action de la surface blanche, est presque imperceptible pour la surface que la poussière de charbon a modifiée de manière à lui communiquer une teinte parfaitement noire et veloutée.

L'expérience que nous venons de décrire réussit avec toute sorte de substances : seulement l'effet est plus ou moins marqué selon leur nature : l'intensité paraît dépendre principalement du degré de clarté que possède la teinte de la surface : mais je ne puis rien affirmer de

bien positif à cet égard n'ayant encore opéré que sur un petit nombre de corps.

Quant à la direction, il est facile de s'assurer que les filets de chaleur diffuse rayonnent également dans tous les sens. A cet effet, il suffit de placer la pile thermoscopique à droite, à gauche, en haut, en bas, autour de la surface diffusive, de manière que l'axe forme avec elle un angle constant d'inclinaison, et que le centre soit toujours à la même distance du disque : car dans toutes ces positions on obtient le même effet. L'égalité de la diffusion en tout sens se prouve encore plus aisément par la chaleur solaire. On choisit pour cela une chambre exposée au midi : dans le volet de la fenêtre de face, on pratique un trou circulaire, d'un décimètre environ de diamètre ; on place, extérieurement, un miroir de manière que les rayons réfléchis passent par l'ouverture du volet et viennent se projeter au milieu de la paroi opposée. On tourne enfin vers le centre de cette portion éclairée l'axe de la pile thermoscopique, et l'on ferme soigneusement toutes les ouvertures ; l'aiguille du rhéomètre se fixe exactement au zéro ; puis on ouvre le trou : le soleil frappe sur le mur, l'index thermoscopique se met immédiatement en marche, parcourt un arc considérable et s'arrête stablement en une minute et demie, comme si les rayons tombaient directement sur la pile. Si l'on répète l'expérience dans toutes les positions latérales qui se trouvent à la même distance du centre de la surface illuminée par les rayons solaires, et sous la même inclinaison de l'axe du thermoscope, on obtient toujours le même arc de déviation. En fermant l'ouverture, et en laissant la pile en présence du mur, l'aiguille retourne au zéro dans le même intervalle de temps qu'il lui faut

drait si, après avoir obtenu la déviation actuelle par des rayons directs, on ôtait tout-à-coup la source calorifique qui les engendre : le mur n'avait donc pas le temps de s'échauffer, pendant l'expérience, d'une quantité sensible au thermoscope ; donc les déviations étaient véritablement dues à la chaleur diffuse, comme on pouvait d'ailleurs s'en assurer lors même que le trou était encore ouvert, en interposant un carreau de verre, qui, au lieu de rappeler l'aiguille au zéro, comme cela arriverait infailliblement si l'action dérivait de l'échauffement du mur, ne la fait rétrograder que de quelques degrés.

D'après ce que nous avons appris sur la nature de la diffusion, on comprendra aisément qu'on ne saurait la confondre avec la réflexion ; car celle-ci exige, comme dans le cas de la lumière, des surfaces lisses, polies et luisantes, et la diffusion a lieu sur des substances qui sont, généralement parlant, dépolies, granuleuses, ternes, et remplies d'aspérités : de plus, et ceci est un nouveau caractère que nos expériences vont bientôt mettre en évidence, la quantité de chaleur diffusée change, en général, avec la nature du rayonnement ; et la quantité de chaleur réfléchie demeure constamment invariable, quelle que soit la qualité des rayons incidents. Enfin la réflexion n'a lieu que sous un angle déterminé, et la diffusion disperse la chaleur dans toute sorte de directions. Ainsi il faudra désormais séparer en deux sections bien distinctes les effets des deux dispersions calorifiques qui ont lieu à la surface des corps, et qui ont été improprement réunies jusqu'à ce jour sous la dénomination de *pouvoir réflecteur*.

L'inexactitude de cette classification, que l'on doit à Leslie, a souvent porté ce physicien célèbre à chercher les

solutions de certains problèmes thermologiques par des méthodes expérimentales qui ne pouvaient guère le conduire au but. Voici, par exemple, comment il s'imagina avoir prouvé que le noir de fumée absorbe la totalité des rayons de chaleur qui viennent frapper sa surface. Au foyer d'un miroir concave en métal, il plaça la boule noircie d'un thermomètre à air, et plus loin un vase plein d'eau chaude : après avoir noté le mouvement très prononcé de la colonne liquide, il enduisit la surface du miroir de noir de fumée, et recommença l'expérience : le thermomètre ne bougea plus. Donc, disait-il, le pouvoir réflecteur du noir de fumée est nul : donc cette substance *absorbe toute la chaleur incidente*. Pour montrer d'un seul coup que ce raisonnement pêche par la base, il n'y a qu'à refaire la seconde expérience en substituant une couleur blanche au noir de fumée, et une lampe d'Argent à cheminée de verre au vase d'eau chaude ; car alors on obtient la même immobilité de l'index thermométrique observée tantôt avec le noir de fumée. Mais nous venons de voir que les corps blancs renvoient par diffusion une forte proportion de la chaleur des flammes émergente du verre. Donc il peut arriver, comme cela arrive en effet dans le cas actuel, que le thermomètre reste immobile, et que cependant la substance appliquée à la concavité du miroir *n'absorbe qu'une petite quantité de chaleur incidente*. La fausse argumentation de Leslie provient sans aucun doute de la faute qu'il avait commise en réunissant dans une seule et même classe deux ordres de phénomènes totalement distincts, la réflexion et la diffusion. Il est vrai que l'on ignorait à son époque les conditions nécessaires à la dernière modification des radiations calorifiques, mais on savait parfaitement les

conditions de la première, et dès-lors il n'était pas permis de tirer des conséquences basées sur *la concentration des rayons calorifiques au foyer d'un miroir à surface dépolie*. Les mêmes considérations s'appliquent à la méthode expérimentale, d'où l'on déduit que les pouvoirs absorbants des corps sont en raison inverse de leurs pouvoirs réflecteurs; car, dans ces expériences, Leslie emploie, sans aucun scrupule, l'encre de Chine, le papier, et autres substances à surface terne ou raboteuse dont la faible faculté de réfléchir spéculairement la chaleur est loin d'indiquer toujours une forte absorption calorifique. Et toutefois ces doctrines, si évidemment erronées, furent accueillies et proclamées, dès leur abord, avec un véritable enthousiasme, et parurent même suffisamment établies à des hommes d'un esprit supérieur, qui, en les adoptant telles quelles, et sans aucune espèce de commentaire ou de restriction, contribuèrent puissamment par leurs écrits à les propager dans presque toutes les écoles de physique, ou elles se sont conservées intactes et révérees jusque de nos jours!

Le fait indubitable de la diffusion rapproché du fait également certain de l'élévation plus ou moins grande de température que les corps prennent sous l'influence des radiations calorifiques, met en parfaite évidence une des différences les plus remarquables qui existent entre les deux actions que les corps exercent sur la lumière et sur la chaleur rayonnante : différence qui n'était peut-être pas aussi patente lorsqu'on ignorait la manière de prouver que les rayons calorifiques se dispersent instantanément en tous sens à la surface des corps, comme les rayons lumineux.

Effectivement la radiation d'une substance échauffée



ressemble beaucoup aux rayonnements diffus : on pouvait donc considérer, jusqu'à un certain point, l'échauffement comme la cause d'une espèce de diffusion calorifique ; maintenant on voit que les deux phénomènes sont parfaitement distincts ; et de cette notion résulte une appréciation beaucoup plus nette des effets qui se passent dans les corps en vertu des absorptions calorifique et lumineuse. Les substances opaques et athermanes soumises à un flux de lumière et de chaleur renvoient par diffusion, et par réflexion, une portion de l'un et de l'autre agent, et absorbent le reste : or les effets que produisent les portions absorbées de chaleur et de lumière ne sont plus semblables, comme ceux de la diffusion, et de la réflexion, mais totalement distincts ; car si l'on éloigne le foyer rayonnant, tous les corps susdits restent plus ou moins chauds pendant un temps considérable, tandis que les substances opaques exposées à la radiation lumineuse retombent immédiatement dans leur état primitif d'obscurité, sans conserver la moindre trace de lumière (1). Si l'on trouvait que cette différence est une conséquence toute naturelle d'une transformation supposée de lu-

---

(1) On sait que le diamant brille dans l'obscurité lorsqu'il a été exposé pendant quelque temps à la lumière solaire. D'après les belles expériences de M. Brewster, le plus grand nombre de pierres précieuses et plusieurs autres substances seraient douées de la même propriété, mais à un degré fort inférieur. Les diamants eux-mêmes ne produisent ce phénomène d'une manière bien marquée que dans certaines espèces assez rares. Ainsi ces cas sont tout-à-fait exceptionnels. D'ailleurs la lumière émise après l'insolation est extrêmement faible ; elle ne gagne rien en laissant le corps long temps exposé au soleil, et ne dure le plus souvent que quelques secondes. Au contraire, tous les corps, *sans en excepter un seul*, étant soumis aux rayons solaires, s'échauffent : ils s'échauffent fortement si l'on prolonge la durée de l'exposition, et rayonnent pendant des heures entières la chaleur acquise.

mière en chaleur, il suffirait de rappeler l'expérience des deux milieux à diathermansie contraire, qui, réunis ensemble, enlèvent à la lumière toute action échauffante : car la radiation lumineuse émergente de ces doubles couches, recueillie sur les thermoscopes, n'y développe aucune trace sensible de chaleur ; et cependant elle est beaucoup plus vive que tant d'autres lumières transmises par les milieux colorés, qui, malgré leur grande faiblesse, possèdent toutefois une action calorifique très intense.

Mais reprenons nos considérations expérimentales sur les pouvoirs absorbant et diffusif des corps exposés aux diverses espèces de chaleur rayonnante.

Si j'ai réussi à exposer clairement la disposition des pièces employées dans l'expérience qui démontre l'existence de la diffusion calorifique, on n'éprouvera aucune difficulté à concevoir la méthode d'où je déduis en même temps, et l'action diffusive variable qu'une surface blanche exerce sur les rayons calorifiques des différentes sources, et l'absorption constante du noir de fumée pour toute sorte de chaleurs.

Supposons un couple de disques en carton mince de même étendue que le disque précédent, l'un noirci sur ses deux faces, l'autre noirci sur la face postérieure et blanchi sur la face antérieure : supposons de même l'écran métallique, la source de chaleur, et la pile à réflecteur, placés comme dans l'expérience qui précède, en supprimant seulement la lentille et la lame de verre, et en imaginant le pied de la pile solidement établi au bout d'une alidade horizontale mobile autour d'un pivot situé à l'extrémité opposée, sur le prolongement de la ligne verticale qui passe par le centre du disque soumis à l'ex-

périence. Ce disque, qui demeure immobile, atteint bientôt une température constante, et projette de la chaleur par l'une et l'autre surface. Je place alternativement la pile thermoscopique dans la position de tantôt, c'est-à-dire de manière à recevoir les rayons lancés par la surface antérieure, puis dans une position parfaitement semblable relativement à la surface postérieure, et je note les déviations correspondantes du rhéomètre ; je répète l'expérience sur l'un et l'autre disque, avec différentes sources calorifiques, et j'en déduis les rapports d'intensité existants entre les radiations projetées par les deux surfaces de chaque disque. Les résultats d'une série d'expériences de ce genre sont contenus dans le tableau suivant. On y trouvera tous les renseignements nécessaires pour bien comprendre la nature des données insérées dans chacune de ses colonnes. Nous ajouterons seulement quelques explications sur les quantités numériques. Chaque série d'observations commençait par la surface postérieure du disque noir : ayant placé la pile oblique du côté postérieur du disque, on attendait le temps nécessaire pour que l'aiguille indicatrice du rhéomètre se tint parfaitement immobile, et l'on variait ensuite, plus ou moins, l'éloignement de la source jusqu'à ce que la déviation arrivât à  $12^{\circ}$  environ ; puis, au moyen de l'alidade, on faisait passer la pile du côté antérieur, et l'on notait la déviation correspondante. On enlevait enfin le disque noir et l'on y substituait le disque blanc sur lequel on répétait le même couple d'observations ; la série d'expériences était reprise jusqu'à dix fois, et les quatre résultats moyens insérés dans une seule colonne.

Les flux calorifiques sur lesquels on a opéré sont au nombre de quatre : il y a donc autant de colonnes rela-

tives aux observations directes : chacune renferme des éléments comparables entre eux ; mais on ne saurait comparer les éléments de l'une avec les éléments de l'autre, à cause des petites différences que l'on ne pouvait éviter entre les intensités de l'observation initiale. C'est précisément pour faire disparaître ces différences que l'on a placé à côté des actions directes les forces rapportées à la première, que l'on a fait égale à 100.

SOURCES DE CHALEUR QUI RAYONNENT SUR LES DISQUES.

| DÉSIGNATION<br>des disques<br>soumis<br>aux<br>rayonnements<br>des sources. | SURFACE<br>agissante sur<br>le corps<br>thermoscopique. | SA COULEUR. | SOURCES DE CHALEUR QUI RAYONNENT SUR LES DISQUES.                      |                                                                 |                                                                        |                                                                 |                                                                        |                                                                 |                                                                        |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                                                             |                                                         |             | MÉTAL CHAUFFÉ A 400°.                                                  |                                                                 | PLATINE INCANDESCENT.                                                  |                                                                 | LAMPE LOCATELLI.                                                       |                                                                 | RAYONS DE LA LAMPE<br>TRANSMIS PAR LE VERRE.                           |                                                                 |
|                                                                             |                                                         |             | Actions<br>mesurées<br>en degrés<br>du thermo-<br>multiplica-<br>teur. | Forces<br>calorifiques,<br>la première<br>étant égale<br>à 100. | Actions<br>mesurées<br>en degrés<br>du thermo-<br>multiplica-<br>teur. | Forces<br>calorifiques,<br>la première<br>étant égale<br>à 100. | Actions<br>mesurées<br>en degrés<br>du thermo-<br>multiplica-<br>teur. | Forces<br>calorifiques,<br>la première<br>étant égale<br>à 100. | Actions<br>mesurées<br>en degrés<br>du thermo-<br>multiplica-<br>teur. | Forces<br>calorifiques,<br>la première<br>étant égale<br>à 100. |
| Noir.....                                                                   | Postérieure...                                          | Noire.      | 12°,36                                                                 | 100                                                             | 12°,26                                                                 | 100                                                             | 11°,83                                                                 | 100                                                             | 12°,21                                                                 | 100                                                             |
|                                                                             | Antérieure...                                           | Noire.      | 14°,58                                                                 | 118                                                             | 14°,35                                                                 | 117                                                             | 14°,08                                                                 | 119                                                             | 14°,41                                                                 | 118                                                             |
| Blanc . . .                                                                 | Postérieure...                                          | Noire.      | 11°,51                                                                 | 93                                                              | 10°,32                                                                 | 84                                                              | 8°,13                                                                  | 69                                                              | 5°,69                                                                  | 46                                                              |
|                                                                             | Antérieure....                                          | Blanche     | 15°,56                                                                 | 129                                                             | 18°,68                                                                 | 152                                                             | 21°,05                                                                 | 181                                                             | 26°,92                                                                 | 250                                                             |

Les nombres insérés dans ce tableau représentent des quantités proportionnelles aux radiations projetées par les deux faces de chaque disque, successivement exposé à des flux calorifiques de différentes qualités. Nous ne savons pas si tous ces flux de chaleur rayonnante, provenant de sources à température plus ou moins élevée, sont réellement doués de la même énergie lorsqu'ils viennent frapper le corps; et l'égalité presque absolue que nous avons établie entre les radiations de la face postérieure du disque noir, ne conduit à aucune conséquence décisive. On peut cependant s'assurer, dans la disposition actuelle de notre appareil, que pour chaque espèce de chaleur la radiation de la face postérieure, comparée à celle de la face antérieure, donne un rapport constant, quelle que soit l'intensité des rayons qui parviennent directement sur le disque. A cet effet, il suffit de placer successivement la source à des distances très différentes, en prenant à chaque fois les valeurs des actions calorifiques émanées des deux surfaces du disque, car on les trouve constamment augmentées ou diminuées dans la même proportion.

Supposons maintenant que l'on change la source rayonnante: si le nouveau flux calorifique subit la même dispersion de l'espèce précédente, il est évident que le disque absorbera et projettera la même proportion de chaleur que tantôt, et donnera par conséquent le même rapport entre les indications de ses deux faces. Mais s'il y a changement de diffusion, il en résultera, de toute nécessité, une altération dans les valeurs relatives des deux radiations, qui devront s'éloigner d'autant plus de l'égalité, que la force diffusive deviendra plus intense. En effet, la matière dont le disque se compose ne permet ni la réflexion spéculaire, ni la transmission immédiate: les actions calorifiques de ses deux faces dérivent donc en totalité de

la chaleur absorbée et de la chaleur diffuse; et, dans cet état de choses la diffusion et l'absorption sont évidemment deux phénomènes complémentaires, c'est-à-dire que si dans un cas particulier la chaleur diffuse est égale à un tiers du rayonnement incident, la chaleur absorbée sera de deux tiers; si par un changement de source, la chaleur diffuse augmente jusqu'à atteindre les trois quarts de la chaleur incidente, la chaleur absorbée baissera aussitôt, et se réduira à un quart; et ainsi de suite. Or la radiation projetée par la surface postérieure du disque est due à la seule chaleur absorbée, tandis que la radiation de la surface antérieure provient de la chaleur absorbée et de la chaleur diffuse; par conséquent plus la diffusion sera énergique, et plus les deux radiations du disque différeront d'intensité. La divergence de leur rapport deviendra donc en même temps l'indication certaine d'un accroissement de dispersion, que les rayons incidents éprouvent à la surface antérieure du disque, et la preuve d'une diminution dans la quantité de chaleur absorbée. Cela posé, voici les données relatives au disque blanc.

|                                                          |                 |                 |                 |                 |
|----------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Radiations de la surface postérieure.....                | 93              | 84              | 69              | 46              |
| Radiations correspondantes de la surface antérieure..... | 129             | 152             | 181             | 250 (*)         |
| Rapports des deux radiations.....                        | $\frac{10}{14}$ | $\frac{10}{18}$ | $\frac{10}{20}$ | $\frac{10}{54}$ |

(\*) En sommant les deux radiations que le disque vibre simultanément par l'une et l'autre surface, on a

$$222, \quad 236, \quad 250, \quad 296.$$

nombre qui augmentent avec la diffusibilité des rayons incidents au lieu d'être égaux, comme on aurait pu le croire d'après ce que nous

Les séries sont disposées dans l'ordre des températures appartenant aux sources d'où dérivent les quatre flux de chaleur qui viennent frapper directement et successivement la face antérieure du disque. Ainsi les radiations secondaires projetées par les deux surfaces du disque blanc sur le thermoscope prennent des valeurs d'autant plus divergentes que la température de la source est plus élevée ; donc la diffusibilité des rayons croît, sur la surface de ce disque, avec la température de la source. Le plus grand écart des deux radiations est produit par le rayonnement de la flamme émergent du verre, et cela se conçoit aisément, puisque le verre agit sur le rayonnement des corps incandescents en interceptant de préférence les éléments

---

avons dit sur la propriété complémentaire des deux seules espèces de chaleur qui forment le rayonnement des surfaces. Voici comme je me rends compte de ce fait. Une partie du flux calorifique qui arrive en rayonnant sur le disque se convertit en chaleur diffuse sur la face antérieure : le reste est absorbé, puis rayonné, d'abord par la surface antérieure, ensuite par la surface postérieure : le rapport de la partie absorbée à la partie diffuse change avec la nature de la source ; mais comme l'accroissement de l'une de ces quantités vient aussitôt compensé par le décroissement de l'autre, les radiations des deux surfaces, qui leur sont proportionnelles, étant ajoutées ensemble, donneraient évidemment un nombre constant si la portion de chaleur absorbée se répandait uniformément sur tous les points du disque, et rayonnait avec la même force par ses deux surfaces. Mais il n'en est point ainsi : le flux calorifique provenant de l'absorption subit une perte sensible en passant, par conductibilité, de la surface antérieure à la surface postérieure, et cette perte varie proportionnellement à la quantité de chaleur absorbée : donc le nombre qui représente la somme des deux radiations du disque aura une valeur d'autant plus petite que l'absorption sera plus grande. C'est en effet ce que l'on observe, car les sommes forment une série croissante avec l'énergie de la diffusion ; ou, ce qui revient au même, la valeur de la somme augmente lorsque l'absorption diminue.



calorifiques analogues aux rayons des sources à basse température.

Mais comparons entre elles les radiations respectives qui émanent des deux surfaces du disque noir soumis aux quatre flux calorifiques ; nous les trouverons toutes dans le même rapport, de dix douzièmes environ ; donc le noir de fumée agit uniformément sur les diverses espèces de chaleur rayonnante, c'est-à-dire qu'il les absorbe, et les diffuse toutes avec la même énergie.

On voit que, même dans le cas du disque noir, une des faces, l'antérieure, rayonne plus que l'autre ; ce phénomène peut provenir de deux causes : la résistance que le disque oppose à la propagation de la chaleur, et la diffusion que le noir de fumée exerce sur les rayons incidents. Mais la première de ces deux causes y joue sans aucun doute le principal rôle, car la différence en question augmente ou diminue avec l'épaisseur du disque ; quant à la diffusion du noir de fumée, nous avons déjà fait observer qu'elle était extrêmement faible dans le cas particulier du rayonnement de la lampe transmis par le verre, et nous venons de démontrer que cette matière noire absorbe et diffuse toute espèce de chaleur avec la même intensité : donc ce qui arrive pour les rayons émergents du verre se reproduira en toute autre circonstance, c'est-à-dire que la diffusion du noir de fumée sera toujours très faible au même degré, de manière qu'une surface bien couverte de cette substance absorbera la presque totalité des rayons qu'elle reçoit ; du moins, la portion extrêmement petite de chaleur qui se dispersera par l'action diffusive du noir de fumée sera indépendante de la qualité des rayons ; en sorte que la portion absorbée et l'échauffement qui en résulte auront toujours des valeurs propor-

tionnelles à l'intensité du flux incident et pourront lui servir exactement de mesure (1).

---

(1) Il en résulte que les deux faces noircies d'une pile thermo-électrique, exposées contemporanément à des quantités égales de chaleur rayonnante, recevront la même impression, quelle que soit la nature des éléments calorifiques dont chaque radiation se compose : la même chose se reproduira à l'égard des réservoirs noircis du thermoscope à air ; car l'expérience a montré que ces deux instruments, réduits aux mêmes dimensions, peuvent se remplacer l'un par l'autre sans troubler les signes apparents de l'équilibre calorifique. (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 450 et suiv.) Ainsi, maintenant, lorsqu'on mettra un thermoscope ou la pile d'un thermo-multiplicateur entre deux rayonnements quelconques, de manière que l'index de l'instrument se tienne immobile, on aura la certitude que les deux quantités de chaleur incidente sont égales.

Quant à la question de la proportionnalité des effets obtenus sur l'un et l'autre de ces appareils, c'est-à-dire la question du rapport existant entre la dilatation de l'air ou du mercure et la force des courants thermo-électriques du bismuth en contact avec l'antimoine, je l'ai étudiée avec M. Biot sur des piles à éléments recourbés en guise de siphon, dont une des branches était environnée de glace fondante, et l'autre plongée dans un vase contenant un thermomètre très sensible et de l'eau que l'on portait successivement à différentes températures. Les forces calorifiques indiquées par le rhéomètre mis en communication avec ces piles se trouvèrent exactement proportionnelles aux différences de température des deux faces, et par conséquent aux degrés que marquait le thermomètre au-dessus de zéro. (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XIV, p. 449 et 450.)

