

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.
TOME LXXIII.

A LEIPZIG,
CHEZ MICHELSEN.

ANNALES

DE

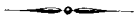
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

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



TOME SOIXANTE-TREIZIÈME.



PARIS,

FORTIN, MASSON ET C^{ie}, LIBRAIRES,
SUCCESEURS DE CROCHARD,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N^o 12.



IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, 12.



1840.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS

SIMPLES ET COMPOSÉS,

PAR VICTOR REGNAULT.

PREMIER MÉMOIRE,
Lu à l'Académie des Sciences, le 13 avril 1840.

Un grand nombre de physiciens se sont occupés de la détermination de la chaleur spécifique des corps, et cependant nos connaissances sur cet objet laissent encore beaucoup à désirer. Les principaux travaux qui ont été publiés sur cette matière sont ceux de Wilke, de Crawford, de Gadolin, de Dalton, de Meyer, de Lavoisier et Laplace, de Dulong et Petit, de Delaroche et Bérard, et enfin, dans ces dernières années, les travaux de MM. Neumann et Avogadro. Mais c'est seulement à partir des belles recherches de Dulong et Petit, que la ca-

capacité des corps pour la chaleur a été déterminée avec quelque précision, et que l'on a su écarter dans ces recherches délicates les principales causes d'erreur qui peuvent en troubler les résultats. Les expériences qui ont précédé celles de ces illustres physiiciens ne peuvent inspirer aucune confiance; car à côté de quelques nombres différant peu des nombres véritables, il s'en trouve une foule d'autres qui sont deux ou trois fois trop forts. Il faut en excepter cependant quelques expériences de Lavoisier et Laplace, qui paraissent avoir été faites avec beaucoup de soin, et s'éloignent peu de la vérité.

Dulong et Petit se sont occupés de la chaleur spécifique des corps dans deux circonstances différentes. Dans leur grand travail sur les lois du refroidissement, publié dans le *Journal de l'École Polytechnique*, tome XI, ils ont donné les chaleurs spécifiques de quelques substances qu'ils ont déterminées par la méthode des mélanges entre des limites de température très étendues de 0° à 350°, et ils ont fait voir que la capacité des corps pour la chaleur, de même que leur dilatabilité, va en augmentant avec la température.

Les nombres trouvés par ces habiles physiiciens sont les suivants :

	Capacité moyenne entre 0 et 100°.	Capacité moyenne entre 0 et 300°.
Fer.....	0,1098	0,1218
Mercure.....	0,0330	0,0350
Zinc.....	0,0927	0,1015
Antimoine.....	0,0507	0,0549
Argent.....	0,0557	0,0611
Cuivre.....	0,0949	0,1013
Platine.....	0,0335	0,0355
Verre.....	0,177	0,190

Quelques années plus tard, dans un Mémoire publié dans les *Annales de Physique et de Chimie*, tome X, Dulong et Petit sont revenus sur la chaleur spécifique des corps. Ils ont déterminé par un nouveau procédé, celui connu sous le nom de *méthode du refroidissement*, et dont le principe avait été donné par Meyer, la chaleur spécifique d'un certain nombre de corps simples, et en comparant ces chaleurs spécifiques aux poids atomiques correspondants, ils ont cru pouvoir établir cette loi extrêmement remarquable :

Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.

Je citerai ici le tableau des expériences sur lesquelles Dulong et Petit ont fondé leur loi :

	Chaleurs spécifiques.	Poids atomiques.	Produit du poids de chaque atome par la ca- pacité correspondante.
Bismuth. . . .	0,0288	1330	38,30
Plomb	0,0293	1295	37,94
Or.	0,0298	1243	37,04
Platine.	0,0314	1116	37,40
Étain.	0,0514	735	37,79
Argent.	0,0557	675	37,59
Zinc	0,0927	403	37,36
Tellure	0,0912	403	36,75
Cuivre.	0,0949	395,7	37,55
Nickel.	0,1035	369	38,19
Fer.	0,1100	339,2	37,31
Cobalt	0,1498	246	36,85
Soufre	0,1880	201,1	37,80

La troisième colonne du tableau renferme le produit

du poids de chaque atome par la chaleur spécifique correspondante ; ce produit doit rester constant , si la loi énoncée est exacte. On voit en effet que les nombres contenus dans la troisième colonne diffèrent assez peu les uns des autres , pour que l'on puisse attribuer les petites variations qu'ils présentent , aux erreurs inévitables des expériences. La loi de Dulong et Petit paraissait donc bien établie , elle donnait à la considération de la chaleur spécifique des corps une importance inattendue , et la plaçait parmi les points les plus remarquables de la physique générale. Cependant les anomalies n'ont pas tardé à se présenter. En effet , à l'époque où Dulong et Petit ont publié leur travail , les poids atomiques de tous les corps simples n'étaient pas encore fixés d'une manière bien certaine ; on avait souvent à choisir pour le même corps simple entre plusieurs nombres à peu près également probables , et Dulong et Petit ont naturellement donné la préférence au poids atomique qui s'accordait le mieux avec leur loi.

Les mêmes incertitudes n'existent plus aujourd'hui. Les belles découvertes de M. Mitscherlich sur l'isomorphisme , nous ont donné de nouveaux moyens pour nous guider dans le choix des poids atomiques des corps simples , et les expériences si précises de M. Berzélius ont fixé leur valeur numérique , de manière à laisser peu de doute dans l'esprit des chimistes.

Or , si l'on remplace les poids atomiques adoptés par Dulong et Petit , par ceux qui sont généralement admis maintenant , on reconnaît que leur loi est loin de se vérifier d'une manière aussi satisfaisante. On peut s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant dans lequel on a adopté les poids atomiques de M. Berzélius :

Bismuth.....	0,0288	887	25,53
Plomb.....	0,0293	1295	37,94
Or.....	0,0298	1243	37,04
Platine.....	0,0314	1233	38,72
Étain.....	0,0514	735	37,99
Argent.....	0,0557	1351	75,18
Zinc.....	0,0927	403	37,36
Tellure.....	0,0912	806	73,50
Cuivre.....	0,0949	395,7	37,55
Nickel.....	0,1035	369	38,19
Fer.....	0,1100	339,2	37,31
Cobalt.....	0,1498	369	55,28
Soufre.....	0,1880	201,1	37,80

En adoptant les nouveaux poids atomiques, la chaleur spécifique du bismuth est trop faible d'un tiers pour suivre la loi des atomes, la chaleur spécifique de l'argent et celle du tellure sont deux fois trop grandes; la chaleur spécifique du cobalt est trop forte environ du tiers; enfin la platine s'écarte également du nombre théorique; la divergence serait même beaucoup plus grande pour ce dernier métal, si l'on voulait adopter le nombre 0,0335, que Dulong et Petit ont donné dans leur premier travail pour la chaleur spécifique de ce corps. Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est alors 41,30.

Dans leurs premières recherches, Dulong et Petit ont trouvé pour la chaleur spécifique de l'antimoine, le nombre 0,0507, qui ne va pas non plus avec la loi des atomes; car le produit de ce nombre par le poids atomique est 40,94. Enfin, d'après M. Berzélius, la chaleur spécifique de l'arsenic trouvée par ces deux physiciens,

mais qui n'a pas été publiée, serait également en contradiction avec la loi générale.

On voit d'après cela que le nombre des corps simples dont les chaleurs spécifiques déterminées par Dulong et Petit ne satisfont pas à la loi des atomes, est au moins aussi grand que celui des substances simples qui y sont conformes, et que de nouvelles expériences sont devenues tout-à-fait nécessaires pour fixer les idées sur ce point important de la science.

Depuis le dernier travail de Dulong et Petit, deux physiciens distingués, M. Neumann de Königsberg, et M. Avogadro, ont fait des recherches sur les chaleurs spécifiques des corps ; mais ils ont admis la loi de Dulong et Petit comme démontrée pour les substances simples, et ils ont cherché seulement à établir une loi analogue pour les corps composés. M. Avogadro cependant a déterminé le calorique spécifique de quelques corps simples qui n'avaient pas été examinés par Dulong et Petit, notamment celui de l'iode, du carbone, du phosphore et de l'arsenic ; malheureusement la manière dont M. Avogadro a employé la méthode des mélanges ne peut pas inspirer grande confiance dans ses résultats numériques : on peut s'en convaincre par l'expérience que ce physicien cite sur la détermination de la chaleur spécifique de l'eau. Cette expérience, qui avait été entreprise pour contrôler la méthode, a donné pour la capacité de l'eau, 0,888, au lieu de 1,000. La différence (*) est très grande : M. Avogadro admet

(1) L'expérience aurait donné un nombre encore bien plus faible, si M. Avogadro ne lui faisait pas déjà subir une première correction, en admettant que le corps chauffé dans de l'eau bouillante ne possède plus que 95° au moment de son immersion dans l'eau froide destinée à recueillir la chaleur abandonnée.

qu'elle tient à des causes d'erreurs constantes dans son procédé pour toutes les substances, et afin d'en tenir compte, il calcule la chaleur spécifique des autres substances d'après ses observations, en posant la chaleur spécifique de l'eau égale à 0,888, au lieu de 1,000. Cette supposition est tout-à-fait inadmissible : les erreurs doivent varier avec la conductibilité des substances.

Je ne discuterai pas ici les résultats obtenus par MM. Neumann et Avogadro pour la capacité calorifique des corps composés, ni les lois qu'ils ont cherché à établir; cette discussion trouvera naturellement sa place dans un prochain Mémoire, où je donnerai les expériences que j'ai faites sur la chaleur spécifique des corps composés. Le travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie, ne traite que de la chaleur spécifique des corps simples.

Mais avant d'entrer dans le détail de mes expériences, je ferai quelques remarques sur les divers procédés suivis jusque ici pour la détermination du calorifique spécifique des corps.

On connaît trois méthodes générales pour déterminer la capacité des corps pour la chaleur :

- 1°. La méthode par fusion de la glace ou du calorimètre;
- 2°. La méthode des mélanges;
- 3°. La méthode du refroidissement.

La méthode par fusion de la glace peut donner des résultats exacts, mais l'emploi en sera toujours très borné, parce qu'elle s'applique difficilement à des corps de forme quelconque; cette méthode ne peut d'ailleurs être pratiquée avec quelque sûreté que lorsque la température extérieure est très peu différente de 0°.

La méthode du refroidissement, telle qu'elle a été per-

fectionnée par Dulong et Petit, n'exige l'emploi que d'une très petite quantité de matière; la substance est toujours pulvérulente ou liquide, et tous les corps peuvent être obtenus facilement sous l'un ou sous l'autre de ces deux états. Malheureusement la méthode du refroidissement repose sur plusieurs hypothèses qui sont loin d'être démontrées. On sait qu'elle consiste à placer la substance en poudre fine dans un petit vase cylindrique très mince, en argent, et à surface extérieure bien polie; l'axe de ce petit cylindre est occupé par le réservoir d'un thermomètre extrêmement sensible et dont la masse doit être très petite. La substance est fortement tassée dans le vase d'argent, puis on recouvre celui-ci d'un petit couvercle en argent poli percé au centre, pour laisser passer la tige du thermomètre. Le petit vase est ensuite chauffé à 30 ou 40°, puis transporté dans une enceinte que l'on maintient à 0° par de la glace, et dans laquelle on fait le vide avec la machine pneumatique. Dans les expériences de Dulong et Petit, l'enceinte se composait d'un vase cylindrique en métal, dont la surface intérieure était recouverte de noir de fumée pour rendre son pouvoir absorbant maximum. On observait le refroidissement du thermomètre, et l'on notait exactement sur un chronomètre le temps que ce thermomètre mettait à descendre d'une différence constante de température, de 10 à 5°. Cette seule observation suffit pour donner le rapport entre la chaleur spécifique de deux substances remplissant le vase d'argent, lorsque le poids de ces substances est connu. En effet, les différences de température de la matière et de l'enceinte étant très petites au moment où l'on commence l'observation du refroidissement, on peut admettre la loi de Newton, comme rigoureuse et par suite

poser entre les excès de température θ et le temps t , la relation

$$-\frac{d\theta}{dt} = m\theta, \quad \text{d'où } \log \theta = mt + \text{const.}$$

Dans l'expérience en question on a, à l'origine du temps, $\theta = 10^\circ$, par suite $-\log 10 = \text{const.}$;

$$\text{d'où } \log 10 - \log \theta = mt, \quad m = \frac{\log 10 - \log \theta}{t}.$$

On a noté le temps t que le vase a mis pour passer de $\theta = 10^\circ$ à $\theta = 5^\circ$; pour cette seconde limite on a donc

$$m = \frac{\log 2}{t}.$$

Mais on peut avoir une autre valeur du coefficient m .

En effet, toutes les substances ayant la même enveloppe, possèdent le même pouvoir émissif; le coefficient m , ou la fraction de degré que le corps perdrait dans l'unité de temps pour une différence de température de 1° , ne peut plus dépendre que de l'étendue s de la surface rayonnante, du pouvoir émissif e de cette surface, qui reste le même dans toutes les expériences, enfin de la masse M de la substance qui remplit le petit vase, et de sa chaleur spécifique c . De sorte que l'on doit avoir nécessairement

$$m = \frac{se}{Mc};$$

égalant cette valeur de m avec la première, on a

$$\frac{se}{Mc} = \frac{\log 2}{t}, \quad \text{d'où } Mc = \frac{set}{\log 2}.$$

Pour une autre substance remplissant le vase, dont la masse serait M' et la chaleur spécifique c' , on aurait

pareillement

$$M'c' = \frac{set'}{\log 2},$$

par suite,

$$\frac{M'c'}{Mc} = \frac{t'}{t}.$$

Cette expression très simple donne le rapport entre les chaleurs spécifiques des deux substances.

Dans la réalité, on ne peut pas négliger l'influence dans le refroidissement du petit vase d'argent et du réservoir du thermomètre ; on en tient compte en la déterminant une fois pour toutes dans des expériences préliminaires, et l'admettant ensuite comme constante dans toutes les autres. Pour cela on fait deux observations sur deux substances dont les chaleurs spécifiques sont bien connues, sur le cuivre et l'argent, par exemple ; on a alors, en désignant par k la quantité de chaleur abandonnée dans chaque expérience pendant le refroidissement par le réservoir du thermomètre et par le petit vase enveloppe,

$$\frac{M'c' + k}{Mc + k} = \frac{t'}{t}.$$

Cette équation donnera k , que l'on introduira maintenant de la même manière dans toutes les relations.

Les équations qui précèdent supposent :

1°. Que pendant le refroidissement, toutes les parties de la matière qui remplit le vase restent constamment à la même température, ce qui est difficile à admettre quand on fait attention à la très mauvaise conductibilité des matières pulvérulentes ; elles supposent au moins que pendant le temps dans lequel le réservoir du thermomètre indique un refroidissement de 5°, toutes les parties de la matière se sont refroidies de la même quantité ;

2°. Que la tige du thermomètre qui occupe l'axe du cy-

lindre laissera écouler dans toutes les expériences la même quantité de chaleur par sa conductibilité intérieure. L'erreur qui peut résulter de cette cause, pendant un refroidissement aussi lent que celui que l'on obtient dans ces expériences, peut bien ne pas être négligeable.

3°. Il faut admettre que la chaleur passe toujours avec une égale facilité des dernières particules de la substance dans la paroi en contact, quelle que soit la nature de la substance. Or, cette égalité de conductibilité extérieure par contact est loin d'être démontrée : il est assez probable que chaque substance a un coefficient particulier. Cette égalité de conductibilité par contact n'a évidemment pas lieu pour deux liquides dont l'un mouille la paroi et dont l'autre ne la mouille pas.

4°. Le pouvoir émissif du petit vase doit rester constant pendant toute la durée des expériences. Cette condition ne peut pas être remplie d'une manière rigoureuse ; mais il est facile d'évaluer la correction qui résulterait de l'altération de la surface rayonnante, en faisant de temps à autre une observation sur une même substance.

5°. Enfin, le pouvoir absorbant de l'enceinte doit rester le même pendant toute la durée des expériences. On a cru satisfaire complètement à cette condition en rendant le pouvoir absorbant de l'enceinte maximum, c'est-à-dire en recouvrant la surface intérieure d'une couche de noir de fumée ; nous verrons tout-à-l'heure si le but a été atteint par-là.