Je prie le lecteur de bien considérer le but et le sens de ces dernières observations. Nous avons cherché, M. Biot et moi, si les rapports d'intensité calorifique donnés par le thermo-multiplicateur étaient, ou non, identiques avec ceux déduits des thermomètres ordinaires, et l'expérience a décidé la question d'une manière affirmative pour toute l'étendue usitée de l'échelle du thermo-multiplicateur, qui comprend tout au plus 5 ou 6° du thermomètre centigrade dans les plus mauvaises constructions ; mais il ne s'ensuit pas que l'accord entre les intensités des courants thermo-électriques et les degrés ordinaires du thermomètre subsiste généralement : au contraire, il est fort probable, à mon avis, que les indications des deux instruments deviennent divergentes pour de plus grands

Cette constance de pouvoir absorbant rend le noir de fumée tout aussi précieux, pour l'étude du calorique rayonnant, que le sel gemme; elle le place même au-dessus, sous le rapport de l'importance scientifique. En effet le sel gemme transmet également les différentes espèces de chaleur; le noir de fumée s'en empare avec avidité et les communique toutes en abondance et en égale propor-

---

excès de température et pour des piles d'une composition différente; et toutefois, lors même que l'on admettrait cette proposition comme bien démontrée, il n'en résulterait aucune induction contraire à l'exactitude des mesures données par le thermo-multiplicateur. En effet nous sommes ici dans un cas tout-à-fait analogue à celui que présente le thermomètre à mercure comparé avec le thermomètre à air et les thermomètres à liquides. On sait que le premier de ces instruments marche parallèlement au second entre la glace fondante et l'eau bouillante; mais leurs indications ne se correspondent plus avec précision au-delà. Les dilatations du mercure sont aussi en désaccord avec celles que donnent les thermomètres d'eau, d'alcool, d'huile... et toutes ces divergences ne nous empêchent nullement de considérer comme exactes les températures indiquées entre 0 et 100° par le thermomètre construit avec le mercure.

Ces remarques me sont suggérées par un article récemment inséré dans la *Bibliothèque universelle de Genève* (août 1840), où, à propos de quelques expériences comparatives faites par M. Draper entre la force des courants thermo-électriques développés par différents métaux et les températures correspondantes, il est dit : « MM. Becquerel et Melloni ont » cru l'un et l'autre pouvoir conclure de leurs expériences, que dans » toute l'étendue de l'échelle thermométrique les quantités d'électricité » développées par des accroissements de chaleur connus, sont propor- » tionnelles à ces derniers. »

Après ce que nous venons de voir, on comprendra aisément que le savant rédacteur du Bulletin scientifique m'attribue à tort une conclusion générale que je ne pouvais ni ne voulais déduire de mes expériences de mesures thermo-électriques, *relatives aux seuls courants d'où proviennent les indications ordinaires du thermo-multiplicateur, courants excités dans les piles bismuth-antimoine par des différences de température qui, je le répète ne dépassent pas 5 ou 6° du thermomètre centigrade pour les constructions les plus négligées de ces instruments.*

tion au corps thermoscopique. Sans la première substance on ne pourrait guère examiner les propriétés de réflexion, de transmission et de réfraction d'un grand nombre de rayons calorifiques; sans la seconde on ne pourrait, ni rendre sensible la présence de certaines radiations, ni évaluer les intensités relatives des diverses sortes de chaleurs rayonnantes; et l'on voit que le manque d'un tel corps nuirait encore plus à nos connaissances thermologiques, que celui du milieu d'égale transmissibilité. S'il y avait besoin d'un exemple, nous le tirerions de nos expériences sur la transmission. Pour comparer entre elles les facultés que possèdent les diverses espèces de chaleurs rayonnantes de passer en proportion différente à travers une lame d'une substance diathermane donnée, on fait arriver successivement ces rayonnements divers sur le corps thermoscopique, et on éloigne plus ou moins la source de chaleur, jusqu'à ce que l'instrument marque toujours le même nombre de degrés; on interpose ensuite la lame et on observe les nouvelles indications qui, étant rapportées à l'indication initiale, donnent les proportions de chaleur transmise. Mais ces calculs seraient-ils permis si la couche de noir de fumée qui recouvre le corps thermoscopique absorbait les rayons transmis en proportion plus ou moins grande que les rayons directs? Non certainement. Ainsi, en supposant tout-à-fait ignorée l'énergie relative avec laquelle le noir de fumée absorbe les diverses radiations calorifiques, on ne pourrait nullement affirmer que la quantité de chaleur rayonnante qui traverse immédiatement un carreau de verre est d'autant plus grande par rapport à la quantité incidente, que la température de la source d'où partent les rayons est moindre. Par la même raison il serait impossible de prouver que le sel

gemme lui-même est bien réellement un milieu d'égalé transmissibilité calorifique, car il pourrait arriver que la transmission du sel diminuât avec la température de la source, et que l'absorption du thermoscope augmentât précisément dans le même rapport, de manière à donner une quantité constante; et nous en serions réduits à douter de l'existence d'un fait de premier ordre, qui a complètement changé nos idées sur la nature des rayonnements calorifiques provenant des sources à basse température (1). Il est donc extrêmement heureux que l'on soit parvenu à démontrer l'absorption invariable du noir de fumée pour toute sorte de chaleurs rayonnantes. Cette donnée imprime le cachet de la certitude à un grand nombre de faits, qui jusqu'ici pouvaient être, à la rigueur, considérés comme de simples probabilités.

La manière d'agir du noir de fumée sur les radiations calorifiques ne présente rien d'extraordinaire, puisqu'elle est tout-à-fait pareille à l'action que la même substance exerce sur les radiations lumineuses; tous les rayons de chaleur sont presque entièrement absorbés par le noir de fumée, ainsi que les rayons lumineux, et la portion très petite qui subit la diffusion est invariable pour les rayons de l'un et de l'autre agent. Mais les choses changent tota-

---

(1) Des incertitudes du même genre existent encore, aujourd'hui, dans les moyens employés pour comparer entre elles les intensités des divers rayons lumineux, ou chimiques, qui entrent dans la composition de la lumière: et, tant que l'on n'aura pas prouvé que l'on possède un instrument dont la marche est proportionnelle à l'énergie du rayonnement lumineux, et indépendante de la couleur; tant que l'on n'aura pas démontré qu'il existe une substance également sensible à toutes les radiations douées de la faculté d'exciter les réactions moléculaires; les positions des *maxima*, de clarté, et de puissance chimique, dans le spectre solaire seront, rigoureusement parlant, tout-à-fait hypothétiques.

lement d'aspect lorsqu'on examine ce qui se passe sur le disque blanc. En effet, nous savons que la blancheur provient d'une aptitude à renvoyer *en proportions sensiblement égales*, tous les rayons colorés qui entrent dans la composition de la lumière ; nous savons en outre que la coloration dérive de l'absorption et de la diffusion inégales, que les rayons de lumière éprouvent à la surface des corps. Or le disque blanc de nos expériences absorbe et disperse *en proportions très différentes* les diverses radiations calorifiques ; donc la surface blanche de ce corps se comporte envers la chaleur rayonnante comme une surface colorée sur la lumière ; et en effet il y a analogie complète entre l'action calorifique du blanc, et l'action d'un corps coloré, en bleu par exemple, sur les radiations lumineuses de diverses couleurs. La surface blanche agit plus ou moins fortement sur la chaleur, comme la surface bleue disperse et absorbe une quantité variable de lumière, et donne une coloration plus ou moins vive et brillante, selon la quantité de rayons bleus qui se trouvent compris dans le flux incident (1).

---

(1) Une lame métallique couverte de vernis, ou d'autre substance diathermane, absorbe plus les rayons des sources à basse température que les rayons des corps incandescents, et agit ainsi en définitive comme le disque blanc. Il ne faudrait pas en conclure toutefois que les causes de ces variations sont identiques, car dans le cas de la lame vernie l'absorption ne change point par une *cause extérieure* qui produirait une dispersion plus ou moins grande à la surface, comme pour le disque blanc ; mais elle varie en vertu d'une *cause intérieure*, d'une véritable force de diathermansie, arrêtant, dans le sein même de la masse qui forme la couche adhérente au métal, une portion plus ou moins grande de chaleur, selon la nature de la radiation incidente.

Et ici je me permettrai de relever en passant une conclusion erronée que l'on a déduite d'une expérience qui présente quelque analogie avec celle que nous venons d'examiner.

On arrive ainsi à la même conclusion où nous sommes

---

Rumford trouva qu'un vase métallique rempli d'eau chaude et recouvert d'une seule main de colle de poisson, se refroidit moins vite que dans le cas où on lui applique plusieurs couches de cette substance : il en tira la conséquence irrécusable que le rayonnement devait partir, non-seulement de la surface, mais encore des points placés au-dessous.

Leslie faisait presque en même temps l'expérience suivante : ayant concentré, au moyen d'un miroir métallique, la chaleur rayonnante d'un vase plein d'eau chaude sur une des boules d'un thermomètre différentiel, et abaissé ainsi de plusieurs degrés l'extrémité de la colonne liquide correspondante, il appliqua une légère main de vernis sur le miroir et nota le mouvement rétrograde du liquide, mouvement qui indiquait une diminution dans la quantité de chaleur réfléchie; une seconde main de vernis lui apprit que la colonne rétrocédait encore et indiquait ainsi une nouvelle diminution dans la force réfléchissante du miroir; il en appliqua une troisième, et observa encore une rétrogradation de l'index. Cependant les effets produits allaient toujours en diminuant d'intensité : après cinq ou six opérations de ce genre, Leslie s'assura que l'application ultérieure du vernis n'avait plus aucune influence. Maintenant quelques auteurs de physique ont cru pouvoir inférer de ces observations, que la réflexion provient en partie, comme l'émission, d'une certaine profondeur au-dessous de la surface des corps. (*Voir Pécelet, Traité élémentaire de Physique, 3<sup>me</sup> édit., tome I, page 359; Despretz, Traité élémentaire de Physique, 4<sup>me</sup> édition, p. 183.*) Mais il est facile de se convaincre que l'expérience de Leslie ne conduit pas, le moins du monde, à des conclusions de ce genre, relativement à l'une ou à l'autre des deux réflexions principales que subissent les rayons calorifiques avant de parvenir sur l'instrument thermoscopique.

En effet, considérons d'abord ce qui se passe lorsque le miroir est recouvert d'une seule couche extrêmement mince de vernis. Les rayons réfléchis à la première surface se réunissent sur la boule du thermomètre différentiel placée au foyer du miroir, et donnent une certaine action : une action beaucoup plus efficace est produite sur la même boule par les rayons qui s'y concentrent après avoir traversé deux fois la couche additionnelle de vernis et subi la réflexion du métal; car les lames extrêmement minces de vernis sont, ainsi que tous les corps analogues, très perméables au calorique rayonnant des sources à basse température. En augmentant l'épaisseur de la couche additionnelle on rend plus difficile le double passage des rayons à travers la substance diathermane, et par conséquent on diminue l'effet provenant de la réflexion métallique. A

parvenus en étudiant la transmission immédiate de la chaleur par les milieux diathermanes, c'est-à-dire que les sources employées dans nos expériences projettent en tout sens des rayonnements où telle espèce de chaleur prédomine sur les autres; de manière que toutes ces radiations ont une véritable diathermansie ou coloration calorifique.

Maintenant il se présente une question fort intéressante. Nous avons dit que les substances blanches sont colorées par rapport à la chaleur rayonnante, parce qu'elles absorbent sans diffusion certaines radiations calorifiques, et en dispersent d'autres à la surface en proportion plus ou moins grande. Or si l'on trouvait des corps qui absorbent toujours la même quantité de chaleur, et qui dispersent par conséquent une proportion

une certaine limite d'épaisseur, l'arrivée de la chaleur rayonnante sur le miroir ne peut plus avoir lieu, et alors il ne reste de sensible au thermoscope que la seule réflexion extérieure, réflexion indépendante de la quantité de vernis ajoutée ultérieurement. Dans tout cela il n'y a, bien certainement, aucune donnée relative à la profondeur des points d'où partent les dernières forces actives de la réflexion.

Je sais fort bien que Laplace a démontré la nécessité de faire intervenir l'action des points placés au-dessous de la surface pour expliquer la loi du sinus relative à l'émission de la chaleur, et l'on a des raisons plausibles pour croire que la réflexion se fait aussi à une certaine profondeur. Mais il ne faut pas pour cela dépasser dans les conclusions la portée des faits observés, ni déduire des lois générales, de l'observation d'un cas tout particulier. L'expérience de Leslie ne prouve rien, je le répète, relativement à la profondeur d'où partent les forces de la réflexion. Quant à l'expérience de Rumford, on ne peut en conclure autre chose sinon que, *dans une plaque échauffée de colle de poisson*, une partie de la radiation calorifique qui émane de ce corps dérive des points placés à une profondeur sensible au-dessous de la surface. Le même effet se produit aussi dans les vernis, et selon toute probabilité chez les substances vitreuses et tous les corps diathermanes en général; mais cela n'empêche pas que



invariable du rayonnement incident, il faudrait, en suivant le parallèle des phénomènes calorifiques avec les phénomènes lumineux, en déduire la conséquence que ces corps sont, relativement à la chaleur, d'une teinte incoloree, plus ou moins blanche, selon le rapport de la quantité absorbée, à la quantité diffusée. Voilà précisément le cas des substances métalliques. En effet nous avons vu que les métaux se maintiennent en toute circonstance dans un rapport constant d'absorption avec le noir de fumée : chaque espèce de chaleur éprouve donc sur la surface dépolie d'un métal donné la même perte. La quantité de chaleur dispersée varie avec la nature du métal; mais des variations analogues s'observent aussi sur les corps doués de différents degrés de blancheur. Ainsi les métaux sont, dans le langage thermologique, des substances non colorées, d'une *blancheur calorifique* plus ou moins prononcée.

Quant à l'intensité relative de cette blancheur, ou force diffusive invariable, elle est toujours plus grande que dans les corps non métalliques, pour l'or, l'argent, l'étain, le platine et le cuivre; mais le plomb et le fer

dans d'autres circonstances ou ne puisse aucunement s'apercevoir de l'influence des épaisseurs, même lorsqu'on parvient à donner aux corps une épaisseur extrêmement petite. C'est ainsi que les feuilles d'or de toute épaisseur, étant appliquées aux parois d'un vase de verre rempli d'eau chaude, produisent exactement la même diminution sur l'énergie de sa radiation; et cependant, parmi ces feuilles, on en trouve qui sont quinze ou vingt fois moins épaisses que la plus mince couche de vernis. La profondeur d'où partent les rayons intérieurs varie donc avec la nature des corps. C'est peut-être là la cause principale des énormes différences que l'on observe dans les pouvoirs émissifs des diverses substances. J'ai commencé à ce sujet des expériences que je ne manquerai pas de soumettre au jugement des physiciens, si je puis parvenir à leur donner un degré convenable de précision.

ont, dans certains cas, un pouvoir diffusif inférieur à celui des substances blanches. C'est ainsi que les rayons de la flamme, transmis par une couche d'eau ou une plaque d'alun, échauffent plus une lame mince de tôle qu'un disque épais de carton blanc doué du même poids; et cela n'a rien de contraire aux analogies que nous venons d'établir, car on trouve souvent des blancs ternes moins éclatants que les couleurs, c'est-à-dire qu'il ne manque pas de substances blanches susceptibles d'absorber plus de lumière que des corps colorés.

Récapitulons. Les métaux, qui sont généralement colorés, se comportent, sous l'action des flux de chaleur, comme le font les corps blancs, à l'égard des rayons lumineux : les matières blanches, au contraire, agissent sur les rayonnements calorifiques, comme les corps colorés sur la lumière. Ces disparités, toutes curieuses qu'elles sont, ne sauraient nous surprendre après les propriétés récemment découvertes de la transmission calorifique, où nous voyons des milieux parfaitement incolores absorber plusieurs espèces de chaleurs rayonnantes, des corps diaphanes intercepter le rayonnement calorifique, et des substances complètement opaques se laisser encore traverser par une certaine quantité de chaleur à l'état rayonnant. Dans tous les cas il est essentiel de remarquer qu'ici, comme dans le cas de la transmission, on n'admet aucun principe hypothétique : on signale seulement les différences qui existent entre la diffusion calorifique et la diffusion lumineuse, et l'on pose des comparaisons entre ces deux ordres de phénomènes.

*Conclusions.*

1°. Les couches superficielles des corps font subir à la chaleur rayonnante une dispersion analogue à la diffusion lumineuse.

2°. On possède des moyens sûrs pour distinguer la diffusion calorifique du rayonnement provenant de la chaleur propre des corps, malgré que l'une et l'autre radiation se compose également de filets élémentaires sphériquement distribués autour de chaque point de la surface rayonnante.

3°. Le noir de fumée produit une diffusion extrêmement petite, et égale pour toute sorte de radiations.

4°. Il en est bien autrement des autres substances, et surtout des corps blancs, qui dispersent fortement les rayons de l'incandescence, et faiblement ceux qui tirent leur origine des sources à basse température.

5°. Ce caractère tout spécial réuni au dépoli de la surface et à la projection égale des rayons dans toutes les directions, suffit pour montrer que l'on ne saurait attribuer les phénomènes de la diffusion calorifique à la simple réflexion qui se fait uniquement sur les corps polis, dans une seule direction pour chaque rayon incident, et avec une intensité constante pour toute sorte de chaleurs.

6°. L'action dispersive des métaux est généralement plus intense que celle des corps blancs : elle en diffère surtout par son invariabilité, et se rapproche sur ce point de la faible diffusion que l'on observe sur le noir de fumée.

7°. De la comparaison entre les phénomènes de la diffusion calorifique et ceux de la diffusion lumineuse, il résulte : 1°, que le noir de fumée est une véritable matière

noire, tant pour la lumière que pour la chaleur rayonnante; 2°, que les corps blancs se comportent à l'égard du calorique rayonnant comme les substances colorées par rapport à la lumière; 3°, que les métaux agissent sur les radiations calorifiques comme le font les corps blancs sur les radiations lumineuses.

8°. La diffusion renvoie une partie des rayons incidents proportionnelle à sa propre énergie, et diminue ainsi l'absorption calorifique de toute la portion de chaleur qui a été diffusée par l'action de la surface. Il en est de même de la réflexion spéculaire où la quantité de chaleur absorbée diminue à mesure que la quantité de chaleur réfléchie augmente. Le pouvoir absorbant est donc en raison inverse des pouvoirs diffusif et réflecteur; et l'on ne saurait tirer aucune induction exacte, relativement à l'absorption, sans prendre en considération l'ensemble des deux quantités de chaleur perdues par la diffusion et la réflexion. Si l'on voulait calculer le degré d'absorption d'un corps d'après une seule de ces quantités, on tomberait souvent dans des erreurs fort graves : une surface métallique polie perd entièrement son pouvoir réflecteur lorsqu'elle est couverte d'une feuille de papier ou enduite de carbonate de plomb; faut-il pour cela en inférer que les couches additionnelles de papier ou de carbonate absorbent toute la chaleur incidente? Non sans doute, car ces substances repoussent énergiquement différentes espèces de rayons calorifiques en vertu de la diffusion, et ne retiennent que les seuls rayons indiffusibles par l'action des matières blanches. Ainsi, la loi connue de réciprocité entre le pouvoir réflecteur et le pouvoir absorbant des corps n'est point exacte. On avait cru démontrer par une expérience analogue l'absorption totale de la chaleur

rayonnante par le noir de fumée. Un miroir sphérique ou parabolique en métal noirci par la flamme d'une bougie, et exposé au rayonnement d'une source calorifique, ne donne aucun signe de chaleur sur la boule focale du thermoscope le plus délicat : on en concluait que le noir de fumée absorbe la totalité de la chaleur incidente : mauvaise argumentation, fondée sur deux fausses hypothèses, la possibilité de la réflexion spéculaire sur une surface complètement dépolie, et la non-existence de la diffusion calorifique.

9°. Les thermoscopes et les thermomètres ayant leurs boules libres, ne peuvent servir à la comparaison des rayonnements calorifiques, parce que certaines espèces de chaleurs passent immédiatement d'un côté à l'autre des réservoirs sans produire aucune impression sur l'air intérieur, ou bien parce que ces mêmes rayons traversent sans la chauffer la paroi antérieure du verre, subissent la réflexion du mercure, et sont repoussés au dehors sans avoir réagi sur le corps thermoscopique. Il faut donc empêcher la transmission libre au moyen de substances athermanes ; mais la plus grande partie de ces substances repoussent plus ou moins, par diffusion, les diverses espèces de chaleur, et l'on ne pourrait les employer à revêtir les boules thermométriques sans retomber dans un inconvénient tout-à-fait analogue à celui que l'on veut éviter : donc l'athermanéité indispensable aux thermomètres, aux thermoscopes, et en général à tous les instruments destinés à l'étude de la chaleur rayonnante, doit nécessairement s'obtenir en appliquant sur la surface antérieure de l'instrument une couche suffisamment épaisse de noir de fumée, substance qui, agissant indistinctement sur les différentes qualités de chaleurs et les

absorbant toutes dans les mêmes proportions, est la seule capable de les communiquer au corps thermoscopique dans les conditions nécessaires pour en avoir une mesure exacte, soit par les dilatations des fluides, soit par les déviations que les courants thermo-électriques impriment à l'aiguille aimantée. Une feuille de métal produirait le même effet; mais elle diminuerait trop considérablement la sensibilité des thermoscopes : par la même raison on ne peut laisser à l'état naturel les faces en métal des piles thermo-électriques, et l'on est obligé de les peindre en noir, afin de communiquer au thermo-multiplicateur cette prodigieuse sensibilité, et cette admirable promptitude d'indications qui rend cet instrument si précieux pour la science de la chaleur rayonnante.

---

*Appendice au Mémoire qui précède. Sur le pouvoir diffusif des substances diathermanes.*

Les substances diathermanes réduites en lames bien polies et soumises à l'action d'une source calorifique, renvoient, en vertu de la réflexion spéculaire, une certaine portion du rayonnement qui parvient sur leurs surfaces, et ne donnent aucun signe appréciable de diffusion : mais lorsqu'on dépolit ces lames avec du sable mouillé ou de l'émeri, la réflexion spéculaire disparaît presque totalement, et se trouve remplacée par une dispersion rayonnante qui a lieu dans toutes les directions, et qui est parfaitement analogue à celle que les disques blancs de nos expériences font subir aux rayons de différentes réfrangibilités. Pour en être convaincu il suffit de répéter sur un carreau de verre, ayant une de ses faces dépolie,

et l'autre couverte de noir de fumée, les observations indiquées ci-dessus; c'est-à-dire qu'il suffit d'exposer successivement le côté dépoli à divers flux de chaleur rayonnante, de recueillir séparément sur un thermoscope les radiations secondaires projetées à chaque fois par les deux surfaces du disque, et d'en calculer le rapport; car on trouve ces deux quantités d'autant plus divergentes, que le flux provient d'une source à température plus élevée: mais avant de recourir à ce genre d'expériences, j'étais parvenu à démontrer le pouvoir diffusif des substances diathermanes par une méthode toute différente, que j'ai décrite dans une lettre à M. Arago, insérée dans le numéro 13 de l'année courante des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. Il ne sera peut-être pas inutile de reprendre ici la question en y ajoutant de nouveaux développements, parce que, outre l'application que l'on peut faire du procédé, on y verra en même temps une solution satisfaisante des doutes élevés par M. Forbes sur la nature de la transmission des plaques enfumées de sel gemme (1), et l'explication des faits qui ont induit le même physicien à établir de si grandes différences entre les indices de polarisation d'un système de piles, agissant successivement sur diverses espèces de chaleurs rayonnantes (2); différences qui ne sont pas réelles mais simplement *apparentes*, car les rayons calorifiques quelconques qui parviennent à traverser, sous une inclinaison donnée, un même nombre de lames polaires, se trouvent tous polarisés au même degré.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 janvier 1840.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1<sup>er</sup> sem. 1838, page 705.

Imaginons deux écrans métalliques égaux, percés à leur centre d'une petite ouverture circulaire. Supposons que ces écrans soient parallèles, à la même hauteur, et disposés verticalement à une distance réciproque de deux ou trois décimètres; en sorte que les centres des deux ouvertures se trouvent sur une seule et même ligne horizontale. Supposons enfin que sur le prolongement de cette ligne, on place, à une certaine distance de ce couple d'écrans, d'un côté la pile du thermo-multiplicateur, de l'autre la flamme d'une lampe à niveau constant dont les rayons soient rendus parallèles par une lentille de verre. On aura un faisceau cylindrique de lumière et de chaleur qui tombera perpendiculairement sur l'écran antérieur, passera en partie par les deux ouvertures, parviendra sur le corps thermoscopique, et fera dévier l'aiguille du rhéomètre mis en communication avec la pile. La source étant à température constante, et l'instrument thermoscopique d'une grande promptitude dans ses indications, l'aiguille s'arrêtera bientôt stablement à une certaine déviation. Si l'on introduit entre les deux écrans une lame polie de verre ou de toute autre substance diathermane, le rayonnement sera en partie intercepté, l'aiguille descendra vers le zéro du cadran, et se fixera à un angle, plus ou moins grand, selon la nature et l'épaisseur de cette lame. Mais en transportant la lame diathermane polie tantôt près de l'écran antérieur, tantôt près de l'écran postérieur, on ne fera pas pour cela sortir l'aiguille de sa nouvelle position d'équilibre; car un des principaux caractères de la transmission des rayons lumineux ou calorifiques qui se propagent immédiatement dans le seul sens de la direction initiale, est de donner toujours le même effet, quelle que soit la distance du mi-



lieu transparent, ou transcalescent, à l'œil, ou au corps thermoscopique.

Que l'on répète maintenant l'expérience sur une lame dépolie ; l'immobilité de l'aiguille aimantée n'a plus lieu, et l'on voit au contraire la déviation augmenter considérablement lorsque la lame se rapproche de l'écran postérieur.

Cette action calorifique croissant à mesure que diminue la distance de la lame dépolie au corps thermoscopique, présente, au premier abord, des caractères tout-à-fait identiques avec l'influence due à la chaleur propre que la lame doit acquérir sous le rayonnement de la source : mais une expérience fort simple nous prouvera que les choses ne se passent pas ainsi. En effet, plaçons la plaque dépolie dans la position où elle exerce la plus grande action, et lorsque l'aiguille du rhéomètre sera bien tranquille, interposons un carreau de verre ordinaire entre l'écran postérieur et le corps thermoscopique ; l'aiguille descendra à peine de quelques degrés. Or on sait que les rayons des sources de chaleur dont la température ne dépasse pas les  $150^{\circ}$  sont complètement absorbés par une très petite épaisseur de verre ; on sait aussi que les rayonnements les plus intenses auxquels nos plaques sont soumises peuvent à peine les chauffer de quelques degrés au-dessus du milieu ambiant : donc la plus grande portion de l'effet observé ne saurait provenir de la chaleur propre de la plaque. Je dis plus : l'action tout entière exercée par la plaque dépolie ne dérive point de cette espèce de chaleur. Pour s'en convaincre, il suffit d'ôter la lame de verre poli de la position où elle se trouve actuellement, et de la placer au-devant de l'écran antérieur. Malgré ce changement, l'aiguille indicatrice de l'instrument ne

bouge pas le moins du monde, et se conserve précisément dans la position où elle était descendue lors de la première interposition du verre : donc la diminution observée tantôt était due en totalité aux pertes occasionnées par la réflexion et l'absorption de la lame de verre ; donc le flux calorifique propagé derrière la plaque dépolie, possède les mêmes propriétés que le rayonnement incident.

Ainsi en traversant la plaque dépolie, le faisceau de chaleur n'a pas changé la nature, mais seulement la disposition de ses éléments, qui ont quitté le parallélisme, et ont pris des directions divergentes. En cherchant le fait optique qui correspond au phénomène que nous venons d'observer, on tombe tout naturellement sur la diffusion, c'est-à-dire sur cette dispersion rayonnante, tout autour de chaque point matériel, que la lumière éprouve à la surface des corps. En effet il y a analogie complète entre les deux actions que la plaque dépolie exerce sur la chaleur et la lumière. Que l'on prenne une lame de verre dépoli, et qu'on l'approche tout près des parois d'une chambre éclairée par la seule lumière d'une lampe : la partie du mur qui reçoit la lumière voilée, transmise par le dépoli du verre, conservera encore une intensité assez vive, et sera douée de la même couleur jaunâtre que possède le rayonnement direct de la lampe ; mais que l'on écarte peu à peu la lame du mur, et l'on verra cette clarté diminuer rapidement.

L'effet observé au travers de la plaque dépolie n'est donc autre chose que l'action de la chaleur diffuse ; et celle-ci se distingue aisément de la chaleur due à la transmission immédiate ordinaire par une diminution d'intensité lorsqu'on éloigne la plaque du thermoscope : diminution qui n'a pas lieu du tout dans le cas

du calorique transmis selon la direction unique de l'incidence.

Cela posé, il est clair que la constance de l'indication thermoscopique, pendant qu'une lame donnée parcourt la distance interposée entre les deux écrans, démontre l'absence de la diffusion calorifique; la variation plus ou moins grande de cette indication devient, au contraire, une preuve de l'intensité, plus ou moins prononcée, du pouvoir diffusif.

Lorsque j'eus découvert l'action si remarquable que les plaques de sel enfumé exercent sur la chaleur rayonnante des différentes sources (1), M. Forbes avança qu'elle était due à une *modification mécanique* de surface dérivant de la superposition, du noir de fumée; et pour appuyer cette proposition il institua quelques expériences avec des lames de sel, qui, étant dépolies, acquièrent, selon lui, les mêmes propriétés de transmission que présente le sel enfumé (2). Je soutenais de mon côté que l'*état mécanique* de la surface n'a aucune influence appréciable sur les phénomènes que je venais d'observer, et que les plaques de sel couvertes de noir de fumée opèrent sur les rayons à l'instar des lames polies. L'expérience du transport à différentes distances du corps thermoscopique était éminemment propre à décider la question. J'interposais, en effet, la plaque de sel enfumé, entre les deux écrans; elle se comporta exactement comme l'aurait fait une lame de verre ordinaire, c'est-à-dire qu'elle produisit le même effet thermoscopique dans toutes les positions. Une plaque de sel dépoli, au contraire, placée dans les

1) *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1831.

2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 JANVIER 1840.

mêmes circonstances, donna des actions tellement variables que les deux extrêmes se trouvèrent avoir le rapport de un à quatre.

Remarquons, en passant, que cette différence d'action calorifique entre les plaques dépolies et les plaques enfumées de sel gemme est parfaitement analogue à la différence des effets optiques fournis par les lames de verre dépoli et celles de verre noirci à la fumée des flammes. Ne se sert-on pas en effet de ces dernières lames pour étudier la forme des corps lumineux par trop éclatants? Une portion de lumière se transmet donc à travers les milieux transparents superficiellement enfumés, en conservant la disposition primitive de ses éléments. Mais lorsqu'on regarde, à travers un verre dépoli, l'image d'un corps en combustion, les relations mutuelles des rayons incidents sont tellement bouleversées, que la vision de l'objet lumineux devient tout-à-fait confuse, et la surface entière de la lame apparaît comme couverte d'une lumière uniforme.

Tout ce que nous avons dit jusqu'à présent se rapporte au flux calorifique de la flamme transmis par le verre. Voyons ce qu'il arrive lorsqu'on opère sur le rayonnement d'une source à basse température.

Ayant ôté la lentille de verre et la lampe, qu'on mette à leurs places respectives une lentille de sel gemme de même distance focale, et une lame métallique maintenue à 400° environ de température par le contact postérieur d'une flamme alcoolique. On obtiendra ainsi, comme dans la disposition précédente, un faisceau de chaleur à rayons parallèles, qui parviendra en partie sur la pile thermoscopique après avoir traversé l'intervalle compris entre les deux écrans; et les lames intermédiaires trans-

portées, comme tantôt, dans les positions extrêmes de cet intervalle, indiqueront encore, par leur action calorifique variable ou constante, si elles sont, ou non, susceptibles de diffuser la chaleur qui vient frapper leur surface. Mais ici on ne pourra plus employer indistinctement toute sorte de matière, car les rayons des sources dénuées de lumière sont presque complètement absorbés par une petite épaisseur de verre, de cristal de roche, et de tout autre corps diathermane, le sel gemme excepté; par conséquent il faut recourir aux plaques de cette dernière substance si nous voulons étudier l'influence que le dépoli exerce sur le rayonnement de notre lame métallique chauffée au-dessous de l'incandescence. Prenons donc une plaque dépolie de sel gemme, et plaçons-la successivement contre l'ouverture de l'un et de l'autre écran. Dans le cas de la lampe et de la lentille de verre, l'indication thermoscopique changeait, par ce transport de la lame, comme 1 à 4; maintenant on observe une variation si légère, qu'elle arrive à peine à la trente-quatrième partie de sa propre valeur. Un fait analogue s'observe aussi sur les lames minces de mica dépoli, qui transmettent une portion notable de la chaleur rayonnée par les corps chauffés à 400°, et ne changent que fort peu les valeurs respectives de cette transmission, étant placées aux extrémités opposées de l'intervalle compris entre les deux écrans, tandis que ces mêmes lames produisent sur le thermoscope des actions extrêmement variables avec la distance, lorsqu'on les expose au flux calorifique de la flamme transmis par le verre. Quant à la plaque de sel enfumé, elle se comporte absolument comme dans le cas du flux précédent, et donne toujours une action sensiblement constante en passant de l'un à l'autre écran.

Tout cela est parfaitement conforme à ce que nous savons sur la nature de la diffusion calorifique, qui est presque insensible, pour un rayonnement quelconque, sur le noir de fumée, qui se développe avec énergie sur les corps blancs exposés aux radiations des foyers de haute température, et qui devient très faible sur ces mêmes corps blancs soumis à l'action des rayonnements projetés par les sources à température peu élevée.

Mais l'action, presque constante pour différentes distances au thermoscope, que donne la plaque de sel dépoli exposée aux rayons parallèles de la source actuelle, ne prouve pas seulement la faiblesse de la diffusion; elle démontre aussi l'existence d'un faisceau calorifique transmis dans le sens de l'incidence : les rayons qui le composent sont-ils semblables en tout point aux rayons émergents des lames à surface polie? Les expériences suivantes vont nous l'apprendre.

M'étant procuré dix lames minces de mica d'une longueur double de celles que j'emploie ordinairement dans les expériences de polarisation calorifique, je les coupai par le milieu, et j'obtins ainsi deux séries égales de dix éléments. Toutes les lames d'une de ces séries furent légèrement rayées sur les deux faces avec la pointe d'un canif, puis divisées en deux paquets, et superposées de manière à former un couple de piles de cinq éléments chaque. Les dix lames à surface brillante furent aussi réunies de la même manière en un couple de piles. Cela fait, on exposa successivement les deux systèmes au flux calorifique du métal chauffé à  $400^{\circ}$ , au rayonnement direct de la lampe Locatelli, et au rayonnement de cette même lampe transmis par une lentille de verre; en plaçant à chaque fois leurs plans de réfraction d'abord parallèles.

puis perpendiculaires, et en les conservant toujours inclinés de  $33^\circ$  sur les rayons incidents. Les résultats des expériences sont consignés dans le tableau suivant, où chacun des nombres que renferment les deux premières colonnes exprime la moyenne de dix observations, dont les plus grands écarts n'arrivaient pas à un tiers de degré.

| SOURCES<br>de<br>CHALEUR.                                | PILES<br>micacées de<br>cinq éléments<br>chaque,<br>inclinées de $33^\circ$<br>sur le<br>rayonnement<br>calorifique. | TRANSMISSION<br>LORSQU' LES PLANS DE RÉFRACTION<br>SONT |                 | QUANTITÉ<br>de chaleur dis-<br>parue dans<br>l'acte du croise-<br>ment des plans<br>de réfraction<br>rapportée à 100<br>rayons transmis<br>dans le cas des<br>plans parallèles. |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                          |                                                                                                                      | parallèles.                                             | perpendiculaire |                                                                                                                                                                                 |
| Métal chauffé<br>à $400^\circ$ .....                     | Rayées.                                                                                                              | $9^\circ, 15$                                           | $5^\circ, 76$   | 37                                                                                                                                                                              |
|                                                          | Polies.                                                                                                              | $9^\circ, 20$                                           | $4^\circ, 59$   | 50                                                                                                                                                                              |
| Lampe de Lo-<br>catelli....                              | Rayées.                                                                                                              | $9^\circ, 12$                                           | $4^\circ, 95$   | 46                                                                                                                                                                              |
|                                                          | Polies.                                                                                                              | $9^\circ, 10$                                           | $4^\circ, 55$   | 50                                                                                                                                                                              |
| Rayons de la<br>lampe trans-<br>mis par le<br>verre..... | Rayées.                                                                                                              | $9^\circ, 06$                                           | $4^\circ, 62$   | 49                                                                                                                                                                              |
|                                                          | Polies.                                                                                                              | $9^\circ 19$ (*)                                        | $4^\circ, 58$   | 50                                                                                                                                                                              |

(\*) Voici comment on s'y est pris pour arriver à l'égalité presque absolue des nombres contenus dans cette colonne. Après avoir observé la plus grande action que l'on pouvait obtenir au travers des piles rayées dans le cas du flux émergent le moins intense qui est le dernier), en le concentrant autant que possible sur le corps thermoscopique avec un collecteur ou lentille de sel gemme, on a substitué les piles polies aux piles rayées; et l'on a varié la distance du collecteur jusqu'à ce que l'on ait obtenu la même déviation. L'opération a été recommencée pour les piles rayées elles-mêmes, lorsqu'on a changé de source, et pour les nouveaux cas de substitution du second système de piles.

Les nombres de la dernière colonne représentent les *indices de polarisation*, et l'on voit que ces nombres sont

constants, comme dans le cas de la lumière, pour les lames polies, et variables pour les lames qui ont été partiellement dépolies. Les indices des deux couples de piles deviennent sensiblement égaux pour les derniers rayons, qui sont précisément les plus diffusibles; mais remarquons que ces rayons, après avoir subi l'action diffusive des points dépolis, se dispersent rapidement à une petite distance de l'émergence sans atteindre l'instrument destiné à les recueillir; les flux rayonnés par les sources de basse température, n'éprouvent au contraire qu'une faible diffusion à la surface des lames rayées, et, continuant à se propager au-delà, parviennent sur le corps thermoscopique; de manière que dans le premier cas le thermoscope est influencé par la seule chaleur qui a traversé les points polis des lames, et dans le second cas il reçoit cette portion de chaleur plus le flux calorifique transmis par les points dépolis. Les mesures des indices prouvent donc que les portions dépolies de la surface des lames soumises à l'expérience sont plus indifférentes que les portions polies à la position respective des plans de réfraction des deux piles: en d'autres termes, ces mesures démontrent que *les rayons transmis par les portions dépolies de la surface sont moins polarisés que les rayons qui traversent les portions polies*, résultat qui ne saurait nous surprendre, car il est bien connu que la polarisation par réfraction s'effectue en vertu des forces réfringentes combinées avec les forces de la réflexion spéculaire.

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour décider la question débattue entre M. Forbes et moi, sur la polarisabilité des flux calorifiques émanés de différentes sources de chaleur. Les nombreuses mesures que j'ai dû prendre lors de mon travail sur la polarisation ca-



lorifique, m'avaient intimement convaincu que tous les rayons de chaleur qui parviennent à traverser, sous une inclinaison constante, un même système de lames parallèles sont polarisés en proportions sensiblement égales. Lorsque M. Forbes assigna à chaque rayon un indice spécial de polarisation, de manière que les différences de l'un à l'autre indice s'élevaient à plusieurs fois leur propre valeur, je pensai donc, tout naturellement, qu'il s'était glissé quelque inexactitude dans la disposition de ses appareils de polarisation, aussi m'empressai-je de lui signaler deux causes perturbatrices qui tendent à altérer l'égalité des indices, à savoir, la différence d'obliquité des rayonnements sur les lames, et la différence d'échauffement des piles soumises à des espèces plus ou moins absorbables de chaleur (1). M. Forbes reprit ses expériences en se mettant à l'abri de ces deux sources d'erreur, et parvint à des résultats quelque peu différents des premiers; mais il trouva toujours une forte divergence dans les quantités de chaleur polarisées par ses piles sous la même incidence. Voici comment il s'exprime lui-même à ce sujet en annonçant à l'Académie des Sciences de Paris, les résultats de la troisième et dernière série de ses recherches sur la polarisation calorifique. « Le seul point important sur lequel nous continuons à différer, M. Melloni et moi, est relatif à l'inégale polarisabilité de la chaleur provenant de différentes sources, lui ne trouvant point de différence à cet égard, et moi affirmant que la chaleur provenant d'une source dont la température est peu élevée, est moins polarisée que celle qui est accompagnée de lumière: cette proposition est exacte, je la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 3 et suivantes.  
*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXV. (Décembre 1840.)

» maintiens (1). » La confiance de M. Forbes dans la justesse de sa déduction paraît inébranlable; cependant après les faits que nous venons de rapporter, je ne crois pas qu'elle puisse désormais se soutenir. En effet, dans la construction de mes appareils de polarisation j'ai toujours employé des feuilles de mica choisies avec le plus grand soin, ayant toutes leurs parties bien lisses, polies et miroitantes; les polariseurs de M. Forbes se forment, au contraire, en jetant une lame de mica au milieu des charbons ardents. Les feuillettes irréguliers qui se développent, intérieurement et extérieurement, par l'action du feu, ne peuvent plus avoir alors toutes leurs parties propres et luisantes comme les lames minces détachées mécaniquement; mais ils doivent être, selon toute probabilité, hâlés, écaillés, striés sur quelques-uns de leurs points, c'est-à-dire que certaines parties de ces lamelles polarisantes doivent se trouver dans les circonstances favorables à la diffusion. Or les piles douées d'un pouvoir diffusif sensible donnent un *indice apparent* de polarisation variable avec la qualité des rayons calorifiques; et cette variation se fait de manière que les rayons des sources à basse température paraissent moins polarisés que les rayons des sources à température élevée : les différences observées par M. Forbes ne proviennent donc pas d'un changement réel dans la proportion de chaleur polarisée en vertu des lames réfringentes, mais elles sont dues à *la structure défectueuse de ses appareils de polarisation*.

Je ne dois point terminer cet écrit sans citer une autre opinion de M. Forbes qui ne me semble pas, non plus,

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1<sup>er</sup> semestre 1838, page 705.

résulter des faits observés. L'action que les surfaces dépolies des milieux diathermanes exercent sur la chaleur rayonnante dérive, comme nous venons de le voir, d'un pouvoir diffusif variable avec la nature du flux calorifique. M. Forbes aperçoit dans ces phénomènes une espèce d'interférence analogue à celle que les surfaces irisées produisent sur la lumière; en sorte que les différences entre les quantités de chaleur transmise au thermoscope sous l'action de deux rayonnements divers doués de la même intensité, seraient dues à une *action étouffante* de la surface dépolie qui s'exercerait plus ou moins énergiquement, selon la qualité des rayons (1). En conséquence de cette manière de voir il a institué plusieurs séries d'expériences sur des plaques rayées, des réseaux et des poudres de différents corps comprises entre deux lames de sel gemme (2). Il suffit de jeter un coup d'œil sur ces résultats, pour s'apercevoir que l'action différentielle du thermoscope devient d'autant plus prononcée, que les raies sont plus rapprochées et les poudres plus blanches. Quant aux réseaux et aux poudres métalliques, on les voit agir constamment de la même manière sur toute sorte de chaleurs; cela démontre assez nettement, à mon avis, que la théorie de M. Forbes ne peut être admise.

Il est presque superflu de remarquer que l'action plus ou moins variable des corps non métalliques rayés ou réduits en poudre, et l'action constante des fils et des poudres métalliques, s'expliquent parfaitement par les lois

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1840, 1<sup>er</sup> numéro du 1<sup>er</sup> semestre.

(2) Voir le même numéro des *Comptes rendus* et les *Transactions philosophiques d'Édimbourg*, année 1840.

du pouvoir diffusif que nous venons d'étudier dans cet appendice, et dans le Mémoire qui le précède.



*Du sulfate anhydre d'ammoniaque;*

PAR M. HENRI ROSE.

Traduit par M. MELSENS.



J'ai parfois obtenu des cristaux assez considérables dans le liquide qui contient le sulfate anhydre d'ammoniaque débarrassé de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte; je croyais que ces cristaux étaient le sulfate anhydre. N'en ayant obtenu qu'en petite quantité, je ne les avais pas soumis à l'analyse, pour laquelle je prenais toujours la masse cristalline confuse qu'on obtient en même temps qu'eux, en évaporant le liquide sur l'acide sulfurique. J'avais annoncé que ces cristaux, au lieu de contenir 70,03 pour 100 d'acide sulfurique, comme le sulfate anhydre d'ammoniaque, n'en contiennent que 67,47 pour 100.

Depuis ce temps je me suis procuré une plus grande quantité de ces cristaux, en débarrassant, comme je l'ai dit plus haut, le sulfate anhydre d'ammoniaque de son excès d'acide sulfurique. En même temps j'ai étudié avec plus d'attention l'action de l'eau sur du sulfate anhydre d'ammoniaque, que j'avais préparé avec beaucoup de soin et

qui était parfaitement neutre. Je me suis assuré que la combinaison acide dissoute et débarrassée de son excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte, se comporte après la neutralisation absolument comme la dissolution du corps neutre, préparé directement par l'acide sulfurique anhydre et l'ammoniac sec.

Je m'assurai que ces deux dissolutions contenaient deux sels qui avaient une composition et des réactions distinctes; les petites quantités sur lesquelles j'avais opéré auparavant m'avaient empêché de mettre ce fait en évidence.

J'ai observé quelques nouveaux faits dans les propriétés et la composition du sulfate anhydre d'ammoniaque; ils compléteront l'étude que j'ai faite de ce corps.

Je donne le nom de *sulfate-ammon* au sulfate anhydre d'ammoniaque; les raisons qui m'ont fait adopter ce nom ont été discutées il y a quelque temps. Je donne provisoirement le nom de *parasulfate-ammon* et de *sel déliquescents* aux deux corps qu'on peut retirer de la dissolution aqueuse du sulfate anhydre d'ammoniaque, me réservant de changer ces dénominations quand les considérations ingénieuses de M. R. Kane sur la nature de l'ammoniaque, qu'il regarde comme un amidure d'hydrogène, seront plus généralement admises. D'après cette hypothèse on explique d'une manière plus satisfaisante que par toute autre les réactions du sulfate anhydre d'ammoniaque; mais les nombreux composés formés par les acides oxigénés, l'eau et l'ammoniaque s'expliquent mieux dans l'hypothèse de M. Berzélius (1), qui admet

(1) On a déjà protesté dans ce Recueil contre l'habitude prise par les chimistes allemands d'attribuer à M. Berzélius, la belle théorie de l'ammonium imaginée par M. Ampère. (R.)

que ces composés contiennent de l'oxide d'ammonium; d'autant plus que par là ces sels présentent, eu égard à leur composition, une analogie complète avec les sels d'autres bases.