La détermination de la chaleur spécifique des corps par la méthode du refroidissement est donc sujette à une foule d'influences étrangères dont il est difficile d'apprécier la valeur dans l'état actuel de nos connaissances, et il ne sera permis de l'employer que quand il aura été bien démon-

tré que les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de substances, déterminées par cette méthode, suivent toujours exactement les mêmes rapports que ceux qu'on trouve entre les chaleurs spécifiques de ces mêmes substances, quand on les détermine par un procédé qui ne présente pas les mêmes causes d'incertitude. Il sera démontré ainsi, que les causes d'erreur que je viens de signaler ont, sinon une influence nulle, au moins une influence résultante trop faible pour altérer les nombres d'une manière sensible.

J'ai donc regardé comme tout-à-fait indispensable, avant d'employer la méthode du refroidissement, de soumettre cette méthode à une série d'épreuves expérimentales.

L'appareil que j'ai d'abord employé pour cela a été construit exactement sur le modèle de celui de Dulong et Petit. J'ai fait usage de petits vases d'argent de différentes dimensions, afin de pouvoir apprécier, au moins approximativement, l'influence de la différence de conductibilité. Ces petits vases, extrêmement minces, avaient tous 26^{mm} de hauteur et un diamètre variable de 25^{mm} à 10^{mm}; le réservoir du petit thermomètre placé dans l'axe avait 15^{mm} de longueur et 2^{mm} seulement de diamètre; et, malgré ces petites dimensions, le thermomètre était encore tellement sensible, que 1 degré centigrade occupait une longueur de plus de 1 centimètre sur la tige. Le calibre du tube était si fin, que l'on apercevait à peine le filet de mercure à l'œil nu. On l'observait à distance avec une lunette d'un pouvoir grossissant assez considérable et à axe horizontal. Le vide était fait au moyen d'une très bonne machine pneumatique qui pouvait épuiser l'air à moins de 1^{mm}.

Les expériences ont été commencées en observant exactement les précautions indiquées par Dulong et Petit. La première chose dont il fallait nécessairement s'assurer était si les temps du refroidissement du petit vase restaient parfaitement constants dans des expériences consécutives, lorsque l'on ne changeait d'ailleurs absolument rien à la disposition de l'appareil. Cette constance est loin de s'observer; on peut en juger par la grande divergence que présentent les résultats suivants obtenus dans des circonstances qui paraissaient identiques.

Un petit vase chargé de limaille de fer s'est refroidi de 10° à 5° dans les temps suivants :

1 ^{re} <i>Expérience.</i>	Temps du refroidissement.	45' 34'';
	Pression du manomètre...	4 ^{mm} .
2 ^{me} <i>Expérience.</i>	Temps du refroidissement.	43' 40'';
	Pression du manomètre...	4 ^{mm} .
3 ^{me} <i>Expérience.</i>	Temps du refroidissement.	44' 31'';
	Pression du manomètre...	4 ^{mm} .
4 ^{me} <i>Expérience.</i>	Temps du refroidissement.	42' 48'';
	Pression du manomètre...	3 ^{mm} .
5 ^{me} <i>Expérience.</i>	Temps du refroidissement.	42' 45'';
	Pression du manomètre...	3 ^{mm} .

On voit que le temps du refroidissement a varié d'une manière très notable. J'ai fait plusieurs séries d'expériences analogues, et j'ai toujours trouvé des inégalités du même ordre; pendant longtemps je n'ai pu deviner ce qui causait ces différences. Une observation me mit sur la voie. Je reconnus que la machine, qui faisait en très peu de temps le vide à moins d'un millimètre, quand elle ne communiquait qu'avec son récipient, amenait difficilement la pression au-dessous de 3^{mm} quand elle était en

communication avec le vase enveloppé de glace, dans lequel on observait le refroidissement. Cela tient à ce que le noir de fumée, dont l'enceinte est recouverte, est une substance extrêmement hygrométrique. L'humidité se fixe sur la surface refroidie et ne se dégage plus que très difficilement et d'une manière incomplète quand on fait le vide. Le noir de fumée ayant un pouvoir absorbant très considérable, on conçoit que ce pouvoir doit changer d'une manière sensible par l'application d'une couche même infiniment mince d'humidité dont le pouvoir absorbant est beaucoup moindre.

J'espérais éviter complètement cette cause d'erreur en ne faisant arriver dans le vase que de l'air qui avait séjourné pendant quelque temps avec de la chaux, et en épuisant cet air à plusieurs reprises avec la machine pneumatique. J'ai obtenu en effet ainsi des résultats beaucoup plus concordants ; mais cependant ils ont encore présenté des variations trop grandes pour que je pusse m'en tenir à cette première amélioration (1). Je ne suis parvenu à avoir des expériences sensiblement concordantes qu'en remplaçant la surface à noir de fumée, ayant un pouvoir absorbant maximum, par une surface dont le pouvoir absorbant était beaucoup plus faible, et en maintenant la température de l'enceinte, non plus à 0°, mais à 1 degré environ au-dessus de la température de l'air extérieur.

Je ne décrirai pas aujourd'hui l'appareil auquel je me

(1) Il est facile de s'assurer que la présence de l'humidité dans l'enceinte a une grande influence dans les variations du temps du refroidissement. Il suffit pour cela de renouveler l'air plusieurs fois de suite dans le vase, sans le dessécher préalablement, et de faire ensuite des observations. Le temps du refroidissement peut varier du simple au double, comme je m'en suis assuré par l'expérience.

suis arrêté : le peu que je viens de dire sur la méthode du refroidissement fait voir que cette méthode, telle qu'elle a été pratiquée jusqu'ici, présente de grandes incertitudes dans l'application, et par conséquent, qu'elle ne peut pas être employée pour établir une série de faits fondamentaux, pour démontrer une loi aussi importante que l'est celle de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des corps simples. Outre les causes générales d'erreur que l'on peut prévoir, il y en a d'autres dont il est impossible de constater l'existence dans chaque expérience particulière. Au reste, il est à regretter que Dulong et Petit ne nous aient donné que si peu de détails sur leurs expériences; mais je n'hésite pas à énoncer l'opinion que les différences que l'on pourra remarquer entre quelques-uns des résultats de Dulong et Petit et les miens, tiennent aux incertitudes des observations par la méthode du refroidissement.

La méthode des mélanges n'admet aucune pétition de principes, elle est directe; mais elle demande dans son application une foule de précautions minutieuses, sans lesquelles elle donne des résultats très erronés. Elle a l'inconvénient de ne pas se prêter aussi bien à toutes les substances : ainsi pour les matières qui peuvent être obtenues sous une forme convenable, qui d'ailleurs sont bons conducteurs de la chaleur, comme les métaux malléables, on peut obtenir, par la méthode des mélanges, des résultats extrêmement précis; mais l'expérience devient plus difficile quand il s'agit de corps mauvais conducteurs, et surtout de substances qui ne peuvent pas être obtenues agrégées, mais seulement en poudre fine.

Je vais décrire rapidement la manière dont mes expériences ont été faites.

La substance à examiner était placée en fragments plus ou moins gros dans une corbeille en fil de laiton très mince, dont le poids ne formait jamais qu'une petite fraction du poids de la substance dont on déterminait la chaleur spécifique (1). La corbeille porte dans son axe un petit cylindre en toile métallique dans lequel vient se loger le réservoir d'un thermomètre pendant que la substance est chauffée. Pour porter la substance à la température convenable, on suspend la corbeille par des fils de soie dans une étuve chauffée par de la vapeur d'eau et qui est représentée dans la *fig. 1, Pl. I.*

Cette étuve se compose de trois enveloppes concentriques en ferblanc. Dans l'enveloppe du milieu A est suspendue la corbeille avec la substance à échauffer; le réservoir d'un gros thermomètre occupe le vide central de la corbeille. Dans l'espace annulaire B on fait circuler continuellement un courant de vapeur d'eau qui est fourni par une chaudière V. Cette vapeur, au sortir de l'étuve en ferblanc, se rend par le tuyau T dans un serpentín S où elle se condense. La troisième enveloppe C fait l'office d'un manchon d'air qui préserve l'enveloppe B du refroidissement par l'air extérieur.

Le cylindre intérieur A est fermé à sa base supérieure par un bouchon de ferblanc *b*, traversé par la tige du thermomètre destiné à indiquer la température à laquelle la substance est arrivée. La base inférieure de ce cylindre

(1) On peut facilement obtenir ces corbeilles aussi légères que l'on veut en les faisant fabriquer avec un tissu métallique quelconque et en les laissant dans l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elles n'aient plus que le poids voulu.

est fermée par un registre creux en ferblanc R, de l'épaisseur de l'enveloppe C.

L'étuve à plusieurs enveloppes est supportée, à une distance de quatre décimètres au-dessus du sol, par une enveloppe coudée D en ferblanc, dans laquelle on maintient de l'eau à la température extérieure et que l'on peut renouveler aussi souvent qu'on le veut. Cette disposition a été prise afin que le petit vase dans lequel le mélange doit être fait ne puisse gagner aucune chaleur par le rayonnement de l'étuve supérieure ou celui de la chaudière qui amène la vapeur. Cette enveloppe-support est percée d'un trou cylindrique correspondant au cylindre intérieur A et qui est tenu fermé pendant l'échauffement de la substance, au moyen d'un registre R' attaché au premier registre R par un manche commun *m* ; de sorte que ces deux registres peuvent être tirés du même coup et ouvrir ainsi la base du cylindre A.

Le vase H, dans lequel se fait le mélange de la substance avec l'eau, est formé par une feuille de laiton extrêmement mince ; il est supporté sur deux fils de soie croisés, qui sont eux-mêmes attachés à un petit chariot de bois se mouvant dans une rainure. Un thermomètre est maintenu dans l'eau du petit vase réfrigérant, à une distance d'environ un centimètre de la paroi. Le réservoir de ce thermomètre, en verre très mince, occupe toute la hauteur de l'eau dans le vase ; son diamètre a moins de trois millimètres, de sorte que l'équilibre de température avec l'eau extérieure s'établit en quelques instants. Ce thermomètre est assez sensible pour qu'un degré centigrade occupe plus de quinze divisions de l'échelle arbitraire ; on l'observe au moyen d'une lunette à axe optique horizontal et qui se meut le long d'une règle verticale divisée,

ce qui permet de sous-diviser avec précision chacune des divisions de l'échelle en dix parties égales (1).

L'eau qui est placée pour chaque expérience dans le vase réfrigérant est mesurée dans un flacon à col étroit; son volume est tel, qu'après l'immersion de la substance dans le vase réfrigérant, celui-ci se trouve à très peu près entièrement rempli. On prend la température de l'eau à chaque mesure; on peut ainsi connaître très exactement, en consultant une table, le poids de l'eau employée dans chaque expérience. On s'est assuré que le flacon étant vidé dans le vase, et le même nombre de secousses étant donné au flacon mesureur, le poids de l'eau qui s'élevait à près de 500 grammes, ne variait plus que de quelques centigrammes dans plusieurs mesures qui ont été faites successivement.

Cela posé, voici comment on procédait à l'opération.

La corbeille chargée avec la substance étant suspendue au milieu de l'étuve, le réservoir du thermomètre occupant le vide central, on échauffait celle-ci au moyen de la vapeur d'eau. La température monte d'abord rapidement; mais il faut un temps extrêmement long pour que le thermomètre arrive à un maximum sensiblement stationnaire. Ce maximum n'atteint jamais la température de la vapeur; il est toujours inférieur de 1 à 2°. Au bout de deux heures environ, le thermomètre ne monte plus sensiblement; on laisse l'opération continuer au moins pendant une heure, afin d'être bien sûr que la matière a pris dans toute sa masse la température indiquée par le thermomètre; celui-ci ne doit pas varier, pendant toute

(1) Les thermomètres employés dans ces expériences ont été gradues par moi-même et leur calibrage vérifié avec les soins les plus minutieux.

cette heure, de la moitié d'une de ses divisions, c'est-à-dire de $\frac{1}{10}$ de degré centigrade, sans quoi l'on prolonge l'opération encore davantage. L'échauffement extrêmement lent que la matière subit dans cet appareil est une garantie de l'exactitude du procédé.

On dispose alors l'eau dans le vase, on prend exactement sa température avec la lunette; on note également la température de l'air extérieur qui est donnée par un thermomètre très sensible placé à côté du vase réfrigérant.

On amène le petit chariot immédiatement au-dessous de l'espace A; l'étuve et son support portent des échan-crures *e* qui laissent passer la tige du thermomètre. On tire les registres et l'on fait descendre la corbeille dans l'eau. On décroche la corbeille, puis on ramène le chariot devant la lunette. Un aide agite continuellement, à distance, la corbeille dans l'eau, pendant que l'observateur suit avec la lunette la marche du thermomètre.

Le maximum est atteint en très peu de temps; quand la substance n'est pas très mauvais conducteur de la chaleur, il suffit de une ou deux minutes. La descente de la corbeille, de l'étuve dans l'eau du vase réfrigérant, se fait en moins de $\frac{1}{2}$ seconde : ainsi il ne peut pas y avoir de perte sensible de chaleur pendant le trajet, qui se fait d'ailleurs en grande partie dans un espace échauffé. L'eau du vase réfrigérant était prise ordinairement à 1 ou 2° au-dessous de la température extérieure, et à la fin de l'expérience elle s'élevait de 1 à 2° au-dessus. Pour tenir compte de la perte ou du gain de chaleur que l'eau du vase réfrigérant pouvait faire pendant le temps de l'expérience, on divisait ce temps en deux périodes : la première période, comprise entre l'observation de la température initiale et le retour du vase devant la lunette, était

évaluée moyennement à 30 secondes. On supposait que pendant ce temps, l'eau restait à la température initiale. La seconde période commençait au moment du retour du chariot, et s'étendait jusqu'à l'observation du maximum. Cet intervalle de temps était obtenu en retranchant 30 secondes de l'intervalle total compris entre l'observation de la température initiale et celle de la température finale, et qui était donné au moyen d'un compteur. On admettait que pendant le premier quart de cette seconde période l'eau était à la température extérieure, et par suite n'éprouvait ni perte ni gain de chaleur, et que pendant les trois quarts de ce temps l'eau possédait la température du maximum. La petite fraction de degré (elle ne s'élevait jamais à plus de 3 à 4 centièmes) qu'il fallait ajouter ou retrancher de la différence de température observée, pour tenir compte du refroidissement ou de l'échauffement de l'eau du vase par l'air extérieur, était obtenue au moyen d'une petite formule d'interpolation établie par une série d'expériences directes sur le refroidissement de l'eau, dans des circonstances précisément semblables à celles de l'expérience véritable. Le gain de chaleur fait pendant la première période par l'eau qui est au-dessous de la température extérieure, était retranché de la perte de chaleur que l'eau faisait dans la seconde période, en vertu de son excès de température. La différence donnait la correction qu'il fallait ajouter à l'élévation de température observée (1).

J'ai supposé jusqu'ici que la substance dont on cherche la

(1) Des expériences directes ont montré que cette manière de tenir compte de la perte et du gain de chaleur pendant la durée de l'expérience était la plus convenable, pour l'appareil dont je me suis servi, quand le temps compris entre les observations des températures initiale et finale ne dépassait pas 4^m.

chaleur spécifique peut être obtenue en fragments d'une certaine grosseur ; dans un grand nombre de cas cela n'a pas lieu.

Si la substance est liquide, on la met dans des tubes très minces en verre de 15^{mm} environ de diamètre que l'on ferme par les deux bouts. Ces tubes doivent être à peu près entièrement remplis ; on laisse seulement un peu de vide pour permettre la dilatation du liquide. Ils sont placés dans la corbeille et l'on opère comme à l'ordinaire. Le maximum de température dans le vase réfrigérant est un peu plus long à s'établir, mais il a toujours lieu au bout de trois minutes. Dans le calcul on tient compte du verre qui forme les tubes, et dont la chaleur spécifique a été déterminée avec soin.