I. *Sulfate anhydre et neutre d'ammoniaque. Sulfate-ammon.*

J'ai décrit dans un Mémoire précédent la plupart des propriétés de cette combinaison, la manière dont elle se comporte avec les sels de baryte, de plomb, de strontiane, de chaux et le chlorure de platine. Les autres réactifs qui démontrent la présence de l'ammoniaque dans le sulfate d'ammoniaque ne le font que d'une manière incomplète dans la dissolution de sulfate-ammon. Pour rendre ces réactions évidentes, on a dissous séparément des poids égaux de sulfate d'ammoniaque et de sulfate-ammon dans neuf fois leur poids d'eau, les deux dissolutions ont été éprouvées par les mêmes réactifs. Le sulfate-ammon exige neuf fois son poids d'eau pour se dissoudre.

Une dissolution de sulfate d'alumine produit en peu de temps dans le sulfate d'ammoniaque des cristaux d'alun; la dissolution du sulfate-ammon n'en produit qu'après un temps beaucoup plus long, et toujours en quantité infiniment moindre.

Une dissolution concentrée d'acide tartrique qui produit bientôt un précipité cristallin abondant dans le sulfate d'ammoniaque, n'a produit qu'un précipité beaucoup moins considérable et après un bien plus long laps de temps dans la dissolution de sulfate-ammon. Une dissolution concentrée d'acide racémique, qui est un agent plus sensible pour l'ammoniaque que l'acide tartrique, s'est

comportée de la même manière que ce dernier. Le précipité qu'il produit dans le sulfate d'ammoniaque est beaucoup plus abondant que celui du sulfate-ammon.

Une dissolution d'acide carbazotique se comporte de la même manière. Elle produit à l'instant un précipité riche dans le sulfate d'ammoniaque, tandis que dans le sulfate-ammon le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps et n'est guère aussi riche.

On voit que les réactifs qui précipitent l'ammoniaque du sulfate d'ammoniaque, ne le font que d'une manière incomplète et après un temps plus long quand la dissolution est formée de sulfate-ammon.

Le sulfate-ammon s'obtient sous la forme d'une poudre non cristalline; ses grains vus au microscope n'ont pas d'apparence cristalline, mais on s'aperçoit que la substance est unique.

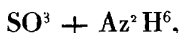
Le sulfate-ammon, comme toutes les autres poudres, attire l'humidité de l'air; on peut, quand cela a lieu, le dessécher au bain-marie, sans que pour cela ses propriétés changent, et le sel sec, exposé à l'air humide, attire de nouveau la quantité d'eau que le bain-marie lui avait fait perdre.

J'ai déjà publié l'analyse du sulfate-ammon, mais j'ai cru devoir la répéter après en avoir préparé une quantité un peu considérable. J'ai déjà fait remarquer qu'il est extrêmement difficile de se procurer une quantité un peu considérable de sulfate-ammon parfaitement pur. Dans son plus grand état de pureté il doit foncer très légèrement le papier de tournesol bleu et non pas le faire virer vers le rouge; la raison de cette action doit être attribuée, à ce que, pour le conserver, on est obligé de l'enfermer dans des flacons remplis de gaz ammoniac. En desséchant

le papier de tournesol qu'on a plongé dans une dissolution de sulfate-ammon, il rougit; mais ce corps partage cette propriété avec le sulfate d'ammoniaque et presque tous les sels solubles d'ammoniaque.

1,399 grammes de sulfate-ammon décomposés par une dissolution de chlorure de barium ont donné 2,851 de sulfate de baryte; on avait évaporé à sec le mélange des deux sels, puis la température avait été portée jusqu'au rouge : le résidu avait été traité par l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. On doit absolument opérer de la sorte pour convertir tout le soufre en sulfate de baryte; le sulfate obtenu de cette manière est très difficile à recueillir et passe très facilement au travers des filtres, ce qui exige qu'on filtre souvent les premières eaux qui passent laiteuses.

La quantité de sulfate de baryte obtenue correspond à 70,04 pour cent d'acide sulfurique dans le sulfate-ammon; en calculant sa composition d'après la formule



on aurait 70,03 d'acide sulfurique pour cent.

Je donnerai plus loin les résultats d'autres analyses qui ne laissent aucun doute sur la composition de ce corps.

## II. *Parasulfate-ammon.*

Je donne le nom de parasulfate-ammon au sel remarquable qui cristallise en grands cristaux déterminés dans la dissolution concentrée de sulfate-ammon, et aussi dans la dissolution de sulfate-ammon faite avec l'acide sulfurique anhydre préparée comme je l'ai dit plus haut. Mon frère a décrit ces cristaux dans les *Annalen der Physik und Chemie*, t. XLVII, p. 476.



On obtient ces cristaux en évaporant la dissolution. Mais comme le sulfate-ammon prend par une exposition prolongée à la chaleur une réaction acide comme le sulfate d'ammoniaque, et qu'une portion de l'acide sulfurique est mise à nu, il vaut infiniment mieux concentrer la dissolution de sulfate-ammon dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il faut que l'évaporation marche très lentement pour obtenir une belle cristallisation.

En concentrant les eaux-mères, on obtient un autre sel qui a bien des propriétés différentes, mais qu'il est très difficile de séparer des premiers; principalement, quand on n'opère que sur des quantités peu considérables de sulfate-ammon. Ce dernier sel attire l'humidité de l'air, ce qui n'arrive pas pour le parasulfate-ammon, quand ses cristaux sont secs. Je parlerai de ce sel déliquescent dans le chapitre suivant.

Le parasulfate-ammon est un peu plus soluble que le sulfate-ammon. Sa dissolution est neutre au papier de tournesol, même quand on l'a conservée pendant longtemps, mais dans des circonstances telles qu'elle ne puisse rien perdre; si l'on humecte le sel, il acquiert après peu de temps la propriété de rougir le papier de tournesol. La dissolution du sel préalablement humecté, et devenu acide, ne se comporte pas de la même manière à l'égard des réactifs que la dissolution du sel non humecté.

La réaction acide que le sel acquiert quand on l'humecte provient bien de ce que l'eau déplace un peu d'ammoniaque; mais il paraît que l'acide carbonique de l'air peut intervenir en quelque sorte, car en évaporant une dissolution de parasulfate-ammon à froid au-dessus de l'acide sulfurique en présence d'air, les eaux-mères ont souvent une réaction légèrement acide, tandis que dans des cir-

constances semblables, mais dans le vide, cet effet n'a pas lieu.

On doit séparer les cristaux des eaux-mères en les desséchant sur du papier joseph.

Ce qui distingue principalement le parasulfate-ammon du sulfate-ammon, c'est que le premier ne trouble ni les sels de baryte, ni les sels de plomb, même après un long laps de temps, quand on a dissous des cristaux qui n'ont pas été humectés. Cette propriété se trouve pourtant parfois masquée quand les cristaux sont souillés par les eaux-mères ou qu'ils ont été exposés humides à l'air; dans ce cas leur dissolution rougit le papier de tournesol, et alors les sels de baryte et de plomb produisent immédiatement un précipité.

En ajoutant du chlorure de barium et de l'acide chlorhydrique à une dissolution de parasulfate-ammon, les liquides mélangés restent parfaitement clairs pendant bien longtemps; après douze heures cependant il se forme du sulfate de baryte, ce qui n'a jamais lieu quand on n'a pas ajouté d'acide.

Le parasulfate-ammon se rapproche, par sa propriété de ne pas précipiter à froid les sels de baryte de la combinaison que M. Regnault a obtenue en saturant le corps  $\text{SCl}^6 + 2\text{SO}^3(\text{SO}^2 \text{Cl}^2)$  (\*) par de l'ammoniac sec, et il regarde ce corps comme un mélange de sel ammoniac avec un sulfamide ( $\text{SO}^2 \text{Az}^2 \text{H}^4$ ). La dissolution de ce composé ne trouble pas, selon M. Regnault, les sels de baryte. Il lui a été impossible de séparer par la cristallisation ce sulfamide du sel ammoniac.

En outre, M. Regnault ajoute que la combinaison qu'il

---

(\*) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIX, page 170.

a obtenue attire promptement l'humidité de l'air, et ceci n'arrive ni avec le parasulfate-ammon, ni avec le sulfate-ammon.

L'analyse prouve aussi qu'on ne peut le regarder comme un sulfamide anhydre.

1,014 grammes ont été bouillis et décomposés par du chlorure de barium. Par l'ébullition, il se forma, après quelque temps, un précipité de sulfate de baryte, mais moins vite et en moindre quantité qu'avec la dissolution de sulfate-ammon. Le tout, évaporé à sec et chauffé au rouge, a laissé un résidu de 2,065 grammes de sulfate de baryte; ce qui correspond à 70,00 pour cent d'acide sulfurique.

Les résultats de cette analyse démontrent que les cristaux ont la même composition en centièmes que le sulfate-ammon. En supposant qu'on obtienne tout le soufre à l'état d'acide sulfurique dans un sulfamide anhydre  $\text{SO}^2 \text{Az}^2 \text{H}^4$ , on devrait en obtenir 83,08.

1,001 grammes de parasulfate-ammon d'une autre préparation, et traités de la même manière que dans l'analyse précédente, ont donné 2,047 grammes de sulfate de baryte, et 70,29 pour cent d'acide sulfurique.

Si on voulait regarder mes cristaux comme un sulfamide, à cause de leur analogie avec le composé de M. Regnault, on devrait les considérer comme un sulfamide hydraté,  $\text{SO}^2 \text{Az}^2 \text{H}^4 + \text{H}^2 \text{O}$ .

Mais comme l'existence d'un sulfamide hydraté n'est pas démontrée, et que, sous plusieurs rapports, il paraît peu probable qu'un pareil corps existe, j'ai donné aux cristaux le nom de parasulfate-ammon ou parasulfatammon, à cause de leur analogie avec le sulfate-ammon dans leur composition en centièmes.

Les réactifs décèlent encore bien moins la présence de l'ammoniaque dans le parasulfate-ammon que dans le sulfate-ammon. En ajoutant à une dissolution de parasulfate-ammon (une partie de sel et neuf d'eau) une dissolution concentrée d'acide tartrique, il ne se dépose pas de tartrate acide d'ammoniaque, même après plusieurs jours; le sulfate-ammon laisse déposer ce sel, quoiqu'en petites quantités.

Une dissolution d'acide racémique forme un léger dépôt après quelque temps, mais il est bien moins considérable qu'avec le sulfate-ammon placé dans les mêmes circonstances. Les dissolutions de chlorure de platine, d'acide carbazotique et de sulfate d'alumine se comportent avec le parasulfate-ammon comme avec le sulfate-ammon.

Les sels de strontiane et de chaux ne décèlent pas l'acide sulfurique.

J'ai longtemps hésité avant de prononcer que le parasulfate-ammon était l'isomère du sulfate-ammon, et non une forme particulière dans la cristallisation de ce dernier. Tout le monde sait quelle difficulté on éprouve à obtenir l'acide sulfurique parfaitement anhydre. S'il contient une trace d'hydrate d'acide sulfurique, il se forme, quand on sature par le gaz ammoniac sec, une trace correspondante de sulfate d'ammoniaque; et comme les sels de baryte offrent un réactif si sensible pour décèler l'acide sulfurique, il se pourrait que la dissolution de sulfate-ammon ne soit troublée par les sels de baryte que parce qu'elle est souillée d'un peu de sulfate.

La dissolution de parasulfate-ammon se comporte avec les réactifs d'une manière un peu différente du sulfate-ammon, et il est en outre un peu moins soluble que lui;

il s'acidifie un peu plus facilement quand on l'humecte, puis qu'on l'expose à l'air. Toutes ces différences sont pourtant peu importantes pour admettre que le parasulfate-ammon est l'isomère du sulfate-ammon.

Les faits suivants m'ont principalement porté à admettre cette isomérisie. Si l'on ajoute du chlorure neutre de barium à une dissolution de sulfate-ammon à froid, il se forme au bout d'une demi-heure ou d'une heure un précipité de sulfate de baryte. On le sépare au moyen du filtre; le liquide, parfaitement clair, se trouble de nouveau à froid et spontanément au bout de quelques heures; en le filtrant une seconde fois il se trouble encore. Ceci n'a pas lieu quand on emploie une dissolution de parasulfate-ammon; elle reste parfaitement limpide, même pendant plusieurs mois, si le chlorure de barium ajouté est neutre. J'ai employé, pour faire cette expérience, des poids égaux des deux substances isomères et d'eau, et je les ai mêlés avec des quantités égales de chlorure de barium.

Je regarde cette expérience comme décisive; mais celles qui suivent sont aussi en faveur de mon opinion.

1,516 grammes de sulfate-ammon parfaitement pur pesaient 1,484 après la dessiccation au bain-marie. On a dissous ce sel à froid, et on l'a traité à froid par une dissolution neutre de chlorure de barium. Après une heure, on a séparé par le filtre le sulfate de baryte déposé; le filtre a été lavé d'abord par de l'eau froide, ensuite par de l'eau chaude. Le sulfate de baryte recueilli pesait 0,784 gr., correspondant à 18,16 pour cent d'acide sulfurique dans le sel. Le liquide filtré, traité par de l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et chauffé jusqu'au rouge, a donné 2,209 grammes de sulfate de baryte, ce qui correspond

à 51,16 pour le résidu. La totalité de l'acide sulfurique s'élève donc à 69,32 pour cent, quantité qui se rapproche beaucoup de celle que donne le calcul pour le sulfate-ammon.

Si la quantité d'acide sulfurique de 18,16 pour cent provenait d'un mélange de sulfate d'ammoniaque dans le sel, il en contiendrait 30,01 pour cent. La quantité de 51,16 pour cent d'acide sulfurique, trouvée dans le liquide filtré, correspond à 73,05 de sulfate-ammon; il y aurait donc un excès de 3,06 pour cent, ce qui est impossible d'après l'analyse.

Deux autres expériences, faites sur le sulfate-ammon qui a servi dans l'analyse précédente, sont encore plus concluantes pour prouver qu'il n'est pas identique avec le parasulfate-ammon.

1,665 grammes non desséchés au bain-marie, et représentant par conséquent 1,630 de sulfate-ammon sec, dissous à froid, ont donné à froid 1,063 de sulfate de baryte, qu'on a recueilli une demi-heure après sa formation. Cette quantité correspond à 22,41 pour cent d'acide sulfurique. 1,351 grammes du même sel correspondant à 1,323 de sel sec ont donné 0,904 gramme de sulfate de baryte, qu'on a recueilli une heure après sa formation, et qui correspond à 23,49 d'acide sulfurique pour cent. Dans aucun de ces cas on n'a déterminé la quantité de sulfate de baryte formée par la concentration.

On voit, par ces exemples, comme la quantité d'acide sulfurique fournie à froid par le sulfate-ammon est variable. Les trois portions employées provenaient de la même préparation, et avaient été pesées en même temps. La quantité de sulfate de baryte obtenue dépend évidemment non-seulement du temps employé pour la forma-

tion, mais encore de la concentration des liqueurs employées.

Si l'on voulait admettre que l'acide sulfurique obtenu à froid dans ces dernières analyses provenait de sulfate d'ammoniaque mêlé au sulfate-ammon, on tomberait dans des contradictions qui sont encore plus fortes que celles données par la première; car 22,41 d'acide sulfurique correspondent à 37,03 de sulfate d'ammoniaque, et en admettant que le traitement du liquide filtré aurait donné 70,03 pour cent, c'est-à-dire ce que le sulfate-ammon contient, on aurait encore obtenu 47,62 pour cent d'acide sulfurique, qui correspondent à 68,00 pour cent de sulfate-ammon. En additionnant ces quantités, on trouve que la somme de sulfate d'ammoniaque et de sulfate-ammon s'élève à 105,03 pour cent.

Dans la dernière analyse on a obtenu 23,49 pour cent d'acide sulfurique, ce qui correspond à 38,81 de sulfate d'ammoniaque; le liquide filtré aurait nécessairement fourni 46,54 d'acide sulfurique correspondant à 66,46 de sulfate-ammon: l'analyse aurait donc donné un excès de 5,27 pour cent.

### III. *Sel déliquescant.*

On obtient ce sel, comme je l'ai déjà fait remarquer, en évaporant à sec dans le vide sur l'acide sulfurique les eaux-mères dont on a retiré du parasulfate-ammon; il forme des cristaux non distincts, ou seulement une croûte mamelonnée cristalline, qui devient humide à l'air, et se liquéfie ensuite.

Il est très difficile d'obtenir ce sel parfaitement débarrassé de parasulfate-ammon. Il est bien plus soluble que celui-ci, qui pourtant l'est assez pour rendre la sépara-

tion impossible, en opérant sur de petites quantités. En opérant sur des masses un peu considérables, je m'arrangeais de manière à laisser liquéfier une partie du sel évaporé à sec dans le vide sur de l'acide sulfurique; j'y ajoutais même parfois un peu d'eau, je la laissais en contact pendant longtemps; le liquide, décanté et remplacé dans le vide, me donnait un sel que je soumettais à l'examen.

Quand on laisse évaporer sur de l'acide sulfurique et non dans le vide la dissolution qui contient du parasulfate-ammon, les cristaux de ce sel exposés à l'air humide acquièrent, comme je l'ai déjà dit, une réaction acide; dans ce cas la dissolution du sel déliquescence a la même réaction. On doit alors, après avoir évaporé le sel à sec, enlever, autant que faire se peut, les cristaux de parasulfate-ammon, dissoudre le sel déliquescence dans l'eau, le débarrasser de son excès d'acide par du carbonate de baryte, et concentrer la dissolution dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique.

Le sel cristallise d'une manière si peu distincte, qu'il est impossible de déterminer sa forme. Il ne forme ordinairement que des croûtes, et quand on y remarque des cristaux ayant des surfaces luisantes, ils sont ordinairement composés de parasulfate-ammon.

La dissolution de ce sel trouble instantanément les sels de baryte; mais, comme pour le sulfate-ammon, il s'en faut de beaucoup que tout l'acide sulfurique contenu dans le sel soit précipité à l'état de sulfate de baryte. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette dissolution, le précipité est plus abondant.

Une dissolution de chlorure de strontium ne produit pas immédiatement un précipité si elle n'est pas concentrée; quand elle l'est, le précipité se forme à l'instant. La



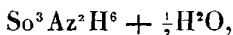
dissolution de ce sel diffère en ce point de celle du sulfate ammon. En prenant des quantités égales des deux sels, et en les dissolvant dans des quantités égales d'eau, ces dissolutions ne précipitent pas une dissolution étendue d'un sel de strontiane; au bout de quelque temps, il se forme pourtant un précipité dans le sel déliquescent, si le réactif n'est pas trop étendu, tandis que la dissolution de sulfate ammonique reste limpide.

Une dissolution d'acétate de plomb trouble la dissolution du sel déliquescent comme le sulfate-ammon. Le chlorure de calcium se comporte de la même manière avec les deux dissolutions; il ne les trouble pas.

Il est difficile d'empêcher le sel d'avoir une réaction légèrement acide au papier de tournesol; mais quand il a été préparé convenablement, elle est insignifiante.

L'analyse suivante a été faite sur un sel cristallisé dans le vide et desséché au bain-marie.

1,597 grammes, dissous dans l'eau, ont donné à froid, après vingt-quatre heures de mélange avec du chlorure de barium, 0,326 de sulfate de baryte. Le liquide filtré, décomposé par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et chauffé au rouge, a donné 2,654 grammes de sulfate de baryte. La quantité de sulfate de baryte obtenue à froid ne représentait pas le huitième de la quantité obtenue par le traitement à chaud; ces deux quantités réunies donnent un total de 64,14 pour cent d'acide sulfurique; ce résultat correspond assez bien à une combinaison dans laquelle le sulfate anhydre d'ammoniaque serait combiné à un demi-atome d'eau. En calculant d'après la formule



on trouve en centièmes :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Acide sulfurique . . . . . | 64,93  |
| Ammoniac . . . . .         | 27,79  |
| Eau . . . . .              | 7,28   |
|                            | <hr/>  |
|                            | 100,00 |

En répétant les recherches sur un autre sel préparé au moyen de sulfate ammonique pur, j'ai obtenu à froid de 1,385 traité par l'acide chlorhydrique et le chlorure de barium, 1,469 de sulfate de baryte; le liquide filtré, évaporé et chauffé au rouge, n'en a encore donné que 1,172. On voit qu'en traitant à froid par l'acide chlorhydrique et le chlorure de barium, on obtient une plus forte quantité de baryte que quand on emploie le chlorure neutre. Ces deux quantités réunies donnent une teneur de 65,54 d'acide sulfurique pour cent; le léger excès d'acide sulfurique trouvé dans cette analyse provient de ce que le sel contenait un peu de parasulfate ammonique; il avait été préparé au moyen d'une quantité peu considérable de sulfate ammonique.

Quand naguère je préparai, pour la première fois, les cristaux de parasulfate ammonique, et en si petite quantité que je n'osai les soumettre à l'analyse, j'examinai la masse cristallisée confusément qui devait nécessairement être un mélange de parasulfate ammonique et du sel déliquescent. L'examen l'a prouvé, puisque j'ai trouvé dans la substance soumise à l'analyse, 67,47 d'acide sulfurique pour cent.

Le sulfate ammonique hydraté correspond à un sel que j'ai préparé lors de mes recherches sur les combinaisons de l'acide carbonique avec l'ammoniac, et qui est com-

posé de carbonate anhydre d'ammoniaque uni à un demi-atome d'eau ou seulement la moitié de l'eau nécessaire pour transformer l'ammoniac en oxide d'ammonium. J'ai dit alors qu'on pouvait regarder ce corps comme une combinaison de carbonate ammonique avec le carbonate d'ammoniaque ; on peut regarder le composé dont il s'agit ici de la même manière, c'est-à-dire comme une combinaison de sulfate ammonique avec du sulfate d'ammoniaque  $\text{So}^3 \text{Az}^2 \text{H}^6 + \text{So}^3 \text{Az}^2 \text{H}^8 \text{O}$ . Ce sel pourrait prendre naissance en saturant l'hydrate  $2\text{So}^3 + \text{H}^2 \text{O}$  qui est contenu dans l'acide sulfurique de Nordhausen par du gaz ammoniac sec.

Le sel déliquescent se produit indubitablement par le parasulfate ammonique, quand ce sel est dissous dans l'eau et qu'il reste longtemps en contact avec elle. En dissolvant des cristaux de parasulfate ammonique pur, et les évaporant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient toujours, outre les cristaux de parasulfate-ammon, une certaine quantité de sel déliquescent.

Comme les cristaux de parasulfate ammonique humectés et exposés à l'air acquièrent une réaction acide au papier, il m'a paru intéressant d'examiner ce changement. Des cristaux bien purs, humectés pendant quelques heures à l'air libre jusqu'à ce qu'ils commencent à avoir une réaction acide, ont été complètement desséchés au bain-marie. On en a dissous 1,216 grammes dans l'eau froide ; la dissolution rougissait légèrement le papier de tournesol et précipitait par le chlorure de barium. J'ai obtenu, en décomposant le sel par la méthode que j'ai déjà indiquée, 2,410 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 68,13 pour cent d'acide sulfurique. Il résulte de cette expérience que le parasulfate ammonique humecté et

exposé à l'air passe en partie à l'état de sel déliquescent : la réaction acide provenait d'acide sulfurique libre.

Il résulte de ces recherches que le sulfate ammonique peut bien se dissoudre dans l'eau sans altération, mais que, quand on fait cristalliser cette dissolution, les cristaux obtenus ont des propriétés différentes, quoique présentant la même composition. Les éléments de l'eau sont enlevés à celle-ci dans la dissolution du sulfate ammonique par l'action de certains agents, et la combinaison se transforme plus aisément que quand le sulfate ammonique ou le parasulfate ammonique sont cristallisés. On pourrait comparer le sulfate-ammon et le parasulfate-ammon aux corps que l'on peut se procurer à l'état cristallisé ou vitreux, et qui présentent dans ces deux états des propriétés différentes; mais, dans aucun cas, les dissolutions ne sont aussi différentes que dans celui des deux modifications du sulfate anhydre d'ammoniaque.

On peut, d'après Kane, considérer la combinaison d'acide sulfurique et d'ammoniac comme analogue à l'hydrate d'acide sulfurique. Si l'on admet comme lui que l'ammoniac est un amidure d'hydrogène, et que cet amidure se combine avec d'autres corps, comme l'oxygène, le chlore; alors l'amidure d'hydrogène devient un corps analogue au chlorure ou à l'oxide d'hydrogène. Mais, quand l'acide sulfurique est combiné avec l'eau ou d'autres bases oxygénées, il peut avoir des propriétés tout autres que dans sa combinaison avec l'amidure d'hydrogène. Nous avons appris à connaître, principalement dans ces derniers temps, un grand nombre de cas dans lesquels l'acide sulfurique perd la propriété qui le caractérisait de précipiter les sels de baryte: je veux parler de ses combinaisons avec l'oxide d'éthyle et autres corps d'origine organique. Cette

opinion de Kane n'a rien de forcé tant qu'il s'agit du sulfate anhydre ; il n'en est plus ainsi quand il veut expliquer les combinaisons de l'ammoniac avec les acides oxigénés hydratés. Ces combinaisons sont regardées par Berzélius comme des sels d'oxide d'ammonium ; dans ce point de vue, on explique d'une manière très simple l'analogie de ces sels avec ceux des autres bases oxigénées, ainsi que l'isomorphisme de quelques sels de potasse et d'oxide d'ammonium. D'après Kane, au contraire, cette classe nombreuse des sels ammoniacaux est formée par la combinaison de l'acide avec deux bases, l'oxide et l'amidure d'hydrogène, et le sulfate d'ammoniaque est analogue, dans cette hypothèse, aux sulfates qui retiennent un atome d'eau à une température élevée. Mais l'analogie et l'isomorphisme de ces sels ammoniacaux avec les sels de potasse, au lieu d'être mise en évidence par les opinions de Kane, est mise de côté. Malgré la juste appréciation de la théorie de Kane, Graham (1) se déclare, et pour la même raison, pour la théorie de l'ammonium.

Je vais rappeler ici, à propos de la combinaison de l'acide sulfurique avec l'ammoniac, l'analogie de ce dernier avec le gaz oléfiant, analogie qui déjà depuis longtemps a été discutée par Dumas. Le gaz oléfiant et l'ammoniac forment, en se combinant avec l'hydrogène, des radicaux hypothétiques, l'éthyle et l'ammonium ; ces deux radicaux peuvent s'unir au chlore, au brome, à l'iode, au soufre. Combinés avec l'oxigène, l'un donne naissance à une base qui est l'oxide d'éthyle ; l'autre également à une base, l'oxide d'ammonium. Ces deux bases se combinent avec les acides oxigénés anhydres. Le gaz

---

(1) *Elements of Chemistry*, by Th. Graham, page 417.

oléfiant et l'ammoniac se combinent immédiatement avec l'acide sulfurique sec. Cet acide se combine de même avec l'oxide d'éthyle, cette combinaison se trouve dans l'acide sulfovinique et les sulfovinates; il se combine de même avec l'oxide d'ammonium. L'acide sulfurique se combine avec le gaz oléfiant et l'ammoniac dans des proportions telles, que la moitié de ces corps seulement peut être changée en oxide d'éthyle et oxide d'ammonium. La première de ces combinaisons est l'huile de vin ( sulfate d'oxide d'éthyle et de gaz oléfiant); la seconde est le sel déliquescent qu'on retire des eaux-mères du parasulfate ammonique.

On ne doit pourtant pas trop s'attacher à ces comparaisons; car elles n'ont trait qu'à une certaine analogie dans la composition, et que d'ailleurs le nombre des éléments de l'ammoniac et du gaz oléfiant sont différents. Cette comparaison est encore moins juste par rapport aux propriétés des corps comparés, entre lesquelles on ne trouve pas la moindre analogie.



*Considérations sur le volume atomique, l'isomorphisme et le poids spécifique;*

PAR M. HERMANN KOPP.

( Communiqué par l'auteur. )



J'ai fait connaître, il y a plus de deux ans, dans une dissertation et plus tard dans un Mémoire (*Annales de*

*Poggendorff*, tome XLVII) quelques résultats que l'on obtient en considérant les quantités de substances qui forment des combinaisons chimiques, non-seulement d'après le *poids*, mais aussi d'après le *volume*. J'ai donné suite à ces considérations, et les résultats, quoique bien simples et à peu près annoncés déjà dans le Mémoire cité, me semblent pourtant présenter assez d'intérêt pour mériter d'être publiés.

On trouve le *volume atomique* d'une substance quelconque en divisant son poids atomique par son poids spécifique. De cette manière nous obtenons pour les volumes atomiques des divers corps des nombres relatifs; ces nombres n'ont pas, comme ceux des poids atomiques, une unité, ou un nombre normal adopté dès l'abord.

Ainsi, pour obtenir l'idée du *volume atomique*, nous considérons en même temps le *poids atomique* et la *densité*. Pour arriver à la notion de la *densité* nous combinons les notions de la *masse* et du *volume*. Mais ces deux notions sont représentées dans la chimie. En considérant les *poids atomiques* nous prenons pour base la notion de la masse; en nous occupant des *cristaux* nous considérons le *volume*; un cristal, c'est un volume régulièrement terminé.

On appelle substances *isomorphes* celles dont la composition est analogue et la forme des cristaux la même. Si deux corps isomorphes ont le poids atomique (la notion de la masse) différent; la forme cristalline (la notion du volume) la même; la densité (la notion résultante) en sera différente, elle dépendra dans chacun de ces corps de son poids atomique, comme la densité dépend toujours de la masse contenue dans le même volume.

La loi indiquée par ces considérations peut être exprimée de plusieurs manières. On peut dire :

*Dans les corps isomorphes les poids spécifiques sont proportionnels aux poids atomiques ;*

*Les corps isomorphes ont le même volume atomique ;*

*Les molécules des corps isomorphes sont égales, non-seulement quant à la forme (ce qui a été découvert par M. Mitscherlich), mais aussi quant aux dimensions.*

Pour le moment je ne nommerai substances isomorphes que celles qui, composées d'une manière analogue, montrent la même forme cristalline. Je ne nommerai pas isomorphes les corps qui peuvent composer seulement des combinaisons isomorphes.

Nous allons éprouver la loi établie, en cherchant si le volume atomique des corps isomorphes est le même. Examinons également les corps qui se présentent dans la nature, et les combinaisons produites artificiellement. Dans le tableau qui suit, je donnerai toujours la formule chimique, la densité observée, le poids atomique et le volume atomique résultant de chaque observation du poids spécifique. Comme les observations sur la densité du même corps diffèrent souvent entre elles assez sensiblement, il me fallait bien énumérer toutes celles qui me sont connues et qui méritent quelque confiance.

Voici les groupes isomorphes :

Parmi les *éléments*,

L'*or* et l'*argent* :

|                        |          |        |
|------------------------|----------|--------|
| Au 19,258 Brisson..... | 1243,0   | 64,54  |
| Ag 10,428 Karsten..... | { 1351,6 | 129,61 |
|                        | { 675,8  | 64,80  |

(Le nombre 1351 est le poids atomique adopté pour l'argent par M. Berzélius ; le nombre 675 a été reconnu



nouvellement par M. Regnault comme conforme à la loi de Dulong.)

Le *potassium* et le *sodium* :

|    |       |                         |          |        |
|----|-------|-------------------------|----------|--------|
| K  | 0,865 | Gay-Lussac et Thenard.. | 489,92   | 566,39 |
| Na | 0,972 | Les mêmes.....          | { 290,90 | 299,27 |
|    |       |                         | { 581,80 | 598,54 |

(On a déjà proposé d'élever le nombre qui exprime le poids atomique du sodium au double de celui qui a été fixé par M. Berzélius. Clarke l'a proposé pour donner au sulfate de soude une composition analogue à celle de l'hypermanganate de baryte, parce que ces deux substances ont la même forme cristalline. Il est donc bien remarquable qu'en suivant cette proposition on obtient pour le sodium à peu près le même volume atomique que celui du potassium.)

Parmi les *oxides*,

L'*oxide d'étain* et l'*oxide de titane* :

|    |         |            |        |          |
|----|---------|------------|--------|----------|
| Sn | 6,960   | Mohs.....  | 935,29 | 134,38   |
| Ti | { 4,202 | Breithaupt | 503,69 | { 119,87 |
|    |         |            |        | { 4,254  |
|    | { 4,249 | Mohs....   |        | { 118,54 |
|    | { 3,759 | Breithaupt |        | { 134,00 |
|    | { 3,826 | Mohs....   |        | { 131,65 |

(Les trois premières observations pour la densité du titane oxidé se rapportent au *rutile*. Ce minéral renferme toujours du peroxide de fer; par cela son poids spécifique doit être augmenté, son volume atomique diminué. J'ai ajouté encore les deux dernières observations faites avec l'*anatase*.)

## L'alumine, les peroxides de fer et de chrome:

|                    |                                                                                                             |                                                                      |                                                                                                         |                                                                           |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $\ddot{\text{Al}}$ | $\left. \begin{array}{l} 3,909 \\ 3,979 \\ 3,995 \\ 4,023 \end{array} \right\} \text{Mohs} \dots\dots\dots$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} 642,33$ | $\left. \begin{array}{l} 164,32 \\ 161,43 \\ 160,78 \\ 159,67 \\ 180,33 \\ 181,93 \end{array} \right\}$ |                                                                           |
|                    | $\left. \begin{array}{l} 3,562 \\ 3,531 \end{array} \right\} \text{Breithaupt} \dots$                       |                                                                      |                                                                                                         | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\}$                |
|                    | $\text{Musschenbroek}$                                                                                      |                                                                      |                                                                                                         | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}$                   |
|                    | $\text{Brisson} \dots\dots\dots$                                                                            |                                                                      |                                                                                                         | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$                      |
|                    | $\left. \begin{array}{l} 5,225 \\ 5,24 \\ 5,30 \end{array} \right\} \text{Boullay} \dots\dots\dots$         |                                                                      |                                                                                                         | $\left. \begin{array}{l} 187,26 \\ 186,72 \\ 184,61 \end{array} \right\}$ |
| $\ddot{\text{Fe}}$ | $\left. \begin{array}{l} 5,251 \\ 5,251 \end{array} \right\} \text{Leonhard} \dots$                         | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 978,43$          | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$                                                    |                                                                           |
|                    | $\text{Mohs} \dots\dots\dots$                                                                               |                                                                      | $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$                                                       |                                                                           |
| $\ddot{\text{Cr}}$ | $5,21 \text{ Wœhler} \dots\dots\dots$                                                                       | $1003,6$                                                             | $192,63$                                                                                                |                                                                           |

[Quant à la densité de l'alumine, les observations de Mohs et de Breithaupt se rapportent au *corindon* (ce minéral n'est jamais exempt de peroxide de fer); l'observation de Musschenbroek au *saphir oriental*, celle de Brisson au *rubis*.]

L'*ilmenite* a une composition analogue et la même forme cristalline; elle a aussi le même volume atomique :

|                                  |                                                                                                       |                                                             |                                                                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\ddot{\text{Fe}} + \text{Ti})$ | $\left. \begin{array}{l} 4,729 \\ 4,793 \\ 4,75 \\ 4,78 \end{array} \right\} \text{Breithaupt} \dots$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 942,90$ | $\left. \begin{array}{l} 199,39 \\ 196,73 \\ 198,51 \\ 197,26 \end{array} \right\}$ |
|                                  | $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{Kupffer} \dots$                                |                                                             |                                                                                     |

Le *spinelle*, la *gahnite*, le *fer chromé*, la *franklinite*, le *fer oxidulé* :

|                                                                 |                                                                                     |          |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{Mg} \ddot{\text{Al}}$                                    | $\left. \begin{array}{l} 3,48 \\ 3,62 \end{array} \right\} \text{Breithaupt} \dots$ | $900,68$ | $\left. \begin{array}{l} 258,82 \\ 248,81 \end{array} \right\}$ |
| $;$ $(\text{Zn} \ddot{\text{Al}} + \text{Fe} \ddot{\text{Al}})$ | $4,232 \text{ Mohs} \dots\dots\dots$                                                |          | $1113,6$                                                        |

|                                                                                                    |                                                                |                 |        |                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| $\frac{1}{2}(\text{Mg}\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} + \text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}})$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,410 \\ 4,439 \end{array} \right\}$ | Abich.....      | 1171,8 | $\left\{ \begin{array}{l} 265,71 \\ 263,97 \end{array} \right\}$ |
| $\frac{1}{2}(\text{Zn}\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} + \text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}})$ |                                                                | 5,091 Mohs..... | 1453,0 | 285,41                                                           |
| $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ .....                                                   |                                                                | 5,094 Mohs..... | 1417,6 | 278,28                                                           |

(Les formules pour ces minéraux ont été données par M. Berzélius, excepté celle pour le fer chromé, que M. Abich a constituée d'après ses analyses.)

Parmi les *sulfures*,

Le *cuivre sulfuré* et le *cuivre-argent sulfuré* :

|                                   |                                                                |           |        |                                                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------|--------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{Cu}^2\text{S}$ .....       | $\left\{ \begin{array}{l} 5,695 \\ 5,735 \end{array} \right\}$ | Mohs..... | 992,56 | $\left\{ \begin{array}{l} 174,28 \\ 173,07 \end{array} \right\}$ |
| $(\text{Cu} + \text{Ag})\text{S}$ | 6,255                                                          | Stromeyer | 1272,7 | 203,47                                                           |

(Dans la dernière formule il a fallu prendre pour poids atomique de l'argent le nombre adopté par M. Regnault.)

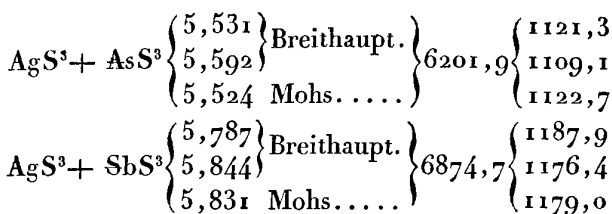
L'*antimoine sulfuré* et l'*arsenic sulfuré jaune* :

|                |                                                                                                                                                                  |        |                                                                            |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SbS}^3$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,620 \text{ Mohs} \dots\dots\dots \\ 4,626 \text{ Breithaupt} \dots\dots \\ 4,850 \text{ Musschenbroek} \dots \end{array} \right\}$   | 2216,4 | $\left\{ \begin{array}{l} 479,75 \\ 479,11 \\ 456,99 \end{array} \right\}$ |
| $\text{AsS}^3$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3,313 \text{ Musschenbroek} \dots \\ 3,480 \text{ Mohs} \dots\dots\dots \\ 3,459 \text{ Karsten} \dots\dots\dots \end{array} \right\}$ | 1543,6 | $\left\{ \begin{array}{l} 465,91 \\ 443,55 \\ 446,24 \end{array} \right\}$ |

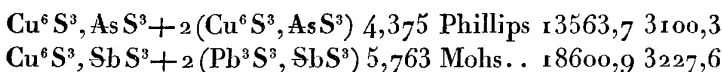
Le *cobalt arsénical* et le *nickel arsénical* (Kobaltglanz, Nickelglanz) :

|                                |                                                                |             |        |                                                                  |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{CoS}^2 + \text{CoAs}^2$ | 6,298                                                          | Mohs.....   | 2080,4 | 330,32                                                           |
| $\text{NiS}^2 + \text{NiAs}^2$ | $\left\{ \begin{array}{l} 6,238 \\ 6,331 \end{array} \right\}$ | Breithaupt. | 2081,8 | $\left\{ \begin{array}{l} 333,72 \\ 328,83 \end{array} \right\}$ |

L'*argent arsénical sulfuré* et l'*argent antimonie sulfuré* (litches et dunkles Rothgültigerz) :

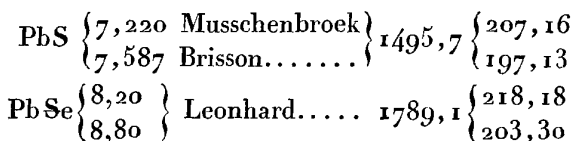


Le *tennantite* et le *cuivre gris* (Antimonfahlerz) :



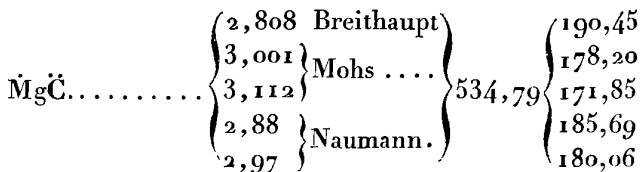
(La formule donnée pour le *tennantite* n'est pas adoptée par tous les minéralogistes, cependant elle s'accorde assez bien avec les analyses, si l'on suppose une petite partie du cuivre contenue dans le minéral, remplacée par le fer qu'on y a trouvé.)

Le *sulfure* et le *sélénure* de plomb :



Parmi les *sels*,

Le *carbonate de magnésie*, la *dolomie*, la *mésitine*, les *carbonates de chaux* (dans le *spath calcaire*), de *fer*, de *manganèse*, de *zinc* :



|                                                |                                                                                                                                                          |        |                                                                                     |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ (Mg $\ddot{C}$ + Ca $\ddot{C}$ ) | 2,884 Mohs . . . .                                                                                                                                       | 583,62 | 202,36                                                                              |
| $\frac{1}{2}$ (Mg $\ddot{C}$ + Fe $\ddot{C}$ ) | $\left\{ \begin{array}{l} 3,350 \\ 3,363 \end{array} \right\}$ Mohs . . . .                                                                              | 625,22 | $\left\{ \begin{array}{l} 186,62 \\ 185,90 \end{array} \right.$                     |
| Ca $\ddot{C}$                                  | $\left\{ \begin{array}{l} 2,721 \text{ Mohs . . . .} \\ 2,750 \text{ Neumann.} \end{array} \right\}$                                                     | 632,46 | $\left\{ \begin{array}{l} 232,43 \\ 229,98 \end{array} \right.$                     |
| Fe $\ddot{C}$                                  | $\left\{ \begin{array}{l} 3,829 \text{ Mohs . . . .} \\ 3,872 \text{ Neumann.} \\ 3,6 \quad \left\{ \text{Naumann.} \right. \\ 3,9 \end{array} \right\}$ | 715,65 | $\left\{ \begin{array}{l} 186,90 \\ 184,82 \\ 198,79 \\ 183,50 \end{array} \right.$ |
| Mn $\ddot{C}$                                  | $\left\{ \begin{array}{l} 3,550 \\ 3,592 \end{array} \right\}$ Mohs . . . . .                                                                            | 722,34 | $\left\{ \begin{array}{l} 203,48 \\ 201,10 \end{array} \right.$                     |
| Zn $\ddot{C}$                                  | $\left\{ \begin{array}{l} 4,442 \text{ Mohs . . . .} \\ 4,4 \quad \left\{ \text{Naumann.} \right. \\ 4,5 \end{array} \right\}$                           | 779,67 | $\left\{ \begin{array}{l} 175,52 \\ 177,20 \\ 173,26 \end{array} \right.$           |

*L'arragonite, la junkérite, la strontianite, la withérite, et le plomb carbonaté :*

|               |                                                                                                                                     |        |                                                                           |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------|
| Ca $\ddot{C}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 2,931 \text{ Mohs . . . .} \\ 2,995 \text{ Breithaupt} \end{array} \right\}$                              | 632,46 | $\left\{ \begin{array}{l} 215,78 \\ 211,17 \end{array} \right.$           |
| Fe $\ddot{C}$ | 3,815 Mohs . . . . .                                                                                                                | 715,65 | 187,59                                                                    |
| Sr $\ddot{C}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3,605 \text{ Mohs . . . .} \\ 3,625 \text{ Karsten . .} \end{array} \right\}$                             | 923,73 | $\left\{ \begin{array}{l} 256,24 \\ 254,82 \end{array} \right.$           |
| Ba $\ddot{C}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,302 \text{ Karsten . .} \\ 4,301 \text{ Mohs . . . .} \\ 4,338 \text{ Kirvan . .} \end{array} \right\}$ | 1233,3 | $\left\{ \begin{array}{l} 286,68 \\ 286,75 \\ 284,30 \end{array} \right.$ |
| Pb $\ddot{C}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 6,465 \text{ Mohs . . . .} \\ 6,428 \text{ Karsten . .} \end{array} \right\}$                             | 1670,9 | $\left\{ \begin{array}{l} 258,46 \\ 259,94 \end{array} \right.$           |

*Les sulfates de baryte, de strontiane, de plomb :*

|               |                                                                                                         |        |                                                                 |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------|
| Ba $\ddot{S}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,200 \text{ Karsten . .} \\ 4,446 \text{ Mohs . . . .} \end{array} \right\}$ | 1458,1 | $\left\{ \begin{array}{l} 347,15 \\ 327,95 \end{array} \right.$ |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------|

|               |                                                                                                         |        |                                                                  |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| Sr $\ddot{S}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3,588 \text{ Karsten} \dots \\ 3,953 \text{ Breithaupt} \end{array} \right\}$ | 1148,5 | $\left\{ \begin{array}{l} 320,08 \\ 290,52 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                         |        |                                                                  |
| Pb $\ddot{S}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 6,169 \text{ Karsten} \dots \\ 6,298 \text{ Mohs} \dots \end{array} \right\}$ | 1895,7 | $\left\{ \begin{array}{l} 307,29 \\ 301,00 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                         |        |                                                                  |

*Les nitrates des mêmes bases :*

|               |                                                                                                          |        |                                                                  |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| Ba $\ddot{N}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 2,915 \text{ Hassenfratz} \\ 3,185 \text{ Karsten} \dots \end{array} \right\}$ | 1633,9 | $\left\{ \begin{array}{l} 560,51 \\ 513,00 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                          |        |                                                                  |
| Sr $\ddot{N}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 2,890 \text{ Karsten} \dots \\ 3,006 \text{ Hassenfratz} \end{array} \right\}$ | 1324,3 | $\left\{ \begin{array}{l} 458,25 \\ 440,57 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                          |        |                                                                  |
| Pb $\ddot{N}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,400 \text{ Karsten} \dots \\ 4,769 \text{ Breithaupt} \end{array} \right\}$  | 2071,5 | $\left\{ \begin{array}{l} 470,80 \\ 434,37 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                          |        |                                                                  |

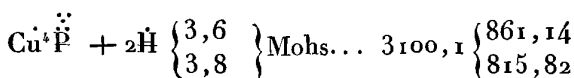
*Le molybdate et le tungstate de plomb; le tungstate calcaire :*

|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Pb $\ddot{M}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 6,7 \text{ Gmelin} \dots \\ 6,698 \text{ Leonhard} \\ 6,760 \text{ Mohs} \dots \end{array} \right\}$ | 2293,0 | $\left\{ \begin{array}{l} 342,25 \\ 342,35 \\ 339,20 \end{array} \right\}$           |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
| Pb $\ddot{W}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 8,10 \text{ Leonhard} \\ 8,0 \text{ Gmelin} \dots \end{array} \right\}$                              | 2877,7 | $\left\{ \begin{array}{l} 355,27 \\ 359,72 \end{array} \right\}$                     |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
| Ca $\ddot{W}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 6,040 \text{ Karsten} \dots \\ 5,800 \\ 6,028 \text{ Meissner} \dots \\ 5,576 \end{array} \right\}$  | 1839,2 | $\left\{ \begin{array}{l} 304,50 \\ 317,10 \\ 305,11 \\ 329,85 \end{array} \right\}$ |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |
|               |                                                                                                                                |        |                                                                                      |  |