Quand la substance est pulvérulente, comme cela arrive pour beaucoup de métaux et pour la plupart des oxydes métalliques, on réussit souvent à donner un peu d'aggrégation à la matière en l'humectant avec de l'eau, la pétrissant en forme de boulettes et la soumettant à une nouvelle calcination ; elle reste ainsi assez agrégée pour que l'on puisse opérer comme à l'ordinaire. D'autres fois on l'agrége en la frappant à coups de marteau, dans un cylindre semblable à celui que l'on emploie dans les laboratoires pour forger le platine.

Quand tous ces moyens ne réussissent pas, on est obligé de placer la matière pulvérulente dans des vases ; j'ai employé pour cela des petits cylindres en laiton, aussi minces que possible, de 15^{mm} de diamètre et de 60^{mm} de hauteur. La matière pulvérulente était fortement tassée dans ces cylindres, que l'on plaçait ensuite dans la corbeille de laiton, et l'on opérait après cela comme à l'ordinaire.

Ce moyen n'était employé qu'à la dernière extré-

mité, car le procédé perd alors beaucoup de sa rigueur. Le thermomètre du vase réfrigérant demande maintenant 10 à 15 minutes pour arriver au maximum, à cause de la très mauvaise conductibilité de la substance. Le maximum qui, dans les expériences ordinaires, ne se maintient que pendant quelques secondes, reste maintenant stationnaire pendant plusieurs minutes; le calcul de la chaleur spécifique devient plus compliqué et par cela même plus incertain; on ne peut plus négliger certaines causes d'erreur qui étaient insensibles dans la manière ordinaire d'opérer. En effet, lorsque le thermomètre marque le maximum, la substance, si elle est mauvais conducteur de la chaleur, n'est réellement pas descendue à la température de l'eau ambiante; le maximum a lieu lorsque le vase perd, par son rayonnement dans l'air, une quantité de chaleur précisément égale à celle que l'eau reçoit dans le même temps, du corps immergé, en vertu de l'excès de température conservé par ce dernier. On peut avoir une évaluation approchée de cet excès moyen de température que le corps possède au moment de l'observation du maximum.

Il suffit pour cela de suivre le refroidissement du thermomètre pendant un certain temps, 5 minutes par exemple, et de comparer ce refroidissement à celui qui aurait lieu dans le même temps, si la substance immergée était en équilibre de température avec l'eau ambiante. Ce dernier refroidissement se calcule facilement au moyen de la formule d'interpolation dont j'ai parlé plus haut. La différence entre le refroidissement calculé et celui observé est évidemment égale à la quantité de chaleur que le corps, en vertu de son excès moyen de température, communique dans le même temps à l'eau ambiante.

Soient θ' la fraction de degré dont le thermomètre descend en 5 minutes dans l'expérience en question ;

θ'' le refroidissement calculé dans le même temps si le corps ne donnait pas une nouvelle quantité de chaleur à l'eau ;

A la masse de l'eau ;

A ($\theta'' - \theta'$) sera la quantité de chaleur fournie à l'eau par la substance dans l'espace de 5 minutes.

Or si τ représente l'excès de température moyen du corps sur l'eau ambiante au bout du temps t , compté à partir du maximum, on aura, d'après la loi de Newton,

$$d\tau = m\tau dt,$$

d'où $\log \tau = mt + \text{const.}$

Si τ_0 représente l'excès moyen au moment du maximum, c'est-à-dire pour $t = 0$, on doit avoir

$$\log \tau_0 = \text{const.},$$

d'où $\log \frac{\tau}{\tau_0} = mt, \quad \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{e^{mt}}.$

La quantité de chaleur abandonnée par la substance, en descendant de τ_0 à τ , sera, en désignant par M le poids de cette substance et par c sa chaleur spécifique approchée,

$$(\tau_0 - \tau)Mc;$$

substituant pour τ sa valeur

$$\tau_0 \left(1 - \frac{1}{e^{mt}} \right) Mc,$$

on doit donc avoir

$$\tau_0 \left(1 - \frac{1}{e^{mt}} \right) Mc = A(\theta'' - \theta'),$$

d'où $\tau_0 = \frac{A(\theta'' - \theta')}{Mc \left(1 - \frac{1}{e^{mt}} \right)}.$

Dans cette équation, il n'y a d'inconnue que la valeur de e^{mt} . On peut déterminer cette quantité par une expérience préliminaire. Pour cela, on mettra dans le petit cylindre une substance en poudre, de nature à peu près semblable à celle de la substance dont on s'occupe, mais dont la chaleur spécifique aura pu être déterminée avec précision sur de la matière en morceaux. On fera l'expérience ordinaire pour déterminer la capacité calorifique, et l'on suivra ensuite le refroidissement du thermomètre pendant 5^m à partir de l'observation du maximum. La valeur de cette capacité calculée d'après l'élévation de température de l'eau au moment du maximum, étant comparée à la chaleur spécifique véritable de la substance, on aura le moyen de calculer l'excès de température τ_0 , que la matière placée dans les cylindres conservait au-dessus de l'eau ambiante au moment de l'observation du maximum. En posant

$$\tau_0 = \frac{A(\theta'' - \theta')}{Mc\left(1 - \frac{1}{e^{mt}}\right)},$$

on aura une relation dans laquelle tout sera connu, excepté e^{mt} , que l'on pourra calculer par-là, et qui restera la même dans les expériences analogues.

Connaissant l'excès de température τ_0 que le corps possède au-dessus de l'eau ambiante au moment du maximum, il faudra l'ajouter à la température finale de l'eau, pour avoir la température à laquelle le corps est arrivé au moment de l'observation de la température maximum de l'eau. C'est cette température corrigée qu'il faut ensuite introduire dans le calcul de la chaleur spécifique.

Le calcul que je viens d'exposer n'est pas rigoureux, mais il suffit pour le but que nous nous proposons d'éva-

luer des corrections assez petites. Une erreur notable sur la valeur de ces corrections n'exercerait que peu d'influence sur le résultat total.

Une correction du même genre devrait être faite dans le cas où l'on soumet à l'expérience un liquide renfermé dans des tubes de verre; mais l'observation montre qu'elle est dans ce cas fort minime, et on peut la négliger.

On reconnaît facilement dans l'expérience même de la détermination de la chaleur spécifique, si le corps immergé est sensiblement en équilibre de température avec l'eau ambiante au moment de l'observation du maximum. Quand cela a lieu, le maximum s'établit promptement et ne persiste que pendant quelque instants; au contraire, quand le corps conserve un excès de température, le maximum n'arrive qu'au bout d'un temps beaucoup plus long, et il reste stationnaire pendant plusieurs minutes.

Toutes les substances qui peuvent être obtenues en morceaux compacts et concassés en fragments de la grosseur d'un pois, ne m'ont pas présenté de différences de conductibilité bien sensibles dans l'expérience, c'est-à-dire que pour toutes ces substances le maximum de température de l'eau a demandé à peu près le même temps pour s'établir, et n'a persisté que pendant quelques instants. Il n'en est pas de même des substances qui au moment de leur solidification éprouvent un retrait en cristallisant, comme cela se présente surtout dans le soufre. Les substances de cette espèce deviennent très mauvais conducteurs de la chaleur, parce qu'il se forme une infinité de vides entre les petits cristaux partiels et la détermination exacte de leur capacité pour la chaleur présente de grandes difficultés.

J'ai également employé la méthode des mélanges pour

la détermination de la chaleur spécifique des substances solubles dans l'eau; dans ce cas, je remplaçais l'eau du vase réfrigérant par de l'essence de térébenthine dont la chaleur spécifique avait été déterminée, par des expériences préliminaires, entre les limites de 5 à 15°. On avait également fait une série d'observations sur le refroidissement de l'essence dans le vase, afin de pouvoir tenir compte du gain ou de la perte de chaleur que l'essence éprouvait dans chaque expérience.

L'emploi de l'essence de térébenthine ne présente d'ailleurs aucune difficulté particulière; l'équilibre de température s'établit promptement, à cause de la grande fluidité du liquide, pourvu que celui-ci soit continuellement agité. La perte de température par rayonnement dans l'air est seulement plus grande dans le même temps pour l'essence que pour l'eau, à cause de la plus faible capacité pour la chaleur.

J'ai employé avec succès l'essence de térébenthine pour déterminer la chaleur spécifique des corps dont je ne pouvais me procurer que de petites quantités. La chaleur spécifique de l'essence étant seulement les $\frac{43}{100}$ de celle de l'eau, l'élévation de température produite par la même quantité de matière est presque deux fois et demie plus forte sur l'essence que sur un même poids d'eau.

L'essence de térébenthine étant souvent exposée à l'air, il était à craindre qu'elle ne subît une altération notable, et par suite une variation dans sa chaleur spécifique. J'ai eu soin de m'assurer de temps en temps qu'aucune altération n'était survenue, en prenant avec l'essence la chaleur spécifique d'une même quantité de cuivre qui était conservée exprès pour cet usage. Le même flacon d'essence ne me servait que pendant trois semaines, et dans

cet intervalle de temps je n'ai pas aperçu de variation sensible dans la chaleur spécifique; on prenait d'ailleurs des précautions pour qu'elle restât le moins de temps possible exposée à l'air.

Après avoir décrit en détail le procédé que j'ai suivi pour la détermination de la chaleur spécifique des corps par la méthode des mélanges, je vais inscrire quelques nombres nécessaires pour calculer les expériences :

Poids du vase en laiton, 55^{gr},15; valeur en eau, 5^{gr},18, en admettant pour la chaleur spécifique du laiton le nombre 0,0939 donné par mes expériences.

Le mercure du thermomètre pèse 7^{gr},62; valeur en eau..... 0,251

Poids du verre du réservoir	0,77	} 1 ^{gr} ,27; en eau. 0,265
— d'une petite portion		
de la tige.....	0,50	

Valeur en eau de la partie plongée du thermomètre..... 0,516

Ainsi pour tenir compte de la chaleur prise par le vase et par la partie plongée du thermomètre, il faudra ajouter dans chaque expérience, au poids de l'eau mise dans le vase, 5^{gr},70.

J'ai employé plusieurs petites corbeilles de laiton; leur valeur en eau est donnée dans le tableau suivant :

Corbeille A.....	1 ^{gr} ,284
B.....	0,913
C.....	1,722
D.....	1,555
E.....	0,848
F.....	0,705
G.....	0,595
H.....	0,258

On peut calculer ces valeurs d'après le poids de chaque corbeille, quand on connaît la chaleur spécifique du laiton. Mais on a ainsi des nombres un peu forts; ces corbeilles étant formées par des fils très minces et isolés, présentent une grande surface et éprouvent une perte fort notable de chaleur pendant la descente. J'ai regardé comme plus exact de déterminer la valeur en eau des corbeilles par des expériences directes. Ces expériences ont été faites sur la corbeille B. Pour cela, on a placé successivement dans cette corbeille 10^{gr}, 20^{gr}, 30^{gr} de plomb, et l'on a fait l'expérience de la détermination de la chaleur spécifique. Celle du plomb étant connue, il était facile de déterminer l'influence de la corbeille. J'ai trouvé ainsi, comme moyenne de plusieurs expériences concordantes, 0,913 pour la valeur en eau de la corbeille B. Le calcul avait donné 1^{gr},147.

Pour les autres corbeilles, je me suis contenté de réduire proportionnellement la valeur calculée. Il est bon de remarquer que la corbeille n'était jamais qu'une fort petite fraction de la matière totale.

La formule pour le refroidissement de l'eau est la suivante :

$$\Delta\theta = 0^{\circ},0001386.\theta,$$

dans laquelle θ représente l'excès de température, et $\Delta\theta$ la perte de température qui a lieu en une seconde; la perte totale était obtenue en multipliant $\Delta\theta$ par le nombre de secondes pendant lequel le refroidissement avait lieu.

Pour l'essence de térébenthine la formule est

$$\Delta\theta = 0^{\circ},0002075.\theta.$$

Ces formules s'accordent avec une série d'observations

faites directement sur le refroidissement de l'eau et de l'essence, une petite corbeille chargée étant continuellement agitée dans le liquide.

Je passe maintenant au détail de mes expériences, et je commencerai par donner la chaleur spécifique de quelques substances que nous avons besoin de connaître, parce qu'elles entrent dans nos appareils; je veux parler du laiton, du verre et de l'essence de térébenthine.

Je désignerai toujours par M le poids de la matière, et j'aurai soin de placer à côté, entre parenthèses, la lettre qui indique la corbeille dans laquelle la matière était contenue;

Par T la température stationnaire indiquée par le thermomètre de l'étuve;

Par A , le poids de l'eau employée dans chaque expérience (environ $462^{\text{gr}},5$). Dans ce poids ne se trouvent pas compris les $5^{\text{gr}},70$, valeur en eau du vase et du thermomètre;

Par E_s le poids de l'essence, si l'expérience est faite avec de l'essence de térébenthine.

Par θ la température finale maximum de l'eau, par θ' la température de l'air extérieur, et par $\Delta\theta$ l'accroissement de température produit;

Enfin t désignera le temps écoulé depuis l'observation de la température initiale jusqu'à celle de la température maximum.

Laiton.

Le laiton dont j'ai déterminé la chaleur spécifique, a présenté la composition suivante à l'analyse :

Cuivre.....	71
Zinc.....	27,6
Plomb.....	1,3
Étain.....	<i>traces.</i>
	99,9

Deux expériences ont donné les nombres suivants :

Le poids de la corbeille en laiton, dans ces deux expériences seulement, se trouve compris dans la valeur de M

	I.	II.
M (D).....	320 ^{gr} ,75	320 ^{gr} ,75
T.....	98° ,27	97° ,95
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,41
θ	13° ,80	14° ,46
θ'	11° ,35	12° ,42
$\Delta\theta$	5° ,376	5° ,343
t	1' 45"	1' 45"
Chaleur spécifique..	0,09404	0,09378
Moyenne.....		0,09391

Verre.

Le verre dont j'ai pris la chaleur spécifique provenait des tubes mêmes qui avaient renfermé les substances liquides soumises aux expériences. Je n'ai fait qu'une seule expérience dont les données suivent :

M (B).....	77 ^{gr} ,37
T.....	98° ,73
A.....	462 ^{gr} ,32
θ	13° ,66
θ'	11° ,32
$\Delta\theta$	2° ,930
t	1' 45"
Chaleur spécifique.....	0,19768.

Essence de térébenthine.

L'essence de térébenthine devait être employée à la place d'eau pour recueillir la chaleur abandonnée par les substances chauffées; il fallait donc connaître exactement sa capacité calorifique entre les limites de température

qu'elle devait atteindre dans les expériences. Afin de satisfaire d'une manière certaine à cette condition, j'ai déterminé la capacité de l'essence dans les circonstances mêmes où elle devait servir. Pour cela, le vase de laiton renfermant la quantité ordinaire d'essence, j'observais l'élévation de température produite par l'immersion d'une quantité pesée de cuivre métallique chauffé dans l'étuve, et dont la chaleur spécifique avait été déterminée avec grand soin au moyen de l'eau; cette observation suffisait pour calculer la capacité calorifique de l'essence.

J'ai admis pour la chaleur spécifique du cuivre le nombre 0,09515, qui est la moyenne donnée par mes expériences (page 37) :

	I.	II.	III.	IV.	V.
M (F).....	170 ^{gr} ,52	170 ^{gr} ,52	100 ^{gr} ,07	141 ^{gr} ,85	141 ^{gr} ,85
T.....	97 ^o ,67	97 ^o ,63	97 ^o ,54	98 ^o ,17	98 ^o ,11
Es.....	420 ^{gr} ,56	420 ^{gr} ,56	420 ^{gr} ,56	419 ^{gr} ,84	420 ^{gr} ,13
θ	15 ^o ,26	15 ^o ,59	12 ^o ,73	16 ^o ,27	15 ^o ,09
θ'	9 ^o ,75	9 ^o ,89	10 ^o ,05	13 ^o ,27	11 ^o ,81
$\Delta\theta$	7 ^o ,407	7 ^o ,432	4 ^o ,727	6 ^o ,275	6 ^o ,350
t	2' 10"	2'	1' 45"	1' 30"	1' 45"
Chaleur spéc..	0,42988	0,42667	0,42089	0,42745	0,42476
Moyenne.....					0,42593

Les expériences I, II et III ont été faites sur de l'essence fraîche, l'expérience IV a été faite sur une essence servant depuis quinze jours, l'expérience V a été faite sur la même essence après trois semaines d'usage.

Eau.