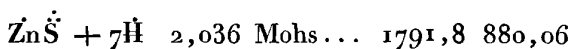
*Les sulfates anhydres de soude et d'argent :*

|               |                                                                                                         |        |                                                                  |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| Na $\ddot{S}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 2,631 \text{ Karsten} \dots \\ 2,462 \text{ Mohs} \dots \end{array} \right\}$ | 892,06 | $\left\{ \begin{array}{l} 339,05 \\ 362,33 \end{array} \right\}$ |
|               |                                                                                                         |        |                                                                  |
| Ag $\ddot{S}$ | 5,341 Karsten                                                                                           | 1952,8 | 365,65                                                           |

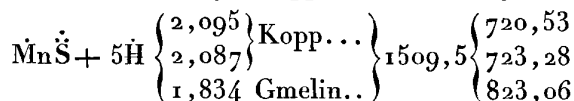
*L'olivénite et la libethénite :*



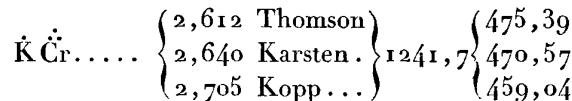
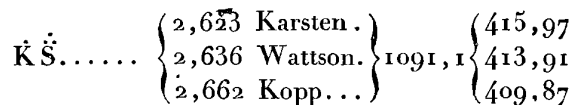
*Les sulfates cristallisés de zinc, de magnésie, de nickel :*



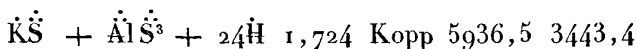
*Les sulfates cristallisés de cuivre et de manganèse :*

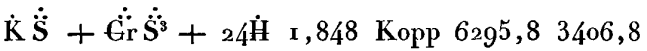
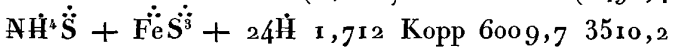
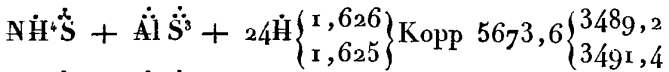


*Le sulfate et le chromate de potasse :*

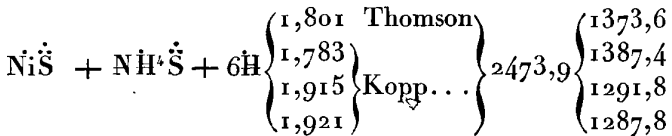
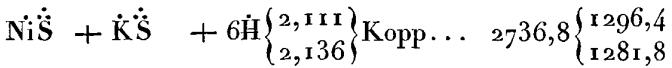
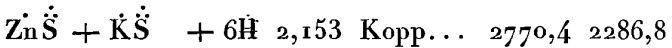
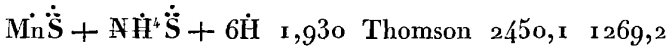
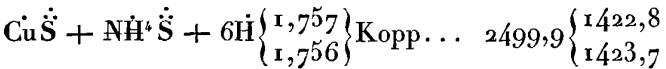
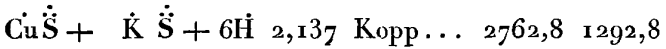
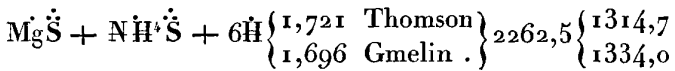


*Les sels doubles formés par le sulfate de potasse ou d'ammonium et le sulfate d'alumine ou des peroxides de fer ou de chrome :*

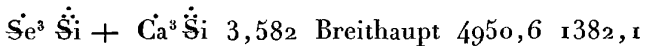
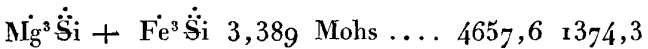
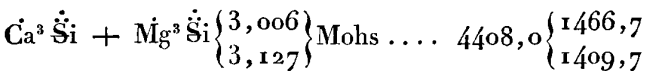




*Les sels doubles composés du sulfate de potasse ou d'ammonium et du sulfate de manganèse, de cuivre, de cobalt, de zinc, de cadmium ou de nickel :*

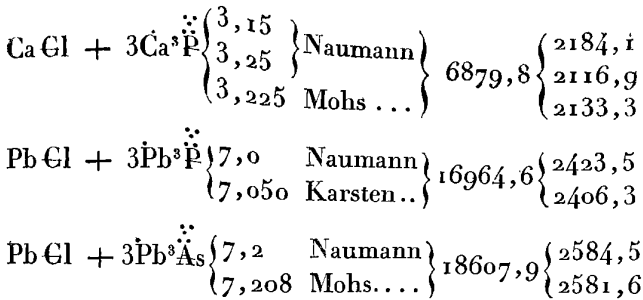


*Quelques silicates, tels que la diopside, l'hypersthène, la hédénbergite :*



*L'apatite, le plomb phosphaté et le plomb arséniaté (Grün et Braunbleierz) :*





Les exemples donnés me semblent suffisants pour prouver la vérité de la loi établie. Les volumes atomiques des corps isomorphes s'accordent toujours, plus ou moins; souvent ils coïncident même. Cependant parmi les exemples cités il y a aussi quelques cas où la différence entre les volumes atomiques est trop considérable pour que nous puissions l'attribuer aux fautes de l'observation ou à l'impureté des substances. Nous allons donc rechercher la cause de ces différences, qui paraissent rendre douteuse l'exactitude d'une loi jouissant de tant de probabilités par les considérations qui y conduisent, et qui se soutient en général pour tous les groupes isomorphes énumérés.

Deux corps sont appelés isomorphes s'ils unissent une forme cristalline semblable à une composition analogue. Lorsque nous rangeons des corps divers en groupes isomorphes, nous ne faisons pas attention aux petites différences dans la forme, dans les angles, que cependant la mesure directe nous fait connaître. Négligeant ces petites différences dans la forme, nous pourrions négliger aussi bien les petites différences dans le volume atomique; mais le rapport entre le volume atomique et la forme cristalline peut être démontré d'une manière plus rigoureuse encore. Nous verrons que chaque différence dans le volume atomi-

que annonce une différence dans la forme cristalline, que la forme cristalline est représentée par le volume atomique.

Considérons les carbonates de baryte, de plomb, de strontiane, de chaux (dans l'arragonite); la forme cristalline de ces minéraux est rhomboédrique. Comparons les proportions des axes (en les désignant d'après M. Naumann) au volume atomique (nombre moyen des observations citées):

|       |                                   | Volume atomique. |
|-------|-----------------------------------|------------------|
| Ba C̄ | $a : b : c = 0,7413 : 1 : 0,5950$ | 285,91           |
| Pb C̄ | $0,7236 : 1 : 0,6100$             | 259,50           |
| Sr C̄ | $0,7237 : 1 : 0,6096$             | 255,53           |
| Ca C̄ | $0,7205 : 1 : 0,6215$             | 213,48           |

On voit que toujours une variation de la forme est accompagnée d'une variation du volume atomique. Les carbonates de plomb et de strontiane ont la forme cristalline presque la même: aussi le volume atomique de ces deux substances est-il à peu près le même.

J'ai cité comme isomorphes les carbonates de fer, de zinc, de manganèse. Nous avons trouvé le volume atomique de ce groupe variant de 175 à 231; mais aussi la forme cristalline n'est pas la même dans tous les minéraux y appartenant. C'est un rhomboèdre dont l'angle contigu au sommet varie de  $107^{\circ} 40'$  à  $105^{\circ} 5'$  dans les différents carbonates, et si nous arrangeons ces minéraux en partant de celui qui a l'angle le plus obtus, nous voyons le volume atomique (le nombre moyen des observations énumérées) s'accroître dans le même ordre:

|                        | Angle contigu.    | Volume atomique. |
|------------------------|-------------------|------------------|
| Carbonate de zinc..... | $107^{\circ} 30'$ | 175,33           |
| Carbonate de magnésie. | $107,25$          | 181,25           |

|                        | Angle contigu. | Volume atomique. |
|------------------------|----------------|------------------|
| Mésitine.....          | 107°14'        | 186,26           |
| Carbonate de fer.....  | 107. 0         | 188,50           |
| Carbonate de manganèse | 106.51         | 202,29           |
| Dolomie.....           | 106.15         | 202,36           |
| Carbonate de chaux ... | 105. 5         | 231,20           |

Ce tableau me paraît démontrer d'une manière suffisante que l'angle dépend du volume atomique. Cherchons donc une relation entre eux, en ne prenant pour base que l'expérience. Que l'angle contigu soit appelé  $W$ , le volume atomique en général  $V$ ; partons du carbonate de zinc, et mettons le volume atomique de ce corps =  $V_1$ , de manière qu'on a pour lui  $V=V_1$ , et faisons attention que l'angle diminue avec l'augmentation du volume atomique. Ainsi nous aurons pour le carbonate de zinc :

$$\frac{1}{W} = 0,000052972 V = aV.$$

Soit encore  $V - D_1 = V$ , et mettons

$$\frac{1}{W} = (a + bD + cD^2 \dots)V.$$

Déduisons les nombres  $a, b, c$  des observations faites pour les carbonates de zinc, de fer, de chaux. On aura les équations

$$\begin{aligned} 0,000052973 &= a + b(0) + c(0)^2, \\ 0,000049580 &= a + b(13,17) + c(13,17)^2, \\ 0,000041160 &= a + b(55,87) + c(55,87)^2, \end{aligned}$$

desquelles on tirera

$$\begin{aligned} a &= + 0,000059773, \\ b &= - 0,00000027188, \\ c &= + 0,0000000010817. \end{aligned}$$

27..

Pour éprouver cette formule, cherchons les angles contigus des minéraux qui n'ont pas servi au calcul précédent, en mettant pour les volumes atomiques les nombres moyens trouvés précédemment; on déduira

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| pour le carbonate de magnésie..... | 107° 20'  |
| — mésitine.....                    | 107° 6'   |
| — carbonate de manganèse....       | 106° 28'  |
| — dolomie.....                     | 106° 28', |

et ces valeurs s'accordent assez bien avec les observations directes.

Figurons-nous que dans le carbonate de chaux une partie de ce corps est remplacée par le carbonate de magnésie. Cette dernière substance possédant un volume atomique plus petit que la première, le volume atomique de la combinaison entière sera diminué, l'angle contigu sera par conséquent plus obtus.

On peut demander si telle altération du volume atomique peut se faire seulement par la combinaison avec une substance isomorphe, ou si elle peut avoir lieu aussi d'une autre manière. La chaleur, en faisant varier la densité d'un corps, en fait varier aussi le volume atomique. En échauffant un cristal du groupe isomorphe pour lequel nous venons d'établir la relation entre l'angle contigu et le volume atomique, nous en augmentons le volume atomique.

Nous avons trouvé que l'augmentation du volume atomique ne peut pas avoir lieu sans que l'angle contigu ne devienne moins obtus. Voilà l'explication de la découverte de M. Mitscherlich, qui s'est aperçu le premier que les angles obtus de la chaux carbonatée deviennent moins obtus par l'élévation de la température.

J'ai déterminé en passant la variation des poids spécifiques que la chaux carbonatée cristallisée éprouve par la chaleur. 15,386 grammes de ce minéral ont éprouvé dans de l'eau à 15°,4 une diminution de poids = 5,662, dans de l'eau à 58°,0 = 5,620 gr. De là on déduit le poids spécifique de la chaux carbonatée (l'eau à 0° prise comme unité) :

$$15^{\circ},4 : 2,71519, \quad 58^{\circ},0 : 2,70025.$$

En admettant la variation de la densité proportionnelle à la variation de la température, nous trouvons le poids spécifique

$$0^{\circ} : 2,72059, \quad 100^{\circ} : 2,68552.$$

Le volume atomique est

$$0^{\circ} : 232,47, \quad 100^{\circ} : 235,50,$$

et D (pour nous servir de la formule donnée),

$$0^{\circ} : 57,14, \quad 100^{\circ} : 60,17.$$

De là

$$\begin{aligned} 0^{\circ} : \frac{1}{W} &= 0,000040970V, & 100^{\circ} : \frac{1}{W} &= 0,000040530V \\ &= 0,0095245, & &= 0,0095450, \\ W &= 104^{\circ}99', & W &= 104^{\circ}76' \\ &= 104^{\circ}59'. & &= 104^{\circ},46'. \end{aligned}$$

Suivant ce calcul, l'angle contigu deviendrait moins obtus de 13 minutes par une élévation de température de 100°. M. Mitscherlich a observé une variation de 8,5 minutes. Cette différence s'explique aisément, à cause de la difficulté que présente l'observation directe, et parce que les faits employés pour le calcul précédent ne sont pas très exacts; mais la chose principale, c'est que le calcul

ait donné la variation dans le même sens que l'expérience : l'angle contigu devient moins obtus par la chaleur.

Ce qui a été dit plus haut nous conduit encore à une question bien intéressante pour la chimie ; savoir, si l'on pourra employer les vérités énoncées ci-dessus, pour en conclure de quelle manière les éléments sont arrangés ou groupés dans les combinaisons.

L'hypothèse la plus simple, et qui paraît avoir beaucoup de vraisemblance, est que, dans des combinaisons isomorphes, les parties qui peuvent se remplacer, et par conséquent sont parties constituantes, sont celles qui jouissent du même volume atomique. On ne peut pas se figurer facilement comment, dans une combinaison, sans en altérer la forme cristalline, une partie peut être remplacée par une autre, si la substance entrante ne remplit pas le même volume que celle qui vient de sortir. Cependant en envisageant les combinaisons isomorphes sous ce point de vue, on trouve des contradictions qui ne permettent pas encore une interprétation complète. Mais comme ces contradictions par cela même me semblent mériter l'attention des chimistes, je vais en communiquer quelques-unes.

Les combinaisons analogues de barium et de strontium sont isomorphes. Dans les sels de ces deux corps qui contiennent de l'oxygène, on ne pourrait pas admettre les oxides comme parties constituantes, parce qu'ils ne possèdent pas le même volume atomique :

Ba 4,732 Karsten . . . 956,88 202,22

Sz 3,932 Karsten . . . 647,29 164,62

Mais le volume atomique des métaux semble être le même. Nous ne connaissons pas encore le poids spécifique ni de

l'un ni de l'autre exactement; cependant, dans le Mémoire cité, j'ai essayé de le déduire de la densité des combinaisons. En voici les résultats :

$$\begin{array}{l} \text{Ba} \left\{ \begin{array}{l} 3,60 \text{ déd. de } \overset{\cdot}{\text{B}}\overset{\cdot}{\text{a}} \dots \\ 5,50 \text{ déd. de } \overset{\cdot}{\text{B}}\overset{\cdot}{\text{a}} \overset{\cdot}{\text{S}} \\ 4,55 \text{ nombre moyen} \end{array} \right\} 856,88 \left\{ \begin{array}{l} 238,02 \\ 155,80 \\ 188,33 \end{array} \right. \\ \\ \text{Sr} \left\{ \begin{array}{l} 2,37 \text{ déd. de } \overset{\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot}{\text{r}} \dots \\ 3,35 \text{ déd. de } \overset{\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot}{\text{r}} \overset{\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot}{\text{r}} \\ 2,86 \text{ nombre moyen} \end{array} \right\} 547,29 \left\{ \begin{array}{l} 230,93 \\ 163,37 \\ 191,36 \end{array} \right. \end{array}$$

Les poids spécifiques déduits des combinaisons analogues, où probablement des erreurs analogues ont lieu dans la déduction, donnent le volume atomique à peu près le même; mais les combinaisons du plomb sont aussi isomorphes à celles de barium et de strontium, et pourtant son volume atomique est bien différent de celui des autres métaux (1) :

$$\text{Pb} \left\{ \begin{array}{l} 11,388 \text{ Karsten} \\ 11,330 \text{ Kupffer} \end{array} \right\} 1294,5 \left\{ \begin{array}{l} 113,67 \\ 114,25 \end{array} \right.$$

tandis que le volume atomique de l'oxide de plomb est assez concordant avec celui de l'oxide de strontium .

$$\text{Pb} \left\{ \begin{array}{l} 9,500 \text{ Boullay} \\ 9,209 \text{ Karsten} \end{array} \right\} 1394,5 \left\{ \begin{array}{l} 146,79 \\ 157,42 \end{array} \right.$$

Dans les sels oxigénés de magnésium et de calcium, les oxides de ces métaux ont aussi le volume atomique bien

---

(1) Si le volume atomique était le même pour le plomb, le barium et le strontium, il faudrait que la densité du barium fût égale à 7,5, celle du strontium égale à 4,8.

différent :

|    |                   |        |          |
|----|-------------------|--------|----------|
| Mg | 3,200 Karsten     | 258,35 | 80,73    |
| Ca | { 3,179 Boullay } | 356,02 | { 111,99 |
|    | { 3,161 Karsten } |        | { 112,63 |

tandis que celui des métaux (la densité encore déduite de celle des combinaisons) semble être le même :

|    |                        |        |                        |          |
|----|------------------------|--------|------------------------|----------|
| Mg | { 0,89 déd. de Mg... } | 158,35 | { 177,92               |          |
|    |                        |        | { 1,09 déd. de Mg S. } | { 145,27 |
|    |                        |        | { 0,99 nombre moyen }  | { 159,95 |
| Ca | { 1,15 déd. de Ca... } | 256,02 | { 222,62               |          |
|    |                        |        | { 2,13 déd. de Ca S. } | { 120,20 |
|    |                        |        | { 1,64 nombre moyen }  | { 156,11 |

Considérons les métaux dont les sulfates, avec le sulfate de potasse ou d'ammonium et six atomes d'eau, composent des sels doubles isomorphes : magnésium, cuivre, fer, manganèse, cobalt, zinc, nickel, cadmium. En comparant les volumes atomiques de ces métaux, nous trouvons :

|    |                        |        |                      |
|----|------------------------|--------|----------------------|
| Mg | 0,99?                  | 158,35 | 159,95               |
| Cu | { 8,959 Berzélius... } | 395,70 | { 44,168             |
|    |                        |        | { 8,721 Karsten... } |
| Fe | 7,790 Karsten.....     | 339,21 | 439,544              |
| Mn | 8,03 Bachmann...       | 345,90 | 43,075               |
| Co | 8,513 Berzélius....    | 368,99 | 43,345               |
| Zn | 6,915 Karsten.....     | 403,23 | 58,312               |
| Ni | 8,477 Baumgartner.     | 369,68 | 43,610               |
| Cd | 8,636 Karsten.....     | 696,77 | 80,682               |

Bon nombre de ces métaux s'accordent donc fort bien



quant au volume atomique; mais le zinc, le cadmium et le magnésium en font une exception.

Cherchons les volumes atomiques des oxides :

|    |                                                |        |                    |
|----|------------------------------------------------|--------|--------------------|
| Mg | 3,200 Karsten . . .                            | 258,35 | 80,733             |
| Cu | { 6,430 Karsten . . }<br>{ 6,130 Boullay . . } | 495,70 | { 77,092<br>80,865 |
| Mn | 4,726 Herapath . .                             | 445,90 | 94,352             |
| Zn | { 5,600 Boullay . . }<br>{ 5,734 Karsten . . } | 503,23 | { 89,862<br>87,762 |
| Cd | 6,950 Karsten . . .                            | 796,77 | 114,64             |

et les volumes atomiques des sulfates anhydres dont nous connaissons la densité :

|       |                   |         |        |
|-------|-------------------|---------|--------|
| Mg S̄ | 2,607 Karsten . . | 759,51  | 291,34 |
| Cu S̄ | 3,572 Karsten . . | 996,86  | 279,07 |
| Zn S̄ | 3,400 Karsten . . | 1004,39 | 295,41 |

Dans ce peu de cas il y a donc beaucoup de contradictions. On ne peut pas supposer que la constitution des sels de baryte soit autre que la constitution des sels de l'oxide de plomb, et pourtant ces deux groupes de sels semblent correspondre d'une manière bien différente au groupe qui les réunit aux sels de strontiane; les combinaisons du barium aux combinaisons du strontium, les combinaisons de la strontiane aux combinaisons du plomb oxidé. Sans doute c'est un fait bien remarquable que le plomb métallique n'ait aucune ressemblance chimique avec le barium et le strontium (lesquels comme éléments sont bien concordants); que cette ressemblance n'ait lieu que dans les combinaisons oxigénées; et qu'alors elle soit plus frap-

pante entre les combinaisons de plomb et de strontium qu'entre celles-ci et celles de barium (quant à la forme cristalline et l'égalité du volume atomique); il est donc très probable que l'analogie chimique qui existe entre les combinaisons de barium et de strontium, n'est pas la même que celle qui a lieu entre les combinaisons de strontium et de plomb. Mais ces faits sont-ils une raison suffisante pour qu'on puisse regarder l'isomorphisme des combinaisons de barium et de strontium comme isomorphisme des combinaisons des métaux, l'isomorphisme des combinaisons de strontium et de plomb comme isomorphisme des combinaisons des oxides? Alors il faudrait admettre deux constitutions à la fois dans les combinaisons oxygénées de strontium, ce qui serait une absurdité.

Ces considérations ne nous permettent donc pas encore de décider si dans les sels oxygénés le métal ou l'oxide est partie constituante, et s'il convient de considérer tous les acides comme hydracides ou non; mais on voit jusqu'à l'évidence que de telles recherches continuées peuvent nous aider à résoudre ce problème important.

Dans les sels oxygénés de magnésium et de calcium les métaux seraient partie constituante, puisque le volume atomique des oxides n'est pas le même. Au contraire dans les sels oxygénés de chrome, de fer et d'aluminium, les oxides seraient partie constituante, parce qu'ils ont le même volume atomique. Le volume atomique des métaux diffère beaucoup: le volume atomique du chrome est = 69, celui du fer = 44, celui de l'aluminium = 1,10. (En déduisant ce poids spécifique du dernier métal de la densité de l'oxide, on le trouve = 1,61, de la densité du sulfate = 1,50; la moyenne entre ces deux nombres donne le volume mentionné.)

Dans le grand groupe de métaux dont les sulfates forment des sels doubles isomorphes, le cuivre, le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, ont le même volume atomique. Le volume atomique du magnésium n'égale pas celui du cuivre, mais le volume atomique des oxides de ces métaux est le même. Le zinc n'égale pas le cuivre ni le magnésium quant au volume atomique, ni l'oxide de zinc, l'oxide de cuivre ou de magnésium; mais le sulfate de zinc et le sulfate de magnésium partagent le même volume atomique. Si l'on voulait démontrer l'origine de l'isomorphisme de ces sels doubles, on aurait des subdivisions qui n'ont pas encore été trouvées d'une autre manière. Les recherches minutieuses sur la forme cristalline sont peut-être le seul moyen pour nous éclairer sur ce point.

Ce qui précède suffit déjà pour démontrer qu'il est entièrement faux de conclure de l'isomorphisme des corps composés à l'isomorphisme des parties ou des éléments composants. J'en veux donner encore quelques exemples.

Les *oxides d'étain* et de *titane* sont isomorphes; mais l'*étain* et le *titane* ne le sont pas, car ils n'ont pas le même volume atomique : ^

|    |                     |        |        |
|----|---------------------|--------|--------|
| Sn | 7,291 Karsten . . . | 735,29 | 100,85 |
| Ti | 5,280 Karsten . . . | 303,69 | 57,51  |

Le *peroxide de fer* et l'*ilménite* sont isomorphes, quoique le fer et le titane ne le soient pas, parce que le volume atomique du premier est = 44, celui du second = 57.

Les combinaisons du *phosphore* sont isomorphes avec celles de l'*arsenic*, les combinaisons de l'*arsenic* avec celles de l'*antimoine*. Mais les volumes atomiques de ces trois éléments sont bien différents entre eux :

|    |       |             |        |        |
|----|-------|-------------|--------|--------|
| P  | 1,77  | Berzélius.. | 196,16 | 110,82 |
| As | 5,63  | Karsten...  | 470,04 | 83,49  |
| Sb | 6,701 | Karsten...  | 806,45 | 120,34 |

Cependant il y a d'autres cas où nous voyons une harmonie remarquable. Les *molybdates* et les *tungstates* sont isomorphes; les *métaux* formant les acides ont le même volume atomique :

|    |   |       |             |        |   |        |
|----|---|-------|-------------|--------|---|--------|
| Mo | { | 8,615 | Bucholz ... | 598,3  | { | 69,443 |
|    |   | 8,636 |             |        |   |        |
| W  | { | 17,60 | d'Elhüyard  | 1183,2 | { | 67,227 |
|    |   | 17,40 | Bucholz ..  |        |   | 67,998 |
|    |   | 17,22 | Allen ....  |        |   | 68,710 |

et ce volume atomique est aussi celui du *chrome* :

|    |       |            |        |        |
|----|-------|------------|--------|--------|
| Cr | 5,096 | Thomson .. | 351,82 | 69,038 |
|----|-------|------------|--------|--------|

Le *chromate* de *plomb* a la composition analogue au molybdate et au tungstate de ce métal, aussi il partage le même volume atomique ( nous avons trouvé celui du molybdate = 342 — 339, du tungstate = 355 — 360) :

|    |    |   |       |              |        |   |        |
|----|----|---|-------|--------------|--------|---|--------|
| Pb | Cr | { | 5,951 | Breithaupt . | 2046,3 | { | 343,86 |
|    |    |   | 6,004 | Mohs .....   |        |   | {      |

Quoique ordinairement il n'ait pas la même forme cristalline, *Johnston* cependant a trouvé que le chromate de plomb est dimorphe, et que la modification la plus rare a la forme du molybdate et du tungstate de plomb.

Les *acides* formés par le *molybdène* et le *tungstène* ont aussi le même volume atomique :

|     |   |       |           |       |   |        |
|-----|---|-------|-----------|-------|---|--------|
| M̄s | { | 3,460 | Thomson   | 898,3 | { | 259,61 |
|     |   | 3,49  | Berzélius |       |   | {      |

$$\dot{W} \left\{ \begin{array}{l} 5,274 \text{ Herapath} \\ 6,120 \text{ Berzélius} \\ 7,140 \text{ Karsten.} \end{array} \right\} 1483,2 \left\{ \begin{array}{l} 281,23 \\ 242,36 \\ 207,73 \end{array} \right.$$

On peut bien supposer que cette égalité du volume atomique est aussi partagée par l'*acide chromique*. En prenant la moyenne des nombres trouvés pour l'acide molybdique comme le volume atomique de ce groupe, on aura le poids spécifique de l'acide chromique

$$= \frac{651,82}{258,50} = 2,52.$$

L'*acide sulfurique* est isomorphe avec l'acide chromique et il a aussi le volume atomique des acides du groupe précédent :

$$\dot{S} \left\{ \begin{array}{l} 1,970 \text{ Bussy.....} \\ 1,975 \text{ Baumgartner} \end{array} \right\} 501,17 \left\{ \begin{array}{l} 254,39 \\ 256,35 \end{array} \right.$$

mais le *soufre* n'a pas le volume atomique du chrôme :

$$S \quad 1,989 \text{ Karsten.} \quad 201,17 \quad 101,14$$

Le *platine*, le *palladium*, l'*iridium* et l'*osmium* forment des chlorides doubles qui sont isomorphes. Le volume atomique de ces métaux est le même :

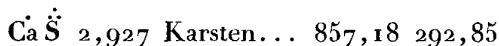
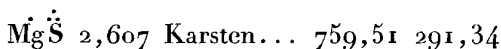
$$\begin{array}{l} \text{Pt} \quad 21,45 \quad \text{Berzélius.....} \quad 1233,3 \quad 574,95 \\ \text{Pd} \left\{ \begin{array}{l} 10,923 \text{ Breithaupt....} \\ 12,10 \text{ Vauquelin....} \\ 11,511 \text{ nombre moyen} \end{array} \right\} 665,8 \left\{ \begin{array}{l} 609,58 \\ 550,28 \\ 578,40 \end{array} \right. \\ \text{Ir} \left\{ \begin{array}{l} 19,50 \\ 23,5 \end{array} \right\} \text{Mohs.....} \quad 1233,3 \quad ? \\ \text{Os} \quad 19,5 \quad \text{Thenard.....} \quad 1244,2 \quad ? \end{array}$$

(Le poids spécifique observé pour l'iridium et l'osmium

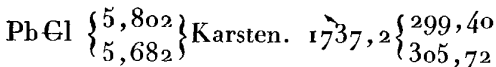
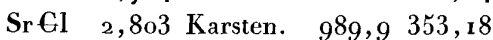
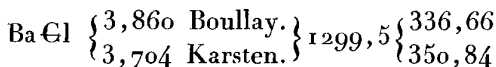
est trop douteux pour qu'on en puisse déduire le volume atomique; cependant on sait qu'il égale celui du platine.)

Considérons encore quelques exemples dans lesquels l'égalité ou l'inégalité du volume atomique a de l'importance.

Les combinaisons analogues de *magnésie* et de *chaux* semblent avoir toujours le même volume atomique. Nous avons déjà remarqué cette égalité dans les *carbonates*, nous la retrouvons dans les *sulfates* :

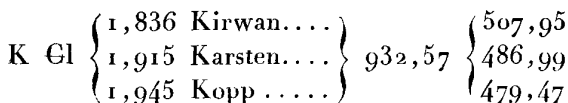


Les *chlorures* de *barium* et de *strontium* partagent le même volume atomique, mais le *chlorure de plomb* en diffère tant qu'on n'en peut pas attribuer la cause aux fautes de l'observation :



Toutes les combinaisons analogues de *potassium* et d'*ammonium* ont le même volume atomique. Les combinaisons correspondantes de *sodium* ne suivent pas du tout cette coïncidence, mais le volume atomique en coïncide avec celui des combinaisons analogues d'*argent*.

Voici les *chlorures* :



|                    |                                                                       |            |                                                                |                                                                           |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| NH <sup>+</sup> Cl | $\left\{ \begin{array}{l} 1,450 \\ 1,528 \\ 1,50 \end{array} \right.$ | Wattson... | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 669,61$ | $\left\{ \begin{array}{l} 461,81 \\ 438,24 \\ 446,41 \end{array} \right.$ |
|                    |                                                                       | Mohs....   |                                                                |                                                                           |
|                    |                                                                       | Kopp....   |                                                                |                                                                           |
| Na Cl              | $\left\{ \begin{array}{l} 2,078 \\ 2,15 \end{array} \right.$          | Karsten... | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 733,55$    | $\left\{ \begin{array}{l} 353,01 \\ 341,18 \end{array} \right.$           |
|                    |                                                                       | Kopp....   |                                                                |                                                                           |
| Ag Cl              | $\left\{ \begin{array}{l} 5,501 \\ 5,458 \end{array} \right.$         | Karsten... | $1794,3$                                                       | $\left\{ \begin{array}{l} 326,18 \\ 328,75 \end{array} \right.$           |

## Les nitrates :

|                                   |                                                                                 |             |                                                                   |                                                                                     |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| K $\ddot{\text{N}}$               | $\left\{ \begin{array}{l} 1,933 \\ 2,101 \\ 2,058 \end{array} \right.$          | Wattson...  | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 1267,0$    | $\left\{ \begin{array}{l} 655,47 \\ 603,04 \\ 615,64 \end{array} \right.$           |
|                                   |                                                                                 | Karsten..   |                                                                   |                                                                                     |
|                                   |                                                                                 | Kopp....    |                                                                   |                                                                                     |
| NH <sup>+</sup> $\ddot{\text{N}}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1,707 \\ 1,579 \end{array} \right.$                   | Kopp....    | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 1004,0$       | $\left\{ \begin{array}{l} 588,16 \\ 635,84 \end{array} \right.$                     |
|                                   |                                                                                 | Hassenfratz |                                                                   |                                                                                     |
| Na $\ddot{\text{N}}$              | $\left\{ \begin{array}{l} 2,256 \\ 2,188 \\ 2,096 \\ 2,096 \end{array} \right.$ | Karsten..   | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} 1067,9$ | $\left\{ \begin{array}{l} 473,35 \\ 488,07 \\ 509,50 \\ 485,43 \end{array} \right.$ |
|                                   |                                                                                 | Marx.....   |                                                                   |                                                                                     |
|                                   |                                                                                 | Klaproth..  |                                                                   |                                                                                     |
|                                   |                                                                                 | Kopp....    |                                                                   |                                                                                     |
| Ag $\ddot{\text{N}}$              | 4,355                                                                           | Karsten.... | 2128,7                                                            | 488,79                                                                              |

## Les carbonates :

|                      |       |            |        |        |
|----------------------|-------|------------|--------|--------|
| K $\ddot{\text{C}}$  | 2,264 | Karsten... | 866,36 | 382,67 |
| Na $\ddot{\text{C}}$ | 2,466 | Karsten... | 667,34 | 276,86 |
| Ag $\ddot{\text{C}}$ | 6,077 | Karsten... | 1728,1 | 284,36 |

J'ai déjà mentionné les sulfates d'*argent* et de *soude*; leur volume atomique est = 364. Celui du *sulfate de potassium* en diffère encore :

|                     |       |            |        |        |
|---------------------|-------|------------|--------|--------|
| K $\ddot{\text{S}}$ | 2,623 | Karsten... | 1091,1 | 415,97 |
|---------------------|-------|------------|--------|--------|

On a supposé que les combinaisons du sodium sont

dimorphes et que dans la forme inconnue elles sont isomorphes avec les combinaisons correspondantes du potassium. Dans ce cas les deux modifications des sels de sodium devraient avoir des densités respectives plus différentes que toutes celles observées jusqu'à présent. On pourrait supposer plutôt que le potassium et l'ammonium sont dans le même rapport que le fer et le manganèse, le cobalt et le nickel, le platine et le palladium, et que le volume atomique est le même. Le volume atomique du potassium étant égal à 566,39, la densité de l'ammonium serait alors  $= \frac{276,96}{566,39} = 0,40$ . Ainsi l'on pourrait s'expliquer fort bien l'intumescence que le mercure fait voir en formant l'amalgame d'ammonium. Dix parties en poids de mercure, en s'unissant à une partie d'ammonium, donneraient un amalgame de la densité = 3,4; il faudrait que le volume du mercure devînt 4,4 fois plus grand qu'il ne l'était avant l'amalgamation.

Le *chlore*, l'*iode*, le *brome*, le *fluor*, le *cyanogène* ont toutes les propriétés chimiques presque les mêmes; ils ont aussi le même volume atomique :

|    |       |                 |        |        |
|----|-------|-----------------|--------|--------|
| Cl | 1,33  | Faraday . . .   | 221,33 | 166,42 |
| J  | 4,948 | Gay-Lussac.     | 789,15 | 159,49 |
| Br | 2,99  | Lôwig . . . . . | 489,15 | 163,60 |

Les petites différences entre les nombres trouvés pour le volume atomique s'expliquent suffisamment parce que l'influence de la chaleur sur la densité n'est pas la même dans ces trois substances, et que, outre cela, l'observation du poids spécifique du chlore liquide est très difficile. Je crois que le volume trouvé pour l'iode doit être considéré comme le plus sûr et se rapprochant le plus de la



vérité, et nous pouvons nous en servir pour chercher la densité du *fluor* liquide. On ne peut pas douter que le poids spécifique de ce corps ne soit à peu près.....

$$= \frac{116,90}{159,49} = 0,733.$$

On trouve encore la densité du *cyanogène* liquide

$$= \frac{164,96}{159,49} = 1,034. \text{ En admettant que l'observation}$$

directe est altérée par les mêmes fautes que l'observation de la densité du chlore liquide (ce qu'on peut supposer, parce qu'il faut condenser artificiellement l'un et l'autre corps) et en substituant le volume atomique de la dernière substance, on trouve le poids spécifique du cyanogène

$$= \frac{164,96}{166,42} = 0,98. \text{ Faraday dit qu'il l'a observé}$$

$$= 0,9 \text{ à peu près.}$$

Les considérations qui précèdent nous conduisent également à une conclusion fort remarquable, savoir qu'il y a des substances dont le poids atomique varie selon que la substance est isolée ou combinée : l'*argent* et le *sodium* sont dans ce cas. Les poids atomiques adoptés par M. Berzélius seraient alors admissibles pour les combinaisons ; il faudrait grouper l'*argent*, avec la moitié du poids atomique qu'il a dans ses combinaisons, près de l'*or* ; le *sodium*, avec le double du poids atomique qu'il a dans ses combinaisons, près du *kalium*. En déterminant la chaleur spécifique de l'*argent*, on a prouvé à l'évidence que le poids atomique de ce métal isolé n'est que la moitié du nombre fixé par M. Berzélius. Il est aussi certain que pour les combinaisons, ce dernier nombre est seul admissible. Quant au *sodium*, on n'en connaît pas encore la chaleur spécifique.

Les substances *dimorphes* ont deux formes cristallines ;

et par cela même sans doute aussi deux volumes atomiques, ce qui s'aperçoit déjà par la densité différente des modifications différentes. La forme cristalline de telle substance dépend de la température dans laquelle la cristallisation a eu lieu (nous avons déjà trouvé comment la température peut faire varier la forme). Les poids spécifiques d'un corps dimorphe dans ses formes diverses ne diffèrent entre eux que fort peu. Supposons donc deux formes cristallines qui exigent à peu près le même volume atomique : une substance jouissant à une certaine température d'un de ces volumes et dont la variation du volume atomique par la chaleur peut égaler la différence entre les deux volumes atomiques exigés par les deux formes, sera une substance dimorphe. Mais avant de pouvoir dire quelque chose de sûr sur cet objet, il faudra d'abord déterminer exactement les relations entre le volume atomique et la forme cristalline.

Dans ce qui précède, je crois avoir fait connaître des considérations qui poussées plus loin ne manqueront certainement pas d'utilité pour la chimie. Au moins je crois avoir démontré que la densité n'est pas une qualité indifférente quant à la nature des corps solides, qu'elle n'est pas seulement utile dans quelques cas pour faire reconnaître la pureté d'une substance ou la valeur d'un mélange. Il est très vraisemblable que la connaissance de la composition (du poids atomique) d'un corps et de sa densité suffit pour en déduire la forme cristalline. Ce que je viens de dire servira peut-être pour ajouter de nouveaux principes encore à nos connaissances sur l'isomorphisme, et à déterminer plus strictement les cas où l'isomorphisme a lieu. Je n'ai pu m'occuper que très peu de cette foule de problèmes qui se trouvent en rapport avec le sujet en

question, mais je ne crois pas qu'une première recherche puisse épuiser une matière aussi étendue que celle que nous venons de considérer (1).



*Sur la soudabilité des métaux et sur le damassé  
d'or et d'argent ;*

PAR M. J. FOURNET.



C'est un préjugé admis en chimie, que parmi tous les métaux il n'y a que le fer et le platine qui jouissent de la propriété de se souder à eux-mêmes sans fusion préalable. Cependant quand on voit deux lames de plomb, parfaitement polies, acquérir par la simple pression une telle adhérence l'une pour l'autre, que malgré l'imperfection du contact, il faut un poids de plusieurs livres pour opérer la séparation, et qu'après cette disjonction les surfaces présentent de véritables étirements, on arrive à concevoir que le plomb lui-même doit être rangé au nombre

---

(1) Les premières considérations sur les volumes atomiques sont dues à M. Dumas, qui les a exposées, il y a près de vingt ans, dans le *Journal de Physique*. Ces considérations, reproduites dans le premier volume du *Traité de Chimie appliquée aux arts*, se trouvent également développées dans la philosophie chimique qui termine la dernière édition de la *Chimie* de Thenard. De mon côté, je me suis occupé du même sujet, bien que sous un point de vue différent. Je publierai, dans un prochain numéro des *Annales de Chimie et de Physique*, un travail que j'ai terminé il y a déjà bien longtemps, et pour lequel j'ai entrepris la détermination de la densité d'un assez grand nombre de substances. Plusieurs de ces substances ne sont pas mentionnées dans l'intéressant Mémoire de M. Kopp.

(Note de M. BOUSSINGAULT.)

des métaux soudables, avec cette seule différence qu'au lieu d'exiger une température plus ou moins élevée, il possède déjà, dans les circonstances ordinaires, la mollesse suffisante pour que la soudure puisse avoir lieu.

Cette dernière considération m'a fait entrevoir la possibilité de traiter diverses poussières métalliques de manière à les amener à un état d'agglomération, de ductilité et de cohésion parfaites sans passer par l'intermédiaire de la fusion. J'exceptai pourtant du nombre les métaux aigres et fragiles, car le choc du marteau et la pression détruisent leur agrégation au lieu de l'augmenter. Cependant il serait peut-être possible de trouver des circonstances favorables à la cohésion de quelques-uns d'entre eux, puisque le zinc, par exemple, se laisse très bien étirer à la filière, à une température voisine du point d'ébullition de l'eau, et que j'ai obtenu une fois accidentellement du bismuth très pur et très ductile par une sorte de liquidation, en opérant la sulfuration partielle d'une masse de ce métal; si même ma mémoire ne me trompe pas, M. Chaudet serait parvenu au même résultat en suivant une autre marche.

Il était évident encore qu'il fallait éviter, dans ces opérations, les interpositions des poussières étrangères au métal à souder, parce qu'elles s'opposent au rapprochement de ses molécules; par conséquent aussi il fallait éviter dans l'opération la formation des oxides qui jouent le même rôle que les autres poussières. Le fer, par exemple, se soude à lui-même, parce qu'il est capable de supporter, sans se fondre, une forte chaleur blanche qui permet d'obtenir la fusion de l'oxide des battitures que les coups de marteau font jaillir hors des surfaces mises en contact; c'est encore par la raison contraire que le même fer sim-

plement étiré au laminoir, et conservant une partie de son oxide dans l'intérieur de ses pores, n'offre souvent autre chose qu'un paquet de fibres sans union intime, et entre lesquelles la loupe fait reconnaître une poussière grisâtre qui n'est que l'oxide interposé dont la présence détruit la cohésion de l'ensemble.

Ceci posé, j'opérai d'abord sur de l'argent pulvérulent réduit du chlorure par l'acide sulfurique et le zinc. Cette poudre, tassée dans un creuset, fut soumise à un simple recuit, qui en rapprocha les molécules suffisamment pour qu'elles pussent supporter sans gerçures de très légers coups de marteau. Cette première précaution prise, je chauffai de nouveau, puis je soumis la masse à un nouveau martelage, et ainsi de suite, en sorte qu'au bout de quelques opérations, j'obtins une barre parfaitement tenace, ductile et homogène, que je laminai, et dont je fis fabriquer, par la méthode du *repoussé*, un vase dont le poli mit en évidence la parfaite homogénéité. Ce traitement est, comme on le voit, la répétition exacte de celui qui a été suivi pour le platine.

J'essayai ensuite l'or obtenu en poudre par l'inquartation et le départ à l'eau forte; les résultats furent absolument les mêmes que pour l'argent.

Le cuivre devait se comporter d'une manière identique si je parvenais à m'opposer à la formation de l'oxide, et je tentai l'expérience sur la poudre métallique provenant de la réduction du peroxide par un courant de gaz hydrogène. Cependant j'éprouvai de grandes difficultés, à cause de la facilité avec laquelle il se forme des traces d'oxide, même en opérant sous le charbon. La méthode qui m'a le mieux réussi est la suivante. Je choisis, dans le tube qui a servi à la réduction, un grumeau à peine co-

hérent de la grosseur d'une noisette; je l'imbibe d'huile et chauffe rapidement au rouge, à l'aide du feu réductif du chalumeau, puis je martèle avec les plus grandes précautions; j'imbibe de nouveau d'huile, et ainsi de suite, en sorte que finalement il me reste, après un déchet notable, un petit prisme de cuivre rouge ductile que je peux ensuite forger et laminier comme l'or et l'argent.

Il est évident que l'oxide de nickel, qui se réduit par le moindre contact des vapeurs charbonneuses, et que la flamme réductrice du chalumeau précipite instantanément sous forme de poudre métallique, même au milieu du borax, se comporterait comme les métaux précédents, et qu'il serait possible d'obtenir ainsi des lames de ce métal jusqu'à présent si réfractaire.

Quoi qu'il en soit, la réussite si facile de mes tentatives sur l'or et l'argent me fit concevoir la possibilité d'obtenir un damassé de ces deux métaux, damassé qu'il est impossible de produire par la fusion. Pour cela, je disposai alternativement dans un creuset des couches de poudres d'argent et d'or, et l'opération me réussit à souhait, en suivant la même marche que pour les métaux pris isolément; mais la méthode imparfaite que je viens de décrire est naturellement susceptible de grands perfectionnements. On pourrait, par exemple, par le secours de la presse hydraulique, former une plaque de poudre d'argent suffisamment agglomérée pour se soutenir par elle-même. Cette plaque serait découpée à l'aide d'un emporte-pièce, et l'on remplirait les vides avec de la poudre d'or aussi agglomérée. Il en résulterait une sorte de marqueterie que l'on condenserait par le recuit, puis par le martelage, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la masse eût acquis la densité et la cohésion métalliques. On con-

çoit qu'il serait très essentiel dans cette préparation de tenir compte de la contractilité des métaux; autrement il y aurait des solutions de continuité, et par suite des déchirures. Cependant il ne faut pas trop s'effrayer de quelques légères gerçures qui pourraient se manifester au début de l'opération, car l'expérience m'a appris qu'elles finissent par disparaître sous l'effet du marteau et du rapprochement moléculaire. Il serait possible d'obtenir ainsi des caractères, des devises, des marbrures, en un mot des dessins quelconques d'or incrustés ou damassés dans une plaque d'argent, et réciproquement. Il serait possible encore de superposer l'or à l'argent, et de fabriquer directement par ce procédé un doré aussi épais que l'on voudrait, et plus solide que le vermeil ou le simple plaqué.

Le damassé serait encore susceptible d'être varié en polissant la surface or et argent, ou bien en donnant le mat soit à l'argent seulement par les eaux fortes, soit à l'or en passant sur sa surface du mercure que l'on vaporiserait ensuite. On pourrait encore modifier les résultats, et produire des colorations en *niellant* l'argent. Cette opération m'a très bien réussi, en enduisant la surface d'une lame d'argent avec de l'hydrosulfate d'ammoniaque, et en exposant le tout dans une moufle au degré de chaleur strictement nécessaire pour effectuer la combinaison du soufre et de l'argent; après quoi il faut retirer du feu, car autrement les inégales dilatations du sulfure et du métal détermineraient un décapage qui s'annonce par la décrépitation du sulfure. La masse ainsi sulfurée est d'abord terne et noire, mais le laminage que permet la ductibilité du sulfure d'argent en rapproche ensuite suffisamment les molécules pour que son éclat métallique et sa couleur bleu d'acier soient mis en évidence.

Je dois ajouter encore que, pour obtenir des effets agréables, il faut éviter de mettre l'or en trop petites masses dans l'argent; car dans ce cas il se forme un alliage des deux métaux identique à l'or anglais, qui, à cause de sa pâleur, ressort peu vivement sur la lame d'argent.