J'ai voulu soumettre ma manière d'opérer à un contrôle décisif, en prenant la chaleur spécifique de l'eau. Nous posons cette chaleur spécifique égale à 1,000 entre 0 et 20^o, c'est-à-dire entre les limites de température dans lesquelles l'eau reste toujours dans nos expériences. Si la capacité de l'eau pour la chaleur restait constante

jusqu'à son point d'ébullition, nous devrions encore trouver 1,000 pour cette capacité calorifique, en la déterminant directement par l'expérience, si toutefois notre procédé est rigoureux. L'expérience devra donner un nombre un peu plus grand que 1,000, si la chaleur spécifique de l'eau, de même que celle de tous les corps solides et liquides que l'on a examinés jusqu'ici, va en augmentant avec la température.

Or deux expériences m'ont donné :

M (B).....	32 ^{gr} ,330	32 ^{gr} ,330
Verre.....	20 ^{gr} ,765	20 ^{gr} ,765
T.....	97 ^o ,63	98 ^o ,11
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,39
θ	14 ^o ,85	16 ^o ,42
θ'	12 ^o ,41	14 ^o ,24
$\Delta\theta$	6 ^o ,583	6 ^o ,525
t	5' 30"	5'
Chaleur spécifique...	1,00709	1,00890

On voit que ces nombres sont un peu plus forts que 1,000, ce qui montre que la capacité de l'eau pour la chaleur va en augmentant avec la température. Ces deux expériences font voir en même temps, d'une manière tout-à-fait évidente, que le procédé suivi ne peut comporter que des erreurs extrêmement faibles.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS SIMPLES.

Cuivre.

Ce métal était sous forme de baguettes de 3^{mm} de diamètre, il n'a donné que des traces de matières étrangères à l'analyse chimique, on l'a recuit avant de le soumettre à l'expérience.

M (B).	314 ^{gr} ,77	314 ^{gr} ,77	314 ^{gr} ,77	191 ^{gr} ,51
T.....	98 ^o ,26	98 ^o ,11	98 ^o ,11	98 ^o ,42
A.....	462 ^{gr} ,28	462 ^{gr} ,23	462 ^{gr} ,28	462 ^{gr} ,28
θ	17 ^o ,42	18 ^o ,20	17 ^o ,49	15 ^o ,96
θ'	14 ^o ,47	15 ^o ,29	15 ^o ,29	15 ^o ,74
$\Delta\theta$	5 ^o ,276	5 ^o ,227	5 ^o ,260	3 ^o ,371
t	2'45"	2'24"	2'18"	1'55"
Ch. sp.	0,09537	0,09546	0,09497	0,09480
Moyenne.....				0,09515

Fer.

En fil de 3^{mm} d'épaisseur, extrêmement doux, ne laissant pas de résidu sensible, quand on le dissout dans l'acide hydro-chlorique. Trois expériences ont donné

M (B)....	316 ^{gr} ,66	316 ^{gr} ,66	247 ^{gr} ,15
T.....	97 ^o ,48	98 ^o ,11	98 ^o ,11
A.....	462 ^{gr} ,10	462 ^{gr} ,28	462 ^{gr} ,24
θ	20 ^o ,23	18 ^o ,82	17 ^o ,77
θ'	16 ^o ,65	16 ^o ,55	16 ^o ,45
$\Delta\theta$	6 ^o ,067	6 ^o ,217	4 ^o ,985
t	2'7"	2'29"	2'3"
Chal. spéc.	0,11362	0,11322	0,11373

Le même fil de fer a été chauffé au blanc, puis jeté dans l'eau, enfin décapé par l'acide hydro-chlorique faible; il a donné des nombres tout-à-fait semblables :

M (E).....	293 ^{gr} ,69	293 ^{gr} ,69
T.....	98 ^o ,48	98 ^o ,52
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,41
θ	15 ^o ,39	14 ^o ,71
θ'	11 ^o ,20	13 ^o ,04
$\Delta\theta$	6 ^o ,001	6 ^o ,150
t	2'	1'45"
Chaleur spécifique....	0,11284	0,11398
Moyenne des 5 expériences....		0,113795

Zinc.

Le zinc que j'ai employé dans mes expériences avait été purifié par distillation, et la surface des grenailles bien décapée en le plongeant pendant quelques instants dans de l'acide hydro-chlorique étendu.

M (E).....	247 ^{gr} ,61	284 ^{gr} ,69	293 ^{gr} ,65
T.....	99 ^o ,05	99 ^o ,27	99 ^o ,11
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,39
θ	13 ^o ,30	13 ^o ,59	14 ^o ,59
θ'	12 ^o ,37	10 ^o ,42	13 ^o ,72
$\Delta\theta$	4 ^o ,511	5 ^o ,094	5 ^o ,227
t	2'	2' 15"	1' 35"
Chal. sp. . .	0,09589	0,09528	0,09548
Moyenne.....			0,09555

J'ai fait également quelques expériences sur un zinc du commerce en plaques; ce métal était impur, mais j'avais besoin de connaître sa chaleur spécifique pour des expériences particulières.

J'ai obtenu dans trois observations :

Chaleur spécifique. . . .	0,09985	0,10049	0,10003.
---------------------------	---------	---------	----------

Argent.

Argent fin de la monnaie en grenailles.

M (B).....	345 ^{gr} ,66	345 ^{gr} ,66	496 ^{gr} ,72	496 ^{gr} ,72	496 ^{gr} ,72
T.....	98 ^o ,74	98 ^o ,74	98 ^o ,74	98 ^o ,57	98 ^o ,48
A.....	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,45
θ	13 ^o ,59	12 ^o ,31	13 ^o ,97	13 ^o ,33	11 ^o ,79
θ'	10 ^o ,94	11 ^o ,99	12 ^o ,23	9 ^o ,44	8 ^o ,54
$\Delta\theta$	3 ^o ,753	3 ^o ,812	5 ^o ,268	5 ^o ,260	5 ^o ,401
t	2' 2"	2' 10"	2' 50"	2' 30"	2'
Chaleur spéc. . .	0,05739	0,05691	0,05685	0,05679	0,05712
Moyenne.....					0,05701

Arsenic.

Purifié par sublimation, puis décapé dans une dissolution de chlore. J'ai fait deux séries d'expériences sur l'arsenic : la première sur ce corps sublimé une seule fois, et la seconde série sur l'arsenic sublimé deux fois.

Arsenic sublimé une fois.

M (B).	216 ^{gr} ,18	216 ^{gr} ,18	216 ^{gr} ,18	216 ^{gr} ,18
T.....	97 ^o ,48	98 ^o ,11	98 ^o ,42	98 ^o ,11
A.....	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,42	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,39
θ	13 ^o ,84	12 ^o ,64	14 ^o ,50	14 ^o ,39
θ'	10 ^o ,94	9 ^o ,74	12 ^o ,14	11 ^o ,99
$\Delta\theta$	3 ^o ,446	3 ^o ,545	3 ^o ,446	3 ^o ,429
t	2'30"	2'12"	2'40"	2'10"
Chal. sp.	0,08163	0,08204	0,08114	0,08082

Arsenic sublimé deux fois.

M (E).....	228 ^{gr} ,02	228 ^{gr} ,02
T.....	99 ^o ,13	98 ^o ,58
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,39
θ	12 ^o ,46	12 ^o ,08
θ'	10 ^o ,79	9 ^o ,97
$\Delta\theta$	3 ^o ,587	3 ^o ,570
t	1'45"	1'30"
Chaleur spécifique....	0,08136	0,08117
Moyenne des 6 expériences...	0,08140	

Cadmium.

Le cadmium que j'ai employé pour mes expériences était très malléable. L'analyse n'y a fait reconnaître que 1 % de matières étrangères.

M (B).....	439 ^{gr} ,19	439 ^{gr} ,19	439 ^{gr} ,19
T.....	98 ^o ,11	98 ^o ,11	97 ^o ,79
A.....	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,27	440 ^{gr} ,32
θ	15 ^o ,81	15 ^o ,94	16 ^o ,44
θ'	12 ^o ,59	11 ^o ,24	12 ^o ,59
$\Delta\theta$	4 ^o ,727	4 ^o ,719	4 ^o ,636
t	3'35"	3'37"	2'38"
Chal. spéc.	0,05695	0,05673	0,05639
Moyenne.....			0,05669

*Plomb.*1^{re} série. Plomb d'essai.

M (B).....	526 ^{gr} ,33	526 ^{gr} ,33	526 ^{gr} ,33	526 ^{gr} ,33	526 ^{gr} ,33 (A)
T.....	98 ^o ,11	97 ^o ,79	98 ^o ,11	98 ^o ,11	97 ^o ,79
A.....	440 ^{gr} ,27	440 ^{gr} ,27	440 ^{gr} ,39	440 ^{gr} ,39	440 ^{gr} ,39
θ	16 ^o ,48	16 ^o ,13	13 ^o ,54	13 ^o ,65	13 ^o ,72
θ'	13 ^o ,49	12 ^o ,14	10 ^o ,94	11 ^o ,09	11 ^o ,99
$\Delta\theta$	3 ^o ,154	3 ^o ,163	3 ^o ,229	3 ^o ,262	3 ^o ,329
t	3'30"	3'0"	3'30"	3'	3'34"
Chaleur sp.	0,03134	0,03177	0,03109	0,03137	0,03145

2^{me} série. Plomb espagnol très pur.

M (E)....	560 ^{gr} ,52	560 ^{gr} ,52	529 ^{gr} ,11
T.....	98 ^o ,98	98 ^o ,94	98 ^o ,74
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,32
θ	13 ^o ,03	13 ^o ,38	13 ^o ,12
θ'	12 ^o ,82	12 ^o ,48	13 ^o ,12
$\Delta\theta$	3 ^o ,387	3 ^o ,387	3 ^o ,188
t	2'	2'15"	3'
Chal. spéc.	0,03129	0,03150	0,03133
Moyenne des 8 expériences.....			0,03140

Bismuth.

Le bismuth a été purifié en le fondant plusieurs fois avec le dixième de son poids de nitre.

La première série d'expériences a été faite avec le métal fondu deux fois avec du nitre.

M (B).....	521 ^{gr} ,56	521 ^{gr} ,56	521 ^{gr} ,56
T.....	98°,11	97°,79	98°,11
A.....	440 ^{gr} ,32	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,32
θ	15°,56	14°,46	15°,55
θ'	15°,14	12°,59	14°,54
$\Delta\theta$	3°,146	3°,154	3°,138
t	4'	3' 15"	3' 15"
Chal. spéc.	0,03082	0,03089	0,03082

Le même bismuth a été refondu une troisième fois avec du nitre; il a donné des résultats semblables.

M (E).....	555 ^{gr} ,26	555 ^{gr} ,26
T.....	99°,05	99°,43
A.....	462 ^{gr} ,43	462 ^{gr} ,43
θ	11°,06	11°,03
θ'	11°,47	11°,09
$\Delta\theta$	3°,396	3°,421
t	2' 25"	2' 15"
Chaleur spécifique....	0,03084	0,03093
Moyenne des 5 expériences.....		0,03084

Antimoine.

Antimoine du commerce purifié par plusieurs fontes au nitre.

De l'antimoine fondu deux fois de suite avec du nitre, a donné

M (A).	362 ^{gr} ,30	362 ^{gr} ,30	362 ^{gr} ,30	362 ^{gr} ,30
T.....	97°,01	96°,85	96°,85	96°,85
A.....	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,32	440 ^{gr} ,32	440 ^{gr} ,27
θ	14°,72	16°,13	16°,06	15°,97
θ'	12°,74	13°,79	11°,84	12°,14
$\Delta\theta$	3°,637	3°,495	3°,495	3°,495
t	2' 30"	3' 35"	3' 17"	3' 30"
Ch. sp.	0,05113	0,05037	0,05084	0,05076

Le même métal refondu une troisième fois avec du nitre, a donné

M (E).....	248 ^{gr} ,62
T.....	98 ^o ,98
A.....	462 ^{gr} ,39
θ	11 ^o ,32
θ'	11 ^o ,61
$\Delta\theta$	2 ^o ,530
t	1'30"
Chaleur spécifique.....	0,05065
Moyenne des 5 expériences...	0,05077

Étain.

J'ai employé pour ces expériences de l'étain de Banca parfaitement pur, coulé sous forme de disques.

M (E).....	460 ^{gr} ,65	460 ^{gr} ,65	460 ^{gr} ,65	462 ^{gr} ,74	462 ^{gr} ,74
T.....	98 ^o ,42	98 ^o ,74	98 ^o ,57	98 ^o ,42	99 ^o ,05
A.....	462 ^{gr} ,32	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,45	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,39
θ	15 ^o ,68	12 ^o ,88	10 ^o ,89	13 ^o ,55	14 ^o ,05
θ'	13 ^o ,12	11 ^o ,06	12 ^o ,36	11 ^o ,69	12 ^o ,82
$\Delta\theta$	4 ^o ,711	4 ^o ,927	5 ^o ,052	4 ^o ,860	4 ^o ,860
t	2'30"	2'	2'30"	2'30"	2'30"
Chaleur spéc..	0,05624	0,05652	0,05619	0,05622	0,05601
Moyenne des 5 expériences.....					0,05623

Une seconde série d'expériences a été faite avec de l'étain anglais; mais ce métal était moins pur que le précédent.

L'étain anglais m'a donné, dans deux expériences,

M (A).....	331 ^{gr} ,92	331 ^{gr} ,92
T.....	96 ^o ,85	97 ^o ,16
A.....	440 ^{gr} ,38	440 ^{gr} ,32
θ	15 ^o ,39	15 ^o ,99
θ'	14 ^o ,38	14 ^o ,55
$\Delta\theta$	3 ^o ,645	3 ^o ,637
t	4'	5'
Chaleur spécifique....	0,05685	0,05705.

Nickel.

J'ai fait des expériences sur du nickel préparé par différents procédés. Le métal le plus pur avait été obtenu en fondant de l'oxalate de nickel dans un creuset de porcelaine au feu de forge. Le nickel que l'on obtient ainsi est néanmoins toujours un peu carburé; on le reconnaît à l'odeur de l'hydrogène qui se dégage quand on le dissout dans l'acide hydro-chlorique; la chaleur spécifique doit, d'après cela, être un peu trop forte.

M (F).....	132 ^{gr} ,68	132 ^{gr} ,68	132 ^{gr} ,68
T.....	98°,74	98°,74	98°,74
A.....	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,30	462 ^{gr} ,30
θ	12°,72	14°,63	12°,61
θ'	13°,04	14°,54	12°,44
$\Delta\theta$	2°,796	2°,721	2°,796
t	1'30"	1'45"	2'
Chal. spéc.	0,10874	0,10837	0,10878
Moyenne.....	0,10863		

D'autres séries d'expériences ont été faites sur du nickel obtenu en chauffant l'oxide dans un creuset brasqué au feu de forge.

1°. En ne chauffant pas assez pour fondre le métal;

2°. En fondant le métal en culot au milieu de la brasque.

Dans les deux cas, le métal renferme une quantité notable de carbone; quand il a été fondu dans la brasque, sa nature est tout-à-fait semblable à celle de la fonte de fer.

Le nickel réduit dans le charbon, mais non fondu, a donné les nombres suivants :

M (B).....	200 ^{gr} ,65	200 ^{gr} ,65	200 ^{gr} ,65
T.....	98 ^o ,11	97 ^o ,79	98 ^o ,26
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,39
θ	13 ^o ,60	14 ^o ,16	13 ^o ,47
θ'	12 ^o ,59	12 ^o ,74	12 ^o ,59
$\Delta\theta$	4 ^o ,203	4 ^o ,178	4 ^o ,253
t	1'58"	2'8"	1'56"
Chal. spéc.	0,11136	0,11207	0,11232

Ces chaleurs spécifiques sont déjà plus fortes que les premières; le métal doit être plus carburé.

Enfin le nickel fondu dans la brasque, et qui renfermait encore plus de carbone que le précédent, a donné :

M (B).....	204 ^{gr} ,87	204 ^{gr} ,87
T.....	97 ^o ,48	97 ^o ,79
A.....	440 ^{gr} ,45	440 ^{gr} ,42
θ	13 ^o ,06	14 ^o ,16
θ'	8 ^o ,84	10 ^o ,94
$\Delta\theta$	4 ^o ,669	4 ^o ,594
t	1'42"	2'8"
Chaleur spécifique...	0,11676	0,11587

Cobalt.

J'ai fait mes expériences sur du cobalt bien fondu, obtenu par l'oxalate, et sur du cobalt fondu dans la brasque et préparé avec l'oxide.

Le cobalt de l'oxalate m'a donné :

M (F).....	87 ^{gr} ,87	87 ^{gr} ,87
T.....	98 ^o ,86	99 ^o ,05
A.....	462 ^{gr} ,30	462 ^{gr} ,30
θ	11 ^o ,18	11 ^o ,30
θ'	11 ^o ,09	10 ^o ,94
$\Delta\theta$	1 ^o ,889	1 ^o ,914
t	1'30"	1'15"
Chaleur spécifique....	0,10629	0,10784

La quantité de cobalt dont je pouvais disposer dans ces expériences étant un peu faible, j'ai cru convenable de faire quelques déterminations avec l'essence de térébenthine.

Les résultats ont été les suivants :

M (F).....	87 ^{gr} ,87	87 ^{gr} ,87
T.....	99 ^o ,05	99 ^o ,37
Es.....	420 ^{gr} ,20	420 ^{gr} ,40
θ	13 ^o ,05	12 ^o ,45
θ'	11 ^o ,24	11 ^o ,02
$\Delta\theta$	4 ^o ,685	4 ^o ,752
t	2'30"	2'30"
Chaleur spécifique...	0,10685	0,10707

Ces nombres s'accordent complètement avec les précédents.

La moyenne des quatre expériences est 0,10696.

Le cobalt très carburé fondu dans la brasque, a donné les nombres suivants :

M (B)....	155 ^{gr} ,94	155 ^{gr} ,94	155 ^{gr} ,94
T.....	97 ^o ,79	97 ^o ,79	97 ^o ,79
A.....	440 ^{gr} ,39	440 ^{gr} ,36	440 ^{gr} ,39
θ	13 ^o ,86	14 ^o ,37	14 ^o ,15
θ'	10 ^o ,50	11 ^o ,54	12 ^o ,44
$\Delta\theta$	3 ^o ,537	3 ^o ,607	3 ^o ,587
t	2'	2'30"	2'35"
Chal. spéc.	0,11620	0,11783	0,11734

Ces nombres sont beaucoup plus grands que les précédents, mais ils sont presque identiques avec ceux du nickel carburé obtenu dans les mêmes circonstances.

Platine.

Je dois à la complaisance de M. Desmoutis, fabricant de platine, le métal qui a servi pour mes expériences. Ce métal était tout-à-fait pur.

J'ai expérimenté sur trois espèces de platine: 1° sur du platine laminé en feuilles minces et recuit; 2° sur du platine formant une seule tige très bien forgée; 3° sur du platine en mousse fraîchement préparée.

Le platine laminé m'a donné les nombres suivants :

M (E).....	569 ^{gr} ,01	569 ^{gr} ,01	569 ^{gr} ,01	569 ^{gr} ,01	569 ^{gr} ,01
T.....	98° ,80	98° ,89	98° ,64	98° ,80	98° ,71
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,35	462 ^{gr} ,40	462 ^{gr} ,40	462 ^{gr} ,36
θ	12° ,03	13° ,12	11° ,59	11° ,39	13° ,95
θ'	12° ,45	11° ,84	11° ,54	11° ,84	12° ,59
$\Delta\theta$	3° ,637	3° ,537	3° ,587	3° ,604	3° ,487
t	2'	2'	2'	2'	1' 45"
Chaleur spéc... .	0,03279	0,03246	0,03228	0,03223	0,03238

M (E).....	569 ^{gr} ,01	569 ^{gr} ,01
T.....	98° ,74	98° ,11
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,40
θ	11° ,92	12° ,13
θ'	12° ,59	12° ,59
$\Delta\theta$	3° ,629	3° ,587
t	1' 45"	2'
Chaleur spécifique... .	0,03268	0,03263
Moyenne des 7 expériences.....	0,03243	

Le platine en un seul lingot a donné :

M.....	628 ^{gr}
T.....	98° ,29
A.....	462 ^{gr} ,40
θ	11° ,88
θ'	12° ,30
$\Delta\theta$	3° ,737
t	7'
Chaleur spécifique.....	0,03197

Ce nombre est moins certain que les précédents, parce

que le lingot était plus difficile à manier dans l'appareil.

Le platine en mousse a donné, dans deux expériences,

M (E).....	239 ^{gr} ,63	383 ^{gr}
T.....	99°,05	99°,15
A.....	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,39
θ	11°,46	11°,52
θ'	12°,15	10°,79
$\Delta\theta$	1°,656	2°,513
t	1'45"	1'45"
Chaleur spécifique....	0,03306	0,03281

Le platine en mousse donne par conséquent des résultats semblables à ceux du platine laminé et recuit; ils sont cependant un peu plus forts.

Palladium.

Le palladium m'a été prêté par M. Bréant : ce métal ne renfermait qu'une trace d'or; il était sous la forme d'une seule lame de 3^{mm} d'épaisseur.

M.....	293 ^{gr} ,37	293 ^{gr} ,37	293 ^{gr} ,37
T.....	98°,42	98°,42	98°,42
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,32	462 ^{gr} ,32
θ	13°,51	14°,31	14°,50
θ'	11°,76	11°,93	12°,38
$\Delta\theta$	3°,163	3°,088	3°,096
t	2'30"	2'	2'
Chal. spéc.	0,05974	0,05893	0,05916
Moyenne.....			0,05928

Or.

J'ai opéré sur de l'or à $\frac{999}{1000}$, qui m'a été prêté par M. Poisat, raffineur d'or; le métal était sous forme de grenailles.

M (D).....	471 ^{gr} ,19	471 ^{gr} ,19
T.....	98 ^o ,17	98 ^o ,27
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,39
θ	12 ^o ,38	12 ^o ,66
θ'	9 ^o ,54	10 ^o ,58
$\Delta\theta$	3 ^o ,071	3 ^o ,063
t	1'45"	2'
Chaleurs spécifiques...	0,03250	0,03238
Moyenne.....		0,03244

Tungstène.

Le tungstène a été préparé en réduisant par l'hydrogène de l'acide tungstique chauffé dans un tube de porcelaine. On parvient difficilement à l'obtenir de cette manière complètement à l'état métallique, quand on veut préparer une grande quantité de ce métal. Je l'ai chauffé trois fois de suite au milieu du courant de gaz hydrogène, sans obtenir une réduction tout-à-fait complète.

La matière reste d'ailleurs sous forme de poudre fine, et se prête difficilement à l'expérience de la chaleur spécifique. Pour achever la réduction, j'ai été obligé de chauffer la matière dans un creuset brasqué. Le métal à moitié réduit a été fortement tassé dans le creuset; puis on l'a soumis pendant deux heures à un violent feu de forge. Le tungstène s'est aggloméré en une seule masse grise métallique assez fortement agrégée pour pouvoir être divisée en morceaux, et placés dans cet état dans les corbeilles de laiton; malheureusement le métal est alors carburé, de sorte que sa chaleur spécifique doit être un peu trop forte.

M (F). . .	125 ^{gr} ,10	124 ^{gr} ,53	136 ^{gr} ,44
T.	98 ^o ,74	98 ^o ,74	99 ^o ,05
A.	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,32	462 ^{gr} ,39
θ	9 ^o ,73	11 ^o ,57	10 ^o ,02
θ'	10 ^o ,19	9 ^o ,89	9 ^o ,74
$\Delta\theta$	1 ^o ,024	0 ^o ,9571	1 ^o ,107
t	1' 30"	1' 30"	1' 30"
Chaleur spéc.	0,03685	0,03616	0,03685
Moyenne.			0,03636

Molybdène.

Le molybdène a été obtenu en réduisant d'abord incomplètement dans un tube de verre, de l'acide molybdique au milieu d'un courant de gaz hydrogène. L'oxide partiellement réduit a été fortement tassé dans un creuset brasqué, puis chauffé à un fort feu de forge. — Il est sorti ainsi en une seule masse agglomérée, d'un gris-blanc, qui présente également le métal carburé.

M (E).	65 ^{gr} ,83	64 ^{gr} ,23
T.	98 ^o ,58	98 ^o ,26
A.	462 ^{gr} ,32	462 ^{gr} ,32
θ	11 ^o ,99	12 ^o ,46
θ'	12 ^o ,29	12 ^o ,74
$\Delta\theta$	1 ^o ,023	0 ^o ,982
t	2'	2'
Chaleur spécifique. . . .	0,07254	0,07182
Moyenne		0,07218

Urane.

L'urane se prépare facilement en réduisant le carbonate ammoniacal par le gaz hydrogène. Mais le métal se

présente alors sous la forme d'une poudre très fine. Pour l'obtenir agrégé, je l'ai tassé dans un creuset brasqué, qui a été ensuite chauffé à la forge. L'urane s'est réuni en une seule masse assez dure, d'un brun foncé, sans éclat métallique.

M (E).....	170 ^{gr} ,50	170 ^{gr} ,25	170 ^{gr} ,14
T.....	98 ^o ,42	98 ^o ,42	98 ^o ,42
A.....	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,39
θ	10 ^o ,27	10 ^o ,75	11 ^o ,07
θ'	10 ^o ,49	9 ^o ,44	9 ^o ,14
$\Delta\theta$	2 ^o ,147	2 ^o ,097	2 ^o ,064
t	1' 30"	2'	2'
Chaleur spéc....	0,06239	0,06191	0,06140
Moyenne.....			0,06190

Soufre.

Le soufre a été purifié par distillation, puis coulé dans un tube; après solidification le bâton de soufre a été cassé en petits fragments. Le soufre ainsi obtenu est très mauvais conducteur de la chaleur; après l'immersion dans l'eau du corps chauffé, le maximum ne s'établit qu'au bout d'un temps fort long. L'appréciation exacte de la chaleur spécifique ne peut plus être faite avec la même rigueur. Le soufre naturel et celui qui a cristallisé dans le sulfure de carbone, présentent une conductibilité beaucoup plus grande: je me bornerai aujourd'hui à donner la chaleur spécifique obtenue sur le soufre fondu. Dans un prochain Mémoire, qui comprendra l'examen comparatif des corps dimorphes, je reviendrai sur la chaleur spécifique du soufre dans ses deux systèmes cristallins, et je suivrai les variations de la chaleur spécifique dans les modifications phy-

siques si remarquables que le soufre fondu éprouve aux différentes températures.

Trois expériences sur le soufre m'ont donné :

M (E).....	104 ^{gr} ,60	93 ^{gr} ,71	105 ^{gr} ,34(B)
T.....	97 ^o ,73	97 ^a ,73	97 ^o ,31
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,23
θ	13 ^o ,43	13 ^o ,06	16 ^o ,86
θ'	13 ^o ,42	12 ^o ,56	14 ^o ,54
$\Delta\theta$	3 ^o ,970	3 ^o ,354	3 ^o ,737
t	$\frac{0}{0}$	15'	8'
Chaleur spéc..	0,20179	0,20153	0,20446
Moyenne.....			0,20259

Sélénium.

Le sélénium provenait de M. de Zincken; il pouvait renfermer une trace de soufre; je n'en ai pas trouvé de quantité appréciable à l'essai.

M (B).....	120 ^{gr} ,13	120 ^{gr} ,13	120 ^{gr} ,13
T.....	98 ^o ,42	97 ^o ,63	97 ^o ,79
A.....	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,36	462 ^{gr} ,36
θ	11 ^o ,93	12 ^o ,27	12 ^o ,89
θ'	11 ^o ,24	12 ^o ,07	11 ^o ,76
$\Delta\theta$	2 ^o ,022	2 ^o ,006	1 ^o ,989
t	1'53"	2'2"	1'25"
Chaleur spéc..	0,08349	0,08396	0,08368
Moyenne.....			0,08371

Tellure.

Le tellure était sous forme de culots fondus, à cassure lamelleuse. J'ai fait deux séries d'expériences sur ce corps :

la première avec de l'eau, la seconde avec de l'essence de térébenthine.

La première a donné :

M (A).....	80 ^{gr} ,58	80 ^{gr} ,58
T.....	98°,42	98°,11
A.....	462 ^{gr} ,23	462 ^{gr} ,23
θ	13°,84	13°,92
θ'	13°,27	12°,52
$\Delta\theta$	0°,965	0°,974
t	1'32"	1'30"
Chaleur spécifique....	0,05045	0,05193

Les expériences avec l'essence de térébenthine ont donné :

M (F).....	63 ^{gr} ,59	63 ^{gr} ,56
T.....	98°,42	98°,49
Es.....	419 ^{gr} ,69	419 ^{gr} ,98
θ	11°,76	10°,89
θ'	10°,94	9,15
$\Delta\theta$	1°,872	1°,889
t	2'	1'30"
Chaleur spécifique....	0,05177	0,05205
Moyenne.....		0,05155

Iode.

L'iode employé dans les expériences avait été purifié par distillation. Le produit distillé a été mis de nouveau dans une cornue, et on l'a chauffé de manière à en distiller à peu près le quart, qui a emporté avec lui toute l'humidité qui était fixée dans la matière. L'iode restant dans la cornue a été coulé dans des tubes de verre très mince, et ceux-ci ont été ensuite fermés à la lampe.

M (E).....	197 ^{gr} ,48	166 ^{gr} ,12
Verre.....	29 ^{gr} ,98	19 ^{gr} ,50
T.....	98 ^o ,26	97 ^o ,85
A.....	462 ^{gr} ,45	462 ^{gr} ,45
θ	9 ^o ,42	9 ^o ,53
θ'	7 ^o ,79	9 ^o ,52
$\Delta\theta$	3 ^o ,298	2 ^o ,563
t	4'30"	3'30"
Chaleur spécifique. . . .	0,05423	0,05401
Moyenne.....		0,05412

Ce nombre diffère beaucoup de celui de M. Avogadro, qui a trouvé 0,089.

Iridium.

L'iridium m'a été prêté par M. de Meyendorff; il était sous forme de gros disques de *un* centimètre environ d'épaisseur. Le métal est certainement impur; sa densité a été trouvée de 13,176 au lieu de 15,683, qui est la densité qu'on lui assigne ordinairement. Il est certain, d'après cela, que la chaleur spécifique trouvée doit s'éloigner notablement de celle du métal pur. Mais comme il est bien difficile de se procurer l'iridium dans l'état de pureté, j'ai pensé qu'il serait utile de connaître la chaleur spécifique approchée, au moins pour les considérations chimiques.

Trois expériences m'ont donné :

M(A).....	547 ^{gr} ,85	547 ^{gr} ,85	547 ^{gr} ,85
T.....	98 ^o ,26	97 ^o ,94	98 ^o ,26
A.....	462 ^{gr} ,23	462 ^{gr} ,23	462 ^{gr} ,20
θ	17 ^o ,49	16 ^o ,85	18 ^o ,04
θ'	17 ^o ,09	16 ^o ,57	15 ^o ,89
$\Delta\theta$	3 ^o ,745	3 ^o ,712	3 ^o ,670
t	2'30"	2'11"	2'24"
Chaleur spéc..	0,03715	0,03663	0,03672

Mercure.

Le mercure a été purifié par distillation ; on l'a placé dans des tubes de verre.

M (B).....	480 ^{gr} ,01	480 ^{gr} ,01	558 ^{gr} ,58
Verre.....	19 ^{gr} ,38	19 ^{gr} ,38	16 ^{gr} ,03
T.....	97° ,79	97° ,79	98° ,98
A.....	462 ^{gr} ,39	462 ^{gr} ,41	462 ^{gr} ,39
θ.....	12° ,85	11° ,72	12° ,40
θ'.....	9° ,59	10° ,24	9° ,45
Δθ.....	3° ,712	3° ,812	4° ,153
t.....	2'30"	2'30"	3'
Chaleur spéc....	0,03318	0,03336	0,03343
Moyenne.....			0,03332

Carbone.