Par la même raison il faut se garder de pousser le laminage trop loin, autrement les parties d'or et d'argent qui sont alliées au contact s'étirent fortement, et forment une zone intermédiaire plus ou moins large, dont la nuance est peu agréable. Cependant, en prenant les précautions convenables, on peut encore mettre à profit cette propriété que possèdent les deux métaux de s'allier sans fusion; car, en passant ensuite les lames damassées à l'eau seconde, on obtient une première série de zones ou de marbrures mates provenant de l'argent pur, puis une seconde série de veines blanches ou d'un jaune pâle, lesquelles, formées par l'alliage d'or et d'argent inattaquable, demeurent polies; et enfin, au milieu règnent les bandes jaunes éclatantes qui sont de l'or pur. Je dois du reste me contenter d'avoir donné ces indications bien suffisantes pour mettre nos artistes sur la voie du perfectionnement, s'ils jugent que la découverte que je livre à la publicité soit susceptible de quelque emploi.

---



---

*Nouvelles recherches sur la pluie;*

PAR M. le professeur PHILLIPS.

( *Athenæum* du 10 octobre 1840. )

---

M. Phillips a communiqué à la réunion de l'Association Britannique, tenue à Glasgow à la fin de septembre, le résultat des recherches qu'il a faites sur la quantité de pluie qui tombe à différentes hauteurs. Il a placé dans son jardin quatre vases différents destinés à recevoir la pluie, le premier au niveau du sol, le second à trois pieds au-dessus, le troisième à six et le quatrième à douze ; les pieds sont des pieds français. La quantité de pluie tombée dans les mêmes circonstances a toujours été plus considérable dans les vases les plus rapprochés du sol.

L'auteur a fait usage d'un appareil destiné à déterminer la direction suivant laquelle la pluie tombe, et son angle d'inclinaison par rapport à la verticale. Du centre du vase destiné à recevoir la pluie part un tube terminé par un entonnoir dont l'ouverture est horizontale ; quatre autres tubes verticaux comme le premier, et communiquant avec le réservoir, sont placés autour du tube central, et sont terminés par des entonnoirs dont l'ouverture est verticale. Une partie de la pluie tombe toujours nécessairement par l'ouverture horizontale du tube central ; l'autre partie pénètre suivant la direction du vent par l'ouverture verticale de l'un ou de l'autre des quatre tubes extérieurs ; on détermine ainsi la direction de la pluie. Quant à son inclinaison, il est facile de la calculer

en comparant la quantité de pluie qui tombe par les tubes extérieurs. Au moyen d'observations faites pendant quelques mois avec cet appareil, l'auteur a trouvé que l'angle d'inclinaison de la pluie variait de 0 à 6°, à 13°, à 17°; il allait quelquefois jusqu'à 35°. Il n'a pas remarqué que ces différences d'inclinaison exerçassent la moindre influence sur les rapports qui existent entre les quantités de pluie reçues à différentes hauteurs.



*Observations sur quelques points relatifs à la théorie  
du galvanisme;*

PAR M. LENZ.

(*Annales de Poggendorff*, tome XLVII.)

(Extrait par M. A. de la Rive, Bibliothèque universelle, t. XXX, p. 210.)

---

Dans ce travail, M. Lenz s'occupe d'abord de la résistance variable que le courant électrique éprouve à passer d'un conducteur solide dans un liquide, et réciproquement. Il se sert d'un courant produit par induction au moyen d'un aimant, afin qu'il soit plus constant. Différents essais, faits successivement avec des plaques de platine et des lames de cuivre, et de l'acide hydrochlorique plus ou moins étendu, lui prouvent que la transmission est d'autant plus facile qu'il y a plus d'action chimique entre le liquide et la plaque métallique. Il rappelle que Fechner avait trouvé déjà un résultat semblable. Il ignore qu'avant Fechner j'avais déjà démontré ce principe, d'abord en 1825, puis plus tard en 1827 dans un Mémoire où j'expose en détail ce qui concerne l'influence des alternatives des

conducteurs solides et liquides sur la transmission du courant (1). Ce dernier travail renferme des expériences tout-à-fait semblables à celles dont parle M. Lenz.

M. Lenz passe ensuite aux conséquences qui résultent, pour les théories de l'électricité voltaïque, de l'influence qu'exercent sur l'intensité du courant électrique les différentes causes de résistance qu'il rencontre dans son trajet, et en particulier celle dont nous venons de parler. Il se plaint que les physiciens étrangers à l'Allemagne n'y aient jamais eu égard; et cependant, dans le Mémoire que je viens de citer, fait en 1827, et imprimé au commencement de 1828, je cherche à démontrer par la voie expérimentale que l'intensité du courant voltaïque dépend des trois mêmes causes de résistance qu'énumère M. L., et surtout de celle dont il s'agit ici. Mais je ne trouve rien dans cette circonstance qui soit plus favorable à la théorie du contact qu'à la théorie chimique. L'auteur croit que c'est en tenant compte de ces causes de résistance que l'on peut expliquer pourquoi la pile de Becquerel produit des effets chimiques et non pas des effets calorifiques. Cette pile, comme on se le rappelle, repose sur l'action mutuelle qu'exercent l'une sur l'autre une solution acide et une solution alcaline séparées par un diaphragme, et dans chacune desquelles plonge une lame de platine, les deux lames de platine servant à fermer le circuit au moyen d'un conducteur qui les réunit. Cet appareil donne lieu à un grand dégagement du gaz sur les lames de platine, mais les effets magnétiques du courant très faibles, et ses effets calorifiques sont nuls. Je suis disposé à croire que l'explication

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 213, et t. XXXVII, p. 267.

de M. Lenz est juste, et que c'est à la résistance qu'éprouve le courant à passer des liquides dans les lames de platine, qu'est dû son peu d'effet dynamique dans le conducteur métallique qui réunit les deux lames.

L'auteur termine en remarquant qu'on n'a pas tenu assez compte, dans l'étude des phénomènes, des modifications qu'éprouvent les surfaces des plaques métalliques de la part des liquides dans lesquels elles plongent pour transmettre les courants; il serait disposé à croire que c'est à ces modifications qui ont lieu sur les lames de platine dans la pile de Becquerel, plutôt qu'à l'action mutuelle des deux liquides, que serait dû le courant produit par cette pile. Cependant il ne trouve pas ses expériences encore assez concluantes pour affirmer qu'il en est ainsi. Je suis convaincu, comme l'auteur, que les modifications dont il parle et qui produisent les polarités secondaires sont très importantes. Elles me paraissent simplement être le résultat d'une action chimique exercée sur les plaques, soit directement par le liquide dans lequel elles plongent, soit indirectement par le courant qu'elles transmettent dans ce liquide, et qui, en déposant sur leur surface les produits de la décomposition chimique qu'il a opérée, produit un effet d'oxidation ou de réduction. Je crois avoir prouvé que le platine, l'or et en général les métaux peu oxidables peuvent éprouver ce genre d'action qui, présenté sous le nom général de modification de la surface, offre quelque chose de mystérieux et de peu clair.

A. DE LA RIVE.

---

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1840.

| JOURS. | 9 HEURES DU MATIN. |                  |      | MIDI.           |                  |      | 3 HEURES DU SOIR. |                  |      | 9 HEURES DU SOIR. |                  |      | THERMOMÉT. |        | ÉTAT DU CIEL.                     |         | VENTS          |       |
|--------|--------------------|------------------|------|-----------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|------------|--------|-----------------------------------|---------|----------------|-------|
|        | Barom.<br>à 0°.    | Therm.<br>extér. | Hyt. | Barom.<br>à 0°. | Therm.<br>extér. | Hyt. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hyt. | Barom.<br>à 0°.   | Therm.<br>extér. | Hyt. | Maxim.     | Minim. | A MIDI.                           | A MIDI. | E. N. E.       | MIDI. |
| 1      | 759,95             | + 1,2            |      | 789,61          | + 5,8            |      | 789,45            | + 7,2            |      | 760,00            | + 3,5            |      | + 7,3      | - 0,3  | Beau.....                         |         | E. N. E.       |       |
| 2      | 760,48             | + 4,0            |      | 760,74          | + 5,2            |      | 761,16            | + 7,7            |      | 764,06            | + 6,0            |      | + 7,7      | - 2,0  | Brouillard épais.....             |         | S. E.          |       |
| 3      | 768,01             | + 3,6            |      | 768,52          | + 5,4            |      | 768,35            | + 5,9            |      | 769,86            | + 4,9            |      | + 5,9      | + 3,0  | Éclairs.....                      |         | E. N. E.       |       |
| 4      | 769,21             | + 2,9            |      | 768,48          | + 4,5            |      | 767,23            | + 5,2            |      | 767,53            | + 2,6            |      | + 4,3      | + 1,7  | Beau.....                         |         | N. N. E.       |       |
| 5      | 766,15             | + 0,2            |      | 765,04          | + 2,5            |      | 763,86            | + 3,3            |      | 763,55            | + 0,6            |      | + 3,4      | + 1,3  | Beau.....                         |         | N. N. E.       |       |
| 6      | 761,75             | - 3,6            |      | 761,10          | - 2,6            |      | 760,42            | - 2,5            |      | 759,78            | - 2,2            |      | - 2,4      | - 4,3  | Brouillard épais.....             |         | N. N. E.       |       |
| 7      | 757,08             | - 2,0            |      | 765,49          | - 1,8            |      | 762,81            | - 1,7            |      | 749,66            | - 2,0            |      | - 1,7      | - 2,5  | Couvert.....                      |         | E. S. E.       |       |
| 8      | 743,43             | - 0,3            |      | 742,39          | + 3,2            |      | 742,60            | + 5,0            |      | 744,73            | + 3,3            |      | + 5,0      | + 4,5  | Éclairs.....                      |         | S. E.          |       |
| 9      | 752,54             | - 0,9            |      | 751,21          | + 0,9            |      | 755,78            | + 1,1            |      | 759,48            | - 1,0            |      | + 1,6      | - 0,8  | Brouillard épais.....             |         | S.             |       |
| 10     | 769,71             | - 1,4            |      | 768,39          | - 0,4            |      | 767,71            | 0,0              |      | 756,13            | + 0,2            |      | + 0,2      | - 2,5  | Couvert.....                      |         | E. S. E.       |       |
| 11     | 764,21             | + 0,9            |      | 763,86          | + 1,8            |      | 763,47            | + 1,9            |      | 764,13            | + 2,0            |      | + 2,3      | - 0,8  | Couvert.....                      |         | E. S. E.       |       |
| 12     | 765,22             | + 1,1            |      | 766,68          | + 2,7            |      | 769,58            | + 2,5            |      | 761,53            | + 1,1            |      | + 2,7      | + 1,0  | Beau.....                         |         | E. N. E.       |       |
| 13     | 769,16             | - 2,1            |      | 762,20          | - 2,4            |      | 761,90            | - 2,4            |      | 761,30            | - 2,5            |      | - 2,1      | - 2,5  | Couvert.....                      |         | E. N. E.       |       |
| 14     | 760,26             | - 6,6            |      | 769,73          | - 5,2            |      | 768,89            | - 4,6            |      | 769,60            | - 6,3            |      | - 4,8      | - 7,1  | Très nuageux.....                 |         | E. N. E.       |       |
| 15     | 761,89             | - 8,7            |      | 761,05          | - 7,1            |      | 760,53            | - 7,5            |      | 761,77            | - 9,3            |      | - 6,8      | - 9,6  | Neige.....                        |         | N. E.          |       |
| 16     | 760,68             | - 10,1           |      | 769,72          | - 7,3            |      | 768,24            | - 6,3            |      | 756,30            | - 8,0            |      | - 6,3      | - 11,4 | Légers nuages.....                |         | E. N. E.       |       |
| 17     | 763,29             | - 12,8           |      | 761,92          | - 11,0           |      | 760,90            | - 10,8           |      | 750,65            | - 11,6           |      | - 10,3     | - 13,2 | Beau.....                         |         | E.             |       |
| 18     | 744,80             | - 6,4            |      | 744,28          | - 4,2            |      | 744,67            | - 8,9            |      | 746,77            | - 9,5            |      | - 3,7      | - 11,9 | Neige abondante.....              |         | E. N. E.       |       |
| 19     | 743,31             | - 1,6            |      | 742,74          | 0,0              |      | 742,05            | + 1,3            |      | 744,28            | + 1,3            |      | + 2,0      | - 10,0 | Brouillard.....                   |         | E. N. E.       |       |
| 20     | 749,22             | - 1,5            |      | 760,85          | - 1,3            |      | 762,12            | - 2,2            |      | 755,51            | - 2,4            |      | + 1,2      | - 2,6  | Couvert.....                      |         | N. E.          |       |
| 21     | 759,32             | - 1,3            |      | 760,19          | + 0,1            |      | 760,11            | + 0,6            |      | 761,89            | - 0,2            |      | + 0,6      | - 3,5  | Couvert.....                      |         | N. E.          |       |
| 22     | 764,21             | - 2,1            |      | 763,83          | + 0,7            |      | 763,41            | + 0,8            |      | 762,87            | - 2,1            |      | + 1,4      | - 2,2  | Beau.....                         |         | E.             |       |
| 23     | 760,29             | - 5,8            |      | 769,19          | - 3,8            |      | 768,12            | - 2,5            |      | 767,59            | - 5,0            |      | - 2,7      | - 6,1  | Vapeureux.....                    |         | E. N. E.       |       |
| 24     | 760,05             | - 8,2            |      | 769,18          | - 4,6            |      | 769,62            | - 3,0            |      | 761,83            | - 7,4            |      | - 3,2      | - 10,8 | Beau.....                         |         | O.             |       |
| 25     | 766,80             | - 9,2            |      | 766,38          | - 6,6            |      | 766,62            | - 3,2            |      | 769,07            | - 6,3            |      | + 0,7      | - 9,0  | Couvert.....                      |         | N. E.          |       |
| 26     | 772,13             | - 6,2            |      | 772,74          | - 1,7            |      | 772,47            | - 1,0            |      | 773,56            | - 4,0            |      | + 1,6      | - 6,2  | Beau.....                         |         | O. S. O.       |       |
| 27     | 773,86             | - 3,9            |      | 773,26          | - 2,7            |      | 772,20            | - 1,8            |      | 771,36            | - 7,0            |      | - 2,3      | - 9,5  | Beau.....                         |         | N. E.          |       |
| 28     | 763,02             | - 5,2            |      | 767,48          | - 4,6            |      | 766,78            | - 4,3            |      | 766,00            | - 5,8            |      | + 0,2      | - 9,3  | Nuageux.....                      |         | N. E.          |       |
| 29     | 765,25             | - 7,7            |      | 764,76          | - 2,3            |      | 763,88            | - 0,8            |      | 764,11            | 0,0              |      | + 1,9      | - 0,4  | Beau.....                         |         | S. E.          |       |
| 30     | 766,62             | + 1,9            |      | 766,70          | + 2,0            |      | 766,80            | + 1,3            |      | 765,58            | 0,0              |      | + 1,9      | - 0,4  | Brouillard.....                   |         | S. E.          |       |
| 31     | 765,61             | + 1,2            |      | 766,83          | + 2,2            |      | 766,37            | + 2,9            |      | 758,46            | + 3,1            |      | + 3,7      | - 0,9  | Couvert.....                      |         | S. O.          |       |
| 1      | 769,83             | + 0,3            |      | 769,39          | + 2,3            |      | 768,94            | + 3,1            |      | 759,33            | + 1,6            |      | + 3,2      | - 0,9  | ... Moy. du 1 <sup>er</sup> au 10 |         | Pluie en cent. |       |
| 2      | 754,77             | - 4,7            |      | 764,50          | - 3,4            |      | 764,22            | - 3,2            |      | 755,21            | - 4,5            |      | - 2,8      | - 7,0  | ... Moy. du 11 au 20              |         | Cour.          |       |
| 3      | 764,84             | - 4,2            |      | 764,59          | - 1,9            |      | 764,22            | - 1,0            |      | 764,77            | - 3,1            |      | - 0,4      | - 6,1  | ... Moy. du 21 au 31              |         | Terr.          |       |
|        | 759,98             | - 2,9            |      | 769,66          | - 1,0            |      | 769,22            | + 0,4            |      | 759,84            | + 2,1            |      | 0,0        | - 4,7  | ... Moyennes du mois.....         |         | — 2,3          |       |

---

# TABLE DES MATIÈRES

contenues dans ce volume.

---

|                                                                                                                                                     | Pages. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Nouvelle méthode d'analyse pour l'évaluation des principes constituants des matières organiques; par M. PERSOZ.                                     | 5      |
| Appareil pour mesurer les gaz; par M. PERSOZ.....                                                                                                   | 21     |
| Notice sur le procédé de galvanoplastique découvert par M. Jacoby, de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg; par M. ANATOLE DE DEMIDOFF..... | 25     |
| Études sur l'essence de térébenthine; par M. DEVILLE ...                                                                                            | 37     |
| Recherches thermo-chimiques; par M. HESS.....                                                                                                       | 80     |
| Observations sur le diluvium scandinave, faites pendant un voyage dans le nord de l'Europe; par M. DUROCHER.                                        | 103    |
| Note sur le minium; par M. A. LEVOL.....                                                                                                            | 108    |
| Observations météorologiques du mois de Septembre.....                                                                                              | 112    |
| Quelques recherches sur la chaleur spécifique; par MM. les professeurs DE LA RIVE et MARCET.....                                                    | 113    |
| Sur le kermès minéral; par M. HENRI ROSE.....                                                                                                       | 144    |
| Mémoire sur une loi relative aux densités des composés binaires, formés en proportions multiples; par M. F. AMERMULLER.....                         | 174    |
| • Note de M. Poggendorff.....                                                                                                                       | 191    |
| Recherches chimiques sur l'huile de pommes de terre; par M. AUGUSTE CAHOURS.....                                                                    | 193    |
| Note sur les causes qui déterminent le degré d'élévation des sons; par M. FÉLIX SAVART.....                                                         | 205    |
| Note sur l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acide camphorique anhydre; par M. PHILIPPE WALTER..                                         | 212    |
| Note sur une cire fossile de la Gallicie; par M. PHILIPPE WALTER.....                                                                               | 214    |
| Préparation de l'éther hydrotellurique; par M. F. WOHLER.                                                                                           | 215    |
| Sur la matière cireuse de la canne à sucre; par M. AVEQUIN.                                                                                         | 218    |
| Note sur la composition de la cérosie; par M. DUMAS....                                                                                             | 222    |



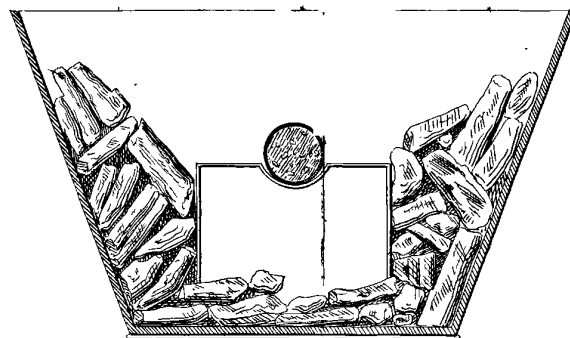
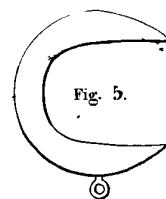
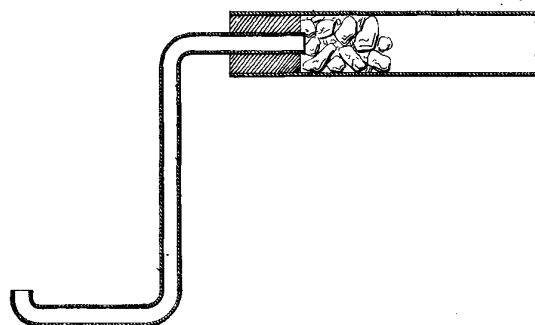
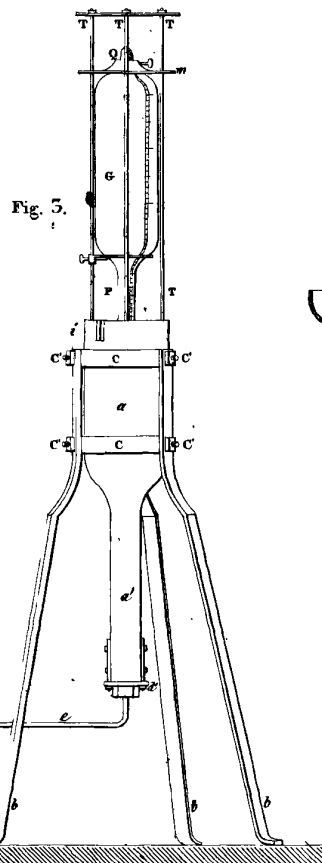
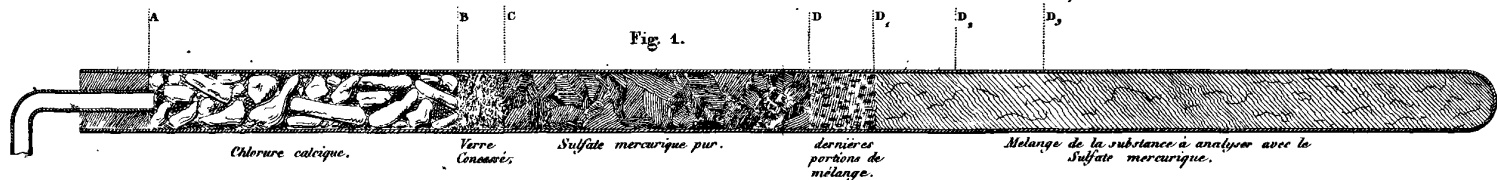
---

---

### ERRATA.

- Page 180, ligne 3, *au lieu de*  $0,712 - 0,79$ , *lisez*  $0,712 = 0,79$
- Page 180, ligne 13, *au lieu de* 2 atomes de platine et 4 atomes de soufre, *lisez* 2 atomes de platine et 2 atomes de soufre
- Page 183, ligne 3 en remontant, *au lieu de*  $7 \times 2,854 = 5,708$  étain, *lisez*  $2 \times 2,854 = 5,708$  étain
- Page 184, ligne 5, *au lieu de*  $\frac{2}{7} \pm 2 \times 2,854$ , *lisez*  $\frac{2}{7} \times 2 \times 2,854$
- Page 189, ligne 11, *au lieu de* composés; avec cette modification que la première, *lisez* composés; avec cette modification la première
- Page 190, ligne 19, *au lieu de* protochlorure d'étain, *lisez* protosulfure d'étain
- Page 191, ligne 3 en remontant, *au lieu de* sont-elles, *lisez* sont entre elles
- Page 191, ligne dernière, *au lieu de* par certaines fonctions simples? *lisez* par certaines fractions simples.
- Page 192, ligne 12, 3<sup>me</sup> col. du tableau, *au lieu de*  $6,398 = \frac{2}{3} \times 4,265$ , *lisez*  $6,398 = \frac{2}{3} \times 4,265$
- Page 192, ligne 12, 3<sup>me</sup> col. du tableau, *au lieu de*  $8,293 = \frac{2}{3} \times 5,469$ , *lisez*  $8,293 \times \frac{3}{2} \times 5,469$
- Page 192, ligne 12 en remontant, *au lieu de* calculé d'après, *lisez* calculées d'après
- Page 192, ligne 10 en remontant, *au lieu de* d'après la densité de la combinaison, *lisez* d'après la densité observée de la combinaison
- Page 193, ligne 7, *au lieu de* ont des fractions qui sont le quotient du nombre d'atomes de la combinaison inférieure par le nombre d'atomes de la combinaison supérieure, *lisez* sont des fractions qui expriment le rapport des atomes de la combinaison inférieure aux atomes de la combinaison supérieure.
-





Echelle pour les fig 3 et 4.