Le carbone présente de grandes difficultés dans la détermination de sa chaleur spécifique. Il est extrêmement difficile d'obtenir ce corps pur quand on en a besoin d'une certaine quantité ; de plus, il se présente toujours sous la forme de poudre très fine, et cet état est éminemment défavorable pour nos expériences. J'ai fait beaucoup d'expériences sur du carbone provenant de diverses origines ; mais j'ai rarement réussi à me le procurer avec une petite quantité seulement de matières étrangères. Je me contenterai de donner ici une expérience faite sur du charbon de bois en poudre bien lavé à l'acide hydro-chlorique. J'ai réussi à lui donner un peu d'agrégation en pétrissant cette poudre avec une dissolution concentrée de sucre, et la soumettant ensuite à une nouvelle calcination. Le charbon est resté ainsi sous forme d'une masse poreuse, assez agrégée

pour pouvoir se maintenir dans les corbeilles en fil de laiton; comme il est très léger, on a été obligé de lester la corbeille avec une quantité pesée de plomb que l'on a placée par-dessus les fragments de charbon :

M (F).....	37 ^{gr} ,88
Plomb.....	47 ^{gr} ,36
T.....	97 ^o ,79
A.....	462 ^{gr} ,23
θ	15 ^o ,61
θ'	14 ^o ,73
$\Delta\theta$	1 ^o ,97 ²
t	4'
Chaleur spécifique.....	0,24111

Cette chaleur spécifique ne peut pas être rigoureusement exacte, car le charbon laissait encore une quantité notable de cendre; mais elle doit s'éloigner peu de la vérité. Au reste, j'aurai bientôt l'occasion de revenir sur la chaleur spécifique du carbone, qu'il est très important d'étudier dans ses différents états.

Phosphore.

Le point de fusion extrêmement peu élevé du phosphore rend très difficile la détermination exacte de sa chaleur spécifique.

Dans les expériences que j'ai faites sur ce corps, j'ai coulé le phosphore fondu dans des tubes de verre qui ont été ensuite fermés à la lampe. Les tubes placés dans une corbeille, ont été chauffés à 30^o environ dans une petite étuve, puis on a fait la détermination de la chaleur spécifique dans de l'essence de térébenthine.

Voici les données d'une expérience :

M(G).....	71 ^{gr} ,31
Verre.....	28 ^{gr} ,40
T.....	30°,21
Es.....	369 ^{gr} ,51
θ	7°,15
θ'	6°,82
$\Delta\theta$	2°,763
t	9'
Chaleur spécifique.....	0,18949

Cette valeur n'est peut-être pas rigoureuse à cause des grandes difficultés de l'expérience. L'étuve dans laquelle la substance était chauffée, ne remplissait pas suffisamment la condition de donner une température maximum stationnaire. Quoi qu'il en soit, le nombre qui précède ne peut pas s'éloigner beaucoup de la vérité, et il était très important pour la théorie chimique d'avoir une valeur approchée de la chaleur spécifique du phosphore.

M. Avogadro a trouvé pour la chaleur spécifique du phosphore le nombre 0,385 qui est le double de celui trouvé dans mon expérience. Pour ne laisser aucun doute sur ce sujet, j'ai déterminé la chaleur spécifique du phosphore entre 0 et 100°, c'est-à-dire entre des limites de température qui comprennent l'état solide jusqu'à 35°, le passage de l'état solide à l'état liquide, enfin l'état fluide de 35 à 100°.

Deux expériences qui ont pu être faites par le procédé ordinaire, ont donné :

M (G).....	71 ^{gr} ,31	59 ^{gr} ,09
Verre.....	28 ^{gr} ,40	23 ^{gr} ,50
T.....	98°,42	97°,85
A.....	462 ^{gr} ,46	462 ^{gr} ,45
θ	8°,64	10°,64
θ'	10°,04	9°,11
$\Delta\theta$	4°,727	3°,678
t	6'30"	6'
Chaleur spécifique.....	0,25250	0,25034

Ces chaleurs spécifiques doivent être beaucoup trop fortes, puisqu'elles se rapportent en grande partie au phosphore liquide, et qu'elles comprennent toute la chaleur latente de fusion, et néanmoins elles sont encore bien loin du nombre 0,385 donné par M. Avogadro; elles suffisent pour montrer que le nombre 0,1895 ne peut être beaucoup au-dessous de la véritable valeur.

Manganèse.

On ne connaît pas de moyen pour obtenir le manganèse métallique à l'état de pureté; la réduction de ce métal ne s'opère qu'en mélangeant l'oxide avec du charbon, et chauffant le mélange dans un creuset brasqué au plus violent feu que nous puissions produire dans nos fourneaux: on parvient ainsi à obtenir le métal sous forme de culots fondus, mais il est alors très carburé, et renferme même beaucoup plus de charbon que la fonte de fer produite dans les mêmes circonstances. Mon but en faisant des expériences sur le manganèse ne pouvait donc pas être d'obtenir la chaleur spécifique exacte du métal pur. J'ai cherché seulement à avoir une valeur approchée qui pouvait être utile pour les considérations chimiques.

M (A).....	120 ^{gr} ,66	120 ^{gr} ,66	
T.....	97 ^o ,48	97 ^o ,79	
A.....	462 ^{gr} ,32	462 ^{gr} ,32	
θ	14 ^o ,47	14 ^o ,20	
θ'	12 ^o ,59	10 ^o ,19	
$\Delta\theta$	3 ^o ,262	3 ^o ,304	
t	2' 15"	2' 35"	
Chaleur spécifique....	0,14243	0,14578	
Moyenne.....		0,14410	

Fer à différents degrés de carburation.

J'ai déterminé la capacité calorifique de plusieurs espèces de fers carburés, afin de voir comment elle variait par la combinaison d'un métal pur, avec des quantités de plus en plus grandes de carbone. Mes expériences ont été faites sur de l'acier, sur de la fonte à demi affinée ou fine-metal, et sur une fonte blanche de Bourgogne obtenue au charbon de bois.

Acier Haussmann.

Cet acier était sous la forme de petites tiges carrées. D'après les analyses de M. Berthier, il ne renferme que 1,33 de carbone.

M (F)	176 ^{gr} ,40	176 ^{gr} ,40
T.....	98 ^o ,42	99 ^o ,05
A.....	462 ^{gr} ,20	462 ^{gr} ,20
θ	17 ^o ,81	18 ^o ,05
θ'	17 ^o ,99	18 ^o ,13
$\Delta\theta$	3 ^o ,753	3 ^o ,737
t	1'30"	1'30"
Chaleur spécifique....	0,11896	0,11789
Moyenne.....		0,11848

Fine-metal.

M (F)	201 ^{gr} ,89
T.....	98 ^o ,58
A.....	462 ^{gr} ,10
θ	19 ^o ,96
θ'	19 ^o ,64
$\Delta\theta$	4 ^o ,452
t	1'45"
Chaleur spécifique.....	0,12728

Fonte blanche.

M (F).....	198 ^{gr} ,29	198 ^{gr} ,29
T.....	98 ^o ,58	98 ^o ,42
A.....	462 ^{gr} ,20	462 ^{gr} ,20
θ	19 ^o ,29	19 ^o ,22
θ'	17 ^o ,84	17 ^o ,39
$\Delta\theta$	4 ^o ,486	4 ^o ,461
t	1'30"	1'30"
Chaleur spécifique....	0,12983	

Je réunirai dans un seul tableau les résultats que je viens de donner sur la chaleur spécifique des corps. Je le diviserai en plusieurs parties.

Dans la première partie, qui porte le titre de *Déterminations préliminaires*, j'ai placé la chaleur spécifique des substances qu'il était nécessaire de connaître pour faire le calcul des expériences.

La seconde partie comprend la chaleur spécifique des corps simples solides. J'ai distingué dans cette seconde partie trois subdivisions : A, B, C. La subdivision A comprend les corps simples qui ont pu être examinés dans un état de pureté parfaite, et dont la chaleur spécifique, par conséquent, doit être regardée comme exacte. La division B renferme les métaux qui n'ont pu être réduits que dans le creuset brasqué et qui sont un peu carburés. La chaleur spécifique de ces corps est trop forte ; mais il est facile de juger de quelle quantité les nombres doivent être diminués pour s'appliquer aux métaux purs, en les comparant aux résultats obtenus sur le fer, sur le nickel et sur le cobalt plus ou moins carburés, et qui sont inscrits également dans la division B. J'y ai joint, par ap-

pendice, la chaleur spécifique du carbone et celle du phosphore, que je ne regarde pas comme définitives et sur lesquelles je reviendrai aussitôt que je le pourrai.

Dans la troisième division C j'ai placé les corps simples que je n'ai réussi à obtenir que combinés avec une quantité notable de matières étrangères. Les chaleurs spécifiques obtenues sur ces substances ne peuvent être regardées que comme des approximations plus ou moins éloignées; elles peuvent être utiles pour la théorie chimique. Cette subdivision ne comprend que deux substances, le *manganèse* et l'*iridium*.

Enfin la troisième partie comprend les corps simples liquides; le mercure est la seule substance de cette catégorie dont la chaleur spécifique ait été déterminée. J'espère pouvoir bientôt y joindre le *brome*, quand je serai parvenu à me procurer ce corps à l'état de pureté.

Le tableau général se compose de plusieurs colonnes.

Dans la première se trouvent inscrites les chaleurs spécifiques obtenues dans chaque expérience.

La seconde renferme la moyenne des expériences partielles.

Dans la troisième colonne j'ai placé les nombres trouvés sur les mêmes substances par Dulong et Petit, ou par M. Avogadro.

La quatrième colonne renferme les poids atomiques adoptés par M. Berzélius.

Dans la cinquième se trouvent inscrits les poids atomiques adoptés dans ce Mémoire et qui ne sont pas toujours identiques avec ceux de M. Berzélius.

Enfin, dans la sixième colonne j'ai placé les produits de la chaleur spécifique moyenne de chaque substance par le poids atomique correspondant.

TABLEAU

DES

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEURS spécifiques.	MOYENNE.	CHALEURS spécifiques trouvées par Dulong et Petit.	POIDS atomiques de M. Berzélius.	POIDS atomiques adoptés.	PRODUIT du poids ato- mique par la chaleur spé- cifique cor- respondante.
<i>I^{re} PARTIE. — Déterminations préliminaires.</i>						
LAITON.....	{ 0,09404 0,09378	» 0,09391	» »	» »	» »	» »
VERRE.....	0,19768	0,19768	»	»	»	»
EAU....	{ 1,00709 1,00890	» 1,0080	» »	» »	» »	» »
ESSENCE de téré- benthine.....	{ 0,42988	»	»	»	»	»
	{ 0,42667	»	»	»	»	»
	{ 0,42089	»	»	»	»	»
	{ 0,42745	»	»	»	»	»
	{ 0,42476	0,42593	»	»	»	»
<i>II^e PARTIE. — Corps simples solides.</i>						
DIVISION A.						
FER.....	{ 0,11362	»	»	»	»	»
	{ 0,11373	»	»	»	»	»
	{ 0,11322	»	»	»	»	»
	{ 0,11284	»	»	»	»	»
	{ 0,11397	0,11379	0,1100	339,21	339,21	38,597
ZINC.....	{ 0,09589	»	»	»	»	»
	{ 0,09528	»	»	»	»	»
	{ 0,09548	0,09555	0,0927	403,23	403,23	38,526
CUIVRE.....	{ 0,09537	»	»	»	»	»
	{ 0,09546	»	»	»	»	»
	{ 0,09497	»	»	»	»	»
	{ 0,09480	0,09515	0,0949	395,70	395,70	37,849
CADMIUM.....	{ 0,05695	»	»	»	»	»
	{ 0,05673	»	»	»	»	»
	{ 0,05639	0,05669	»	696,77	696,77	39,502

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEURS spécifiques.	MOYENNE.	CHALEURS spécifiques trouvées par Dulong et Petit.	POIDS atomiques de M. Berzélius.	POIDS atomiques adoptés.	PRODUIT du poids ato- mique par la chaleur spé- cifique cor- respondante.
ARGENT	0,05739	»	»	»	»	»
	0,05691	»	»	»	»	»
	0,05685	»	»	»	»	»
	0,05679	»	»	»	»	»
	0,05712	0,05701	0,0557	1351,61	675,80	38,527
ARSENIC	0,08163	»	»	»	»	»
	0,08205	»	»	»	»	»
	0,08114	»	»	»	»	»
	0,08081	»	»	»	»	»
	0,08136	»	»	»	»	»
	0,08117	0,08140	0,081 Av.	470,04	470,04	38,261
PLOMB.....	0,03134	»	»	»	»	»
	0,03177	»	»	»	»	»
	0,03109	»	»	»	»	»
	0,03137	»	»	»	»	»
	0,03145	»	»	»	»	»
	0,03129	»	»	»	»	»
	0,03150	»	»	»	»	»
	0,03133	0,03140	0,0293	1294,50	1294,50	40,647
BISMUTH.....	0,03082	»	»	»	»	»
	0,03089	»	»	»	»	»
	0,03081	»	»	»	»	»
	0,03084	»	»	»	»	»
	0,03093	0,03084	0,0288	886,92	1330,37	45,034
ANTIMOINE.....	0,05113	»	»	»	»	»
	0,05037	»	»	»	»	»
	0,05084	»	»	»	»	»
	0,05076	»	»	»	»	»
	0,05065	0,05077	0,0507	806,45	806,45	40,944
ÉTAIN des Indes..	0,05624	»	»	»	»	»
	0,05619	»	»	»	»	»
	0,05652	»	»	»	»	»
	0,05623	»	»	»	»	»
	0,05601	0,05623	0,0514	735,29	735,29	41,345
ÉTAIN anglais....	0,05685	»	»	»	»	»
	0,05705	»	»	»	»	»
NICKEL (par l'ANALYSE late).....	0,10873	»	»	»	»	»
	0,10858	»	»	»	»	»
	0,10878	0,10863	0,1035	369,68	369,68	40,160

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEURS spécifiques.	MOYENNE.	CHALEURS spécifiques trouvées par Dulong et Petit.	POIDS atomiques de M. Berzélius.	POIDS atomiques adoptés.	PRODUIT du poids ato- mique par la chaleur spé- cifique cor- respondante.
COBALT (par l'oxa- late).....	0,10685	»	»	»	»	»
	0,10707	»	»	»	»	»
	0,10629	»	»	»	»	»
	0,10784	0,10696	0,1498	368,99	368,99	39,468
PLATINE laminé...	0,03279	»	»	»	»	»
	0,03246	»	»	»	»	»
	0,03227	»	»	»	»	»
	0,03224	»	»	»	»	»
	0,03238	»	»	»	»	»
	0,03268	»	»	»	»	»
	0,03263	0,03243	0,0314	1233,50	1233,50	39,993
PLATINE en mousse.	0,03305	»	»	»	»	»
	0,03281	»	»	»	»	»
PALLADIUM	0,05974	»	»	»	»	»
	0,05893	»	»	»	»	»
	0,05916	0,05927	»	665,90	665,90	39,468
OR.....	0,03250	»	»	»	»	»
	0,03238	0,03244	0,0298	1243,01	1243,01	40,328
SOUFRE.....	0,20446	»	»	»	»	»
	0,20179	»	»	»	»	»
	0,20153	0,20259	0,1880	201,17	201,17	40,754
SÉLÉNIUM.....	0,08349	»	»	»	»	»
	0,08396	»	»	»	»	»
	0,08368	0,0837	»	494,58	494,58	41,403
TELLURE.....	0,05046	»	»	»	»	»
	0,05194	»	»	»	»	»
	0,05177	»	»	»	»	»
	0,05205	0,05155	0,0912	801,76	801,76	41,549
IODE.....	0,05423	»	»	»	»	»
	0,05401	0,05412	0,089 Av.	789,75	789,75	42,703
DIVISION B.						
URANE.....	0,06239	»	»	»	»	»
	0,06191	»	»	»	»	»
	0,06140	0,06190	»	2711,36	677,84	41,960
TUNGSTÈNE.....	0,03685	»	»	»	»	»
	0,03616	»	»	»	»	»
	0,03606	0,03636	»	1183,00	1183,00	43,002

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEURS spécifiques.	MOYENNE.	CHALEURS spécifiques trouvées par Dulong et Petit.	POIDS atomiques de M. Berzélius.	POIDS atomiques adoptés.	PRODUIT du poids ato- mique par la chaleur spé- cifique cor- respondante.
MOLYBDÈNE	{ 0,07254 0,07182	» 0,07218	» »	» 598,52	» 598,52	» 43,163
NICKEL carb. non fondu	{ 0,11136 0,11207 0,11232	» » 0,11192	» » »	» » »	» » 369,68	» » 41,376
NICKEL plus car- buré, fondu dans la brasque	{ 0,11676 0,11586	» 0,11631	» »	» »	» 369,68	» 42,999
COBALT plus carb., fondu dans la brasque	{ 0,11619 0,11782 0,11734	» » 0,11712	» » »	» » »	» » 368,99	» » 43,217
ACIER Haussmann.	{ 0,11789 0,11836	» 0,11848	» »	» »	» 339,21	» 40,172
FINE-MÉTAL	0,12728	0,12728	»	»	339,21	»
FONTE DE FER blan- che de Bourgog.	{ 0,12983	»	»	»	339,21	44,038
CHARBON	0,24111	0,24111	0,25 Av.	76,44	152,88	36,873
PHOSPHORE de 10 à 30°	{ 0,1895 0,1878	» 0,1887	» 0,385 Av.	» 196,14	» 196,14	» 37,024
PHOSPHORE de 0° à 100°, avec chal. de fusion comp.	{ 0,25250 0,25034	» »	» »	» »	» »	» »
DIVISION C.						
IRIDIUM impur	{ 0,03715 0,03663 0,03672	» » 0,3683	» » »	» » 1233,50	» » 1233,50	» » 45,428
MANGANÈSE très car- buré	{ 0,14244 0,14578	» 0,14411	» »	» 345,89	» 345,89	» 49,848
III ^e PARTIE. — Substance simple liquide.						
MERCURE	{ 0,03318 0,03361 0,03343	» » 0,03332	» » 0,0330	» » 1265,22	» » 1265,82	» » 42,149

Si l'on compare les nombres trouvés par Dulong et Petit avec ceux que j'ai obtenus sur les mêmes substances, on voit que les miens sont généralement un peu plus forts. Les différences tiennent probablement à la manière d'opérer. Dans leurs expériences par la méthode des mélanges, Dulong et Petit échauffaient leurs substances en les tenant plongées dans de l'eau en ébullition, puis ils les transportaient dans l'eau du vase réfrigérant. Or, pendant ce trajet dans l'air, il doit y avoir une perte de chaleur fort notable par l'évaporation de l'eau qui mouille la surface du corps.

La vérification directe à laquelle j'ai eu soin de soumettre ma manière d'opérer en prenant la chaleur spécifique de l'eau, montre suffisamment que mes nombres ne peuvent comporter que de très faibles incertitudes.

On remarque des différences beaucoup plus grandes entre mes résultats et ceux de Dulong et Petit pour le cobalt et pour le tellure. La chaleur spécifique du cobalt est la même que celle du nickel, ce qui fait disparaître une des principales anomalies dans la loi de Dulong et Petit. La chaleur spécifique du tellure n'est guère que la moitié de celle qui a été donnée par ces physiciens. Je n'hésite pas à attribuer ces divergences aux incertitudes de la méthode du refroidissement, comme j'ai déjà cherché à le faire voir plus haut.

Voyons maintenant si les valeurs que j'ai obtenues pour la chaleur spécifique des corps simples confirment la loi des atomes.

Il faut pour cela que les nombres inscrits dans la dernière colonne du tableau, et qui représentent les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques correspondants, restent constants.

Or on voit que ces nombres varient de 38 à 42 (1), c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent résulter des erreurs d'observation. La loi des atomes ne se vérifie donc pas d'une manière absolue ; mais si l'on fait attention que les poids atomiques des substances simples inscrites dans le tableau varient de 200 à 1400, tandis que les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques restent compris entre 38 et 42, on sera convaincu que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, au moins comme très approchée de la vérité.

Cette loi représenterait probablement les résultats de l'expérience d'une manière tout-à-fait rigoureuse, si l'on pouvait prendre la chaleur spécifique de chaque corps à un point déterminé de son échelle thermométrique, et si l'on pouvait débarrasser sa chaleur spécifique de toutes les causes étrangères qui la modifient dans l'observation. Ces causes peuvent être de différentes natures :

Les corps qui passent par l'état de mollesse avant de se fondre complètement, renferment probablement déjà, avant leur liquéfaction, une portion de leur chaleur de fusion qui s'ajoute dans l'expérience à la chaleur spécifique. D'un autre côté, la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons par l'expérience, s'obtient d'après l'observation de la quantité de chaleur que le corps a dû absorber pour produire son élévation thermométrique ; or c'est là, à proprement parler, sa *chaleur spécifique*, plus de la quantité de chaleur qu'il a dû prendre pour produire sa dilatation. Cette dernière quantité de

(1) On ne doit évidemment comprendre dans cette comparaison que les corps simples de la division A du tableau.

chaleur, que l'on pourrait appeler *chaleur latente de dilatation*, s'ajoute dans l'expérience à la chaleur spécifique; elle est très grande dans les corps gazeux, beaucoup plus faible dans les corps solides et liquides; mais dans aucun cas elle n'est négligeable, et elle doit faire varier nécessairement, d'une manière sensible, la chaleur spécifique observée.

Toutes ces causes d'erreur sont encore compliquées par le choix arbitraire de l'origine à partir de laquelle on compte, pour chaque corps, les élévations thermométriques, choix qui n'est déterminé par aucune propriété physique, telle que le point de fusion ou d'ébullition de la substance, mais se trouve le même pour des corps de nature complètement différente.

L'augmentation de la chaleur spécifique avec la température suffirait seule pour démontrer la nécessité de choisir pour chaque substance un point de départ en rapport avec un de ses caractères spécifiques; puisqu'il n'y a aucune raison pour que cette augmentation, qui probablement est soumise à une certaine loi, mette en évidence cette loi; quand on l'estime pour chaque corps, à partir d'une valeur numérique qui certainement n'occupe pas pour tous, la même position sur la courbe qui exprime cette loi en fonction de la température.

Au reste, je me suis assuré que le calorique spécifique d'une même substance peut varier d'une manière sensible quand la densité du corps subit une variation du même ordre; ainsi, par exemple, *le cuivre*, dont la densité augmente notablement par l'érouissage, subit une diminution très marquée dans sa chaleur spécifique: celle-ci reprend sa valeur primitive dans le métal recuit.

Un cuivre rouge bien malléable a donné pour sa cha-

leur spécifique, dans deux expériences, les nombres 0,09501 et 0,09455.

Ce cuivre ayant été battu à froid à grands coups de marteau, a donné ensuite pour sa chaleur spécifique, dans deux expériences, 0,09360 et 0,09332.

Ces nombres sont très notablement plus faibles que les précédents.

Le même cuivre ayant été recuit à une bonne chaleur rouge, on a trouvé pour sa chaleur spécifique 0,09493 et 0,09479, c'est-à-dire la valeur primitive.

Le plomb et l'étain, frappés au balancier, n'ont pas éprouvé de variation dans leur densité ni dans leur chaleur spécifique.

J'ai commencé une série d'expériences analogues sur les substances qui peuvent présenter à la même température des densités sensiblement différentes, comme, par exemple, le verre trempé et le verre bien recuit. Ces expériences trouveront naturellement leur place dans le chapitre où je me propose de traiter des corps dimorphes. On sait que dans ces derniers la densité varie souvent d'une manière notable. Le peu que je viens de dire ici sur la variation que la chaleur spécifique d'un métal peut subir par l'érouissage, suffit pour montrer la nécessité de faire les expériences sur des substances dans lesquelles les molécules ont bien pris leurs positions naturelles, par exemple dans les matières qui, après fusion, se sont refroidies lentement. Or ces conditions ne peuvent pas toujours être remplies dans la pratique.

On voit, d'après cela, que chercher la loi qui lie les chaleurs spécifiques (γ) des corps avec leurs poids atomiques (x) consiste à déterminer la forme d'une fonction $F(x, \gamma, u, v, \text{etc.}, \text{etc.})$ qui renferme en même temps

d'autres variables, quand on connaît seulement une série de valeurs numériques de y et les valeurs de x correspondantes. La forme de la fonction se manifesterait d'une manière absolue si, en faisant varier x , u et v ne variaient pas en même temps que y ; mais comme cette variation simultanée a toujours lieu, et que jusqu'à présent on n'a pas de moyen d'apprécier son influence, qui heureusement est assez faible dans la capacité calorifique des corps solides et liquides, la forme de la fonction ne se manifesterait que d'une manière approchée entre les valeurs numériques de y et celles de x . Telle est probablement la véritable raison qui empêche la loi de Dulong et Petit de ressortir rigoureusement des nombres fournis par l'expérience.

Je n'ai pas toujours adopté dans ce Mémoire les poids atomiques tels qu'ils sont admis par M. Berzélius. Ainsi, en me bornant pour le moment à la division A du tableau, qui est la seule propre à faire ressortir la loi de la chaleur spécifique des atomes, on voit que le poids atomique de l'argent est la moitié seulement du poids atomique adopté par M. Berzélius, et que celui du bismuth est 1330 au lieu de 887.

Le poids atomique 1351, admis par M. Berzélius pour l'argent, suppose que l'oxide d'argent est RO, qu'il correspond au protoxide de plomb, à l'oxide noir de cuivre. Or les minéralogistes savent tous très bien maintenant, d'après les belles observations de MM. Gustave et Henri Rose, que le sulfure d'argent doit être regardé comme isomorphe avec le protosulfure de cuivre Cu^2S , et qu'il peut le remplacer en toutes proportions dans les fahlerz et dans les bournonites. Le protoxide d'argent correspondrait, d'après cela, au protoxide de cuivre, au protoxide de

mercure, et le poids atomique généralement adopté pour l'argent devra être divisé par 2.

M. Berzélius a admis pendant longtemps, avec les autres chimistes, le nombre 1330 pour le poids atomique du bismuth, ce qui donnait au protoxide de ce métal la formule Bi^2O^3 et le plaçait à côté du peroxyde d'antimoine; mais, depuis la découverte du protoxide de bismuth par Strömeyer, il a cru nécessaire de changer le poids atomique adopté jusqu'ici et de le remplacer par le nombre 887, parce que l'analyse faite par ce chimiste du peroxyde de bismuth ne donnait pas de rapport simple avec le poids atomique ancien, tandis qu'avec le nouveau poids atomique on avait la série BiO et $\text{BiO}^{\frac{3}{2}}$. Le protoxide de bismuth correspondrait d'après cela au protoxide de plomb; mais cette supposition répugne à toutes les analogies. Le sulfure de bismuth est loin d'être isomorphe avec le sulfure de plomb; il présente, au contraire, d'après M. Phillipps, une forme cristalline semblable à celle du sulfure d'antimoine. Les expériences de M. Jacquelin sur quelques combinaisons du bismuth rendent extrêmement probable l'identité de composition de l'oxide puce de Strömeyer avec l'acide antimonieux, et l'isomorphisme du chlorure de bismuth avec le protochlorure d'antimoine. Je ne crois pas qu'il puisse rester de doute après cela sur la nécessité de revenir à l'ancien poids atomique du bismuth.

La loi de la chaleur spécifique des atomes étant bien établie, donnerait un caractère décisif pour fixer la valeur des poids atomiques des substances simples dont les caractères chimiques ne sont pas assez tranchés ou pas assez complètement connus, pour pouvoir fixer le choix des chimistes entre plusieurs nombres également probables. Si

nous appliquons cette loi aux substances renfermées dans la division B du tableau, nous trouvons deux corps simples pour lesquels il faudrait changer les poids atomiques actuellement admis : ce sont l'urane et le carbone.

Le poids atomique de l'urane adopté jusqu'ici est 2711. Ce poids atomique est énorme ; il est deux fois plus grand que les poids atomiques les plus élevés des autres substances simples. D'après la chaleur spécifique de ce corps, on doit réduire le poids atomique de ce métal à 677,84, c'est-à-dire au quart ; l'oxide d'urane considéré jusqu'ici comme le protoxide devient U^4O . Malheureusement les combinaisons de l'urane nous sont si imparfaitement connues jusqu'ici, qu'il est impossible de se servir de considérations chimiques pour établir le poids atomique de ce corps. J'ai entrepris quelques expériences pour remplir cette lacune.

Le poids atomique du carbone admis par M. Berzélius devrait être doublé ; ce qui donnerait, pour les combinaisons de ce corps avec l'oxigène, les formules suivantes :

Oxide de carbone	CO^2 ,
Acide oxalique	CO^3 ,
Acide carbonique	CO^4 .

Les carbonates neutres deviennent ainsi des sous-carbonates, et les bicarbonates des carbonates neutres.

Je ne développerai pas ici toutes les considérations chimiques sur lesquelles on peut s'appuyer pour faire prévaloir ce poids atomique du carbone ; je les réserve pour un prochain travail, dans lequel j'examinerai la chaleur spécifique des composés organiques ; je me bornerai à remarquer que ce nouveau poids atomique expliquerait un fait observé par tous les chimistes, et qui consiste en

ce que, dans toutes les substances organiques sur l'équivalent desquelles il ne reste pas d'incertitude, on peut diviser par 2 le nombre des atomes du *carbone*. Je ne connais d'exception à ce fait général que celle que présentent quelques acides organiques, tels que l'acide gallique, l'acide pyro-citrique et l'acide pyro-tartrique. Or M. Liebig a montré dernièrement que plusieurs de ces acides devaient être considérés comme des acides bibasiques et que leur formule doit être doublée, ce qui rend encore le nombre des atomes du carbone divisible par 2.

Les chaleurs spécifiques du bore et du silicium seraient des données très précieuses pour fixer les poids atomiques de ces corps, qui n'ont pu être établis jusqu'ici que par des considérations bien vagues et par des analogies plus ou moins éloignées. Je n'ai pu jusqu'à présent me procurer qu'une fort petite quantité de ces matières; cependant j'ai fait quelques expériences pour déterminer leur capacité calorifique par la méthode du refroidissement; j'espère pouvoir les donner bientôt avec les chaleurs spécifiques de quelques métaux dont j'ai pu me procurer également une petite quantité: je veux parler du chrome, du titane et du rhodium.

J'annoncerai également à l'Académie que j'ai déterminé la chaleur spécifique d'un grand nombre de corps composés. Mes expériences s'étendent déjà à une centaine de ces substances, mais elles ne sont pas encore assez complètes pour mériter de lui être soumises; je me contenterai de déposer sur le bureau mes cahiers d'observations, en priant l'Académie de vouloir bien constater le point où je suis arrivé dans ces recherches.



PREMIER MÉMOIRE

SUR

LES TYPES CHIMIQUES ;

PAR M. J. DUMAS.

—

Dans la théorie de Lavoisier, avec laquelle depuis quelques années est venue se confondre la théorie électro-chimique, on est convenu de considérer tous les composés comme étant formés de deux molécules ou de deux groupes moléculaires antagonistes.

Lavoisier distinguait dans chacun d'eux l'élément comburant et l'élément combustible; la théorie électro-chimique voit dans le premier un corps négatif et dans le second un corps positif; c'est toujours au fond la même pensée.

Si l'on envisage au contraire les divers composés chimiques comme constituant autant de systèmes planétaires, formés de particules maintenues par les diverses forces moléculaires dont la résultante constitue l'affinité, on n'aperçoit plus la nécessité de cette application universelle de la loi du dualisme admise par Lavoisier. Ces particules pourront être plus ou moins nombreuses; elles seront simples ou composées; elles joueront dans la constitution des corps, le même rôle que jouent dans notre système planétaire, des planètes simples comme Mars ou Vénus, des planètes composées comme la Terre avec sa Lune, et Jupiter avec ses satellites.

Qu'on remplace dans un système ainsi constitué, une

particule par une autre particule d'espèce différente, il s'établira nécessairement un nouvel équilibre. Le nouveau corps ressemblera au premier ou bien en différera plus ou moins par ses réactions extérieures. Si la différence est faible ou nulle, les deux corps posséderont les mêmes propriétés chimiques; si elle est plus marquée, ils appartiendront encore au même système mécanique, mais la ressemblance chimique sera plus difficile à saisir.

L'expérience peut nous apprendre si dans un composé donné, il entre des groupes complexes faisant fonction d'élément; il suffit, pour en être sûr, qu'on puisse substituer des éléments à ces groupes, sans que la constitution générale du composé soit altérée. C'est ainsi que certains radicaux organiques jouent bien réellement dans les composés qui les renferment, le rôle des éléments simples par lesquels on peut les remplacer.

L'expérience peut également nous apprendre si deux corps appartiennent ou non au même système chimique; car, en ce cas, toutes leurs réactions extérieures et leurs principaux dédoublements doivent offrir une parfaite ressemblance.

Je laisse à qui de droit le soin d'établir par quelle série d'expériences on peut démontrer que deux corps appartiennent encore au même système mécanique, quoiqu'ils soient séparés l'un de l'autre par tout l'ensemble de leurs propriétés chimiques apparentes.

Ce que je veux surtout mettre en évidence, c'est la haute valeur de ces propriétés chimiques que j'ai appelées fondamentales, et au moyen desquelles on peut démontrer que deux corps, très différents en apparence, appartiennent néanmoins au même type chimique, c'est-à-dire

qu'ils sont formés du même nombre d'équivalents, unis de la même manière.

On verra par la suite de ce Mémoire, que l'on ne veut pas appliquer cette règle seulement à des corps qui renfermeraient le même nombre d'équivalents simples. Ils peuvent y rentrer, mais la règle s'étend à des corps qui sortent de ce cadre, et d'ailleurs elle a surtout pour objet de classer ensemble des composés qui, à une véritable équivalence chimique, joignent cette communauté de réactions qu'on peut regarder comme le meilleur indice d'une prédisposition moléculaire semblable.

On entend donc par corps d'un même type chimique, ceux qui possèdent les mêmes réactions fondamentales, circonstance qui ne se présente que dans les corps formés du même nombre d'équivalents, et que l'on regarde comme propre à démontrer que ces équivalents y sont unis de la même manière.

Ces renseignements généraux suffisent pour montrer quel est le but qu'on s'est proposé dans l'étude comparée de l'acide acétique et du nouvel acide qui en dérive, et qu'on obtient par l'action du chlore; les recherches auxquelles on les a soumis ont eu pour objet de mettre en évidence l'identité de l'arrangement moléculaire de ces deux composés, et de prouver par conséquent qu'ils appartiennent au même type chimique.

Il y a dix ans maintenant, je soumis, pour la première fois, l'acide acétique pur à l'action du chlore sec, et je pus m'assurer qu'il n'y a pour ainsi dire aucun effet produit dans l'obscurité. A la lumière diffuse l'action est lente, mais elle a lieu; au soleil, elle est rapide.

Les produits qu'elle fournit sont complexes: l'un d'eux constitue un nouvel acide chloré que j'ai reconnu et ana-

lysé dès 1830; mais une purification imparfaite m'avait laissé sur sa composition réelle des doutes qu'un examen plus approfondi a complètement justifiés.

Indépendamment de l'acide nouveau, il se développe toujours une grande quantité d'acide oxalique.

Les flacons dans lesquels la réaction se passe renferment un gaz incolore qui précipite abondamment l'eau de chaux, comme s'il s'y trouvait de l'acide carbonique libre; mais l'odeur manifeste d'acide chloro-carbonique qu'exhale le gaz peut laisser quelques doutes à cet égard.

Ainsi le gaz des flacons où l'action s'est opérée consiste en acide chlorhydrique, carbonique ou chloro-carbonique; l'acide chlorhydrique y est très abondant.

Le produit solide ou liquide renferme l'acide chloré nouveau, l'acide oxalique et d'autres matières que je n'ai pas suffisamment étudiées.

L'une d'elles constitue un acide incristallisable que j'ai obtenu souvent impur, mais que je n'ai jamais pu isoler; il se forme en abondance dans les flacons où l'acide acétique domine.

L'autre, plus singulière, peut se comparer, par ses propriétés extérieures, à la liqueur des Hollandais ou au chloroforme, mais elle en diffère totalement. On l'obtient rarement, mais je l'ai vue se former quelquefois en quantité assez grande. Il m'a semblé qu'elle s'était produite en général dans des flacons où le chlore manquait, et quand la réaction s'était opérée à la lumière diffuse.

Cette liqueur éthérée se sépare du produit brut de la réaction lorsqu'on sature celui-ci par le carbonate de soude. Si elle n'apparaît pas tout-à-coup, il suffit de distiller le liquide bien neutre pour en retrouver quelques traces dans les premiers produits de la distillation.

Cette matière est parfaitement distincte du chloroforme auquel donne naissance l'acide chloré dont il va être question, quand on le traite par les alcalis en excès. Je ne ferai ici aucune hypothèse sur sa nature : chacun pourra se faire aisément une opinion sur les réactions probables d'où elle pourrait dériver.

Je n'ai pas attaché la même importance à ces divers produits : celui qui avait fixé mon attention, il y a dix ans, par ses propriétés particulières et sa belle cristallisation, est celui que je vais décrire plus particulièrement dans ce Mémoire.

Acide chloracétique. — Parmi le nombre considérable d'épreuves auxquelles j'ai soumis l'acide acétique pour étudier les modifications que le chlore peut lui faire subir, les seules qui jusqu'ici aient eu un succès complet sont donc celles qui ont consisté à soumettre l'acide acétique pur à l'action du chlore gazeux et sec, sous l'influence directe des rayons solaires.

Les produits de cette réaction sont si compliqués, que je ne crains pas d'avouer qu'il m'a fallu à bien des reprises et pendant plusieurs années remanier de toutes les façons ces produits avant d'y démêler et d'en extraire à l'état de pureté la substance remarquable qui fait l'objet de ce Mémoire.

Je prépare ordinairement, pour l'obtenir, du chlore sec dans des flacons à l'émeri de 5 ou 6 litres, et j'y introduis au plus 9 décigrammes d'acide acétique cristallisable par litre de chlore. Les bouchons étant fixés, on place les flacons dans un endroit où ils puissent recevoir les rayons solaires directs pendant toute la journée. Bientôt des vapeurs blanches se développent dans le vase, des gouttelettes d'une liqueur dense se condensent à sa partie supérieure, et le chlore disparaît peu à peu. Dans les journées

chaudes de l'été la réaction est même assez rapide pour que les flacons puissent faire explosion. Cet accident est assez rare néanmoins et ne se présente jamais dans les premiers moments de leur exposition au soleil. Si l'on abandonne les flacons à eux-mêmes, on les retrouve, le lendemain, tapissés d'une substance cristallisée en partie sous la forme du givre qui se dépose en hiver sur les vitres, en partie sous la forme de rhomboèdres très réguliers et d'un grand volume. Il reste toujours au fond du vase une portion plus ou moins considérable d'un liquide dense. Les cristaux constituent l'acide chloracétique.

Quand on ouvre les flacons il s'en échappe un gaz qui évidemment y était comprimé, et qui se compose, comme je l'ai dit plus haut, d'acide hydro-chlorique en grande quantité, d'acide carbonique, enfin d'une vapeur irritante et suffocante fort analogue au gaz chloro-carbonique.

Il faut abandonner à l'air les flacons ouverts, pendant quelques heures, pour expulser tous ces gaz. Si l'on prolonge cette action de l'air humide, les cristaux déposés sur les parois de ces vases tombent en déliquescence, et il se réunit au fond de ceux-ci une dissolution très concentrée d'acide chloracétique. Par ce moyen, on s'assure qu'indépendamment des cristaux d'acide chloracétique, il existe sur les parois des flacons une petite quantité d'un produit cristallisé non déliquescent, facile à reconnaître d'ailleurs pour de l'acide oxalique pur.

Ordinairement, au lieu de laisser l'acide chloracétique tomber en déliquescence, je préfère laver immédiatement les flacons avec 30 ou 40 grammes d'eau que je passe successivement dans chacun d'eux, et qui me fournit, à la fin, une dissolution très chargée d'acide chloracétique, si j'ai opéré sur 15 ou 20 flacons.

J'expose cette dissolution dans le vide, à côté d'un vase rempli de potasse caustique en morceaux, et d'un autre contenant de l'acide sulfurique concentré.

La liqueur se débarrasse ainsi de l'eau, de l'acide chlorhydrique et d'une portion de l'acide acétique non décomposé qu'elle contenait encore.

L'acide oxalique, qu'elle renferme toujours, cristallise le premier, puis l'acide chloracétique : celui-ci donne naissance ordinairement à de beaux cristaux rhomboédriques de la plus parfaite netteté.

Si la liqueur refuse de cristalliser, je la distille avec une certaine quantité d'acide phosphorique anhydre qui s'empare d'un peu d'eau, et qui décompose l'acide oxalique sans agir en rien sur l'acide chloracétique. Comme l'acide acétique est plus volatil que l'acide chloracétique, je recueille à part les derniers produits; ceux-ci, placés dans le vide, ne tardent pas à s'y prendre en masse cristalline.

Ainsi obtenus, les cristaux retiennent encore de l'acide acétique interposé. Pour les débarrasser de cet acide, qui causerait des erreurs notables dans toutes les analyses, je me suis longtemps épuisé en tentatives inutiles, et elles m'ont fait perdre beaucoup de matière; enfin j'y ai réussi par le procédé le plus simple. Il suffit, en effet, de placer les cristaux sur quelques doubles de papier joseph, dans le vide; au bout de vingt-quatre heures, les cristaux ont complètement perdu leur acide acétique, qui s'est imbibé dans le papier.

Ainsi préparé, l'acide chloracétique se retrouve tout entier en cristaux secs et parfaitement purs.

L'acide chloracétique est incolore, doué d'une faible odeur à froid; d'une saveur caustique et âpre; très déliquescent, et par conséquent très soluble dans l'eau. Il

blanchit la langue, à la façon de l'eau oxigénée. Mis en contact avec la peau, il la désorganise, et, du jour au lendemain, toutes les parties atteintes se dépouillent complètement. Une quantité d'acide un peu forte placée sur la peau et abandonnée à elle-même détermine une véritable vésication. La vapeur de cet acide est très irritante, suffocante et fort pénible à respirer, même à faible dose.

Il est franchement et fortement acide; il ne décolore nullement la teinture de tournesol ni les autres couleurs végétales, soit immédiatement, soit par un contact prolongé.

L'acide chloracétique entre en fusion à 46° cent. (1); il bout à 195 ou 200° , sans éprouver la moindre altération. Si l'on dirige sa vapeur dans un ballon froid, elle s'y condense en un givre d'un éclat argentin.

Sa densité, prise à 46° , c'est-à-dire à son point de fusion, est égale à $1,617$, celle de l'eau distillée à 15° étant prise pour unité.

La densité de sa vapeur m'a paru telle, que chaque atome d'acide représenterait 4 volumes de vapeur.

Voici les nombres observés dans cette expérience :

Excès de poids du ballon plein de vapeur..	0,585
Température de la vapeur.....	240°
Capacité du ballon.....	313
Baromètre.....	$0,757$
Température de l'air.....	17°
Gaz restant avec la vapeur, cent. cub.....	26

(1) Je fixe le point de fusion à 46° , parce que l'acide, étant fondu, commence à cristalliser à 45° et remonte à 46° quand on agite la masse. Cependant, avant que tout le produit se soit solidifié, le thermomètre descend au moins à 42° ou 43° , par la même raison sans doute que l'acide acétique exige lui-même, pour sa solidification complète, une température bien plus basse que son point de fusion réel.

La densité calculée d'après ces nombres serait égale à 5,3. Mais l'expérience avait fourni un volume si extraordinaire de gaz mêlé avec la vapeur, qu'on prit soin de l'examiner et qu'on le trouva formé en partie d'acide hydro-chlorique. Puisqu'il s'en était formé, l'acide chloracétique avait dû en condenser une partie, ce qui tend à affaiblir la densité, comme il est aisé de le voir.

Calculée comme fournissant quatre volumes de vapeur, la formule de l'acide chloracétique donnerait :

C ⁸	3,3728	
Ch ⁶	14,5296	
H ²	0,1376	
O ⁴	4,4104	
	22,4504	
	4	= 5,6

J'ai fait un grand nombre d'analyses de l'acide chloracétique, et dès que j'ai su purifier ce corps, elles sont devenues très correctes. Lorsque j'opérais sur des acides contenant de l'acide oxalique, le carbone n'en était pas changé, ce qui m'a longtemps tenu dans l'illusion sur sa véritable composition.

Dans une première série d'analyses, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0,282 d'acide chloracétique ont donné 0,154 acide carbonique, et 0,021 eau ;

II. 0,875 d'un autre produit ont fourni 0,494 acide carbonique, et 0,059 eau ;

0,312 de ce dernier ont produit 0,796 chlorure d'argent.

Plus tard, j'ai repris de nouvelles analyses de cet acide

et j'en ai obtenu des résultats tout-à-fait semblables à ceux qui précèdent.

III. 0,632 d'acide ont produit 0,353 acide carbonique, et 0,051 eau;

IV. 0,739 du même ont fourni 0,413 acide carbonique, et 0,058 eau.

0,733 ont produit 1,885 chlorure d'argent.

Ces diverses analyses conduisent aux nombres suivants :

	I	II	III	IV
Carbone	15,1	15,6	15,4	15,4
Hydrogène	0,8	0,7	0,8	0,8
Chlore	»	63,8	»	63,7
Oxigène	»	19,9	»	20,1
		<hr/>		<hr/>
		100,0		100,0

Il est impossible de tirer de ces analyses une autre formule que celle qui représente de l'acide acétique hydraté, dont l'hydrogène aurait été remplacé par du chlore, et qui consisterait ainsi en $C^8 Ch^6 O^8, H^2 O$. Celle-ci donnerait, en effet,

C^8	306,08	14,95
Ch^6	1327,92	64,88
H^2	12,50	0,61
O^8	400,00	19,56
	<hr/>	<hr/>
	2046,50	100,00

Pour qu'on se rende compte à l'instant de la légère perte de chlore qu'on observe dans les analyses, il me suffira d'ajouter que lorsque je les ai exécutées, je ne savais pas encore débarrasser bien exactement mon acide de l'acide acétique interposé. Plus tard, il m'a paru superflu de revenir sur l'analyse de l'acide libre, celle du sel d'ar-

gent, par exemple, ayant levé tous les doutes que l'esprit le plus scrupuleux aurait pu conserver.

Quand on chauffe l'acide chloracétique avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient des gaz chlorhydrique, carbonique, oxide de carbone; mais une grande partie de l'acide chloracétique échappe à la décomposition et vient cristalliser dans les tubes en rhomboèdres très réguliers.

Comme l'acide chloracétique offre le premier exemple d'un acide organique dans lequel on ait remplacé l'hydrogène par du chlore, il était très essentiel de s'assurer si la capacité de saturation en était modifiée. Tous les chloracétates étant solubles, il a été très facile de les obtenir parfaitement neutres et de constater leur neutralité de la manière la plus exacte. On en a examiné plusieurs, mais on s'est surtout attaché à l'étude du sel d'argent.

Chloracétate d'argent. — Si l'on met de l'oxide d'argent humide dans une dissolution concentrée et froide d'acide chloracétique, on le voit se transformer en paillettes grises de chloracétate d'argent. Si l'on ajoute un peu d'eau, ce sel se dissout, et en évaporant la liqueur à froid dans le vide sec, et à l'abri de la lumière, on obtient du chloracétate d'argent en petits cristaux grenus ou en plaques cristallisées.

Ce sel est peu soluble, très altérable à la lumière.

Chauffé sur une feuille de papier, il fuse brusquement en répandant des vapeurs douées de l'odeur de l'acide chloracétique, et en laissant pour résidu des végétations de chlorure d'argent pur. Aussi ne pourrait-on pas en faire l'analyse par la chaleur; une partie de la matière serait nécessairement projetée. Mais si l'on arrose ce sel d'alcool, et qu'on allume celui-ci, il détermine la décompo-

sition lente du sel, et le chlorure d'argent reste pur et tout entier dans la capsule.

C'est par ce moyen que les analyses suivantes ont été exécutées sur un sel desséché dans le vide à froid.

I. 0,440 ont donné 0,235 chlorure d'argent ;

II. 1,000 ont produit 0,009 eau et 0,322 acide carbonique ;

III. 0,300 ont donné 0,159 chlorure d'argent ;

IV. 1,000 ont produit 0,007 eau et 0,325 acide carbonique.

On tire de ces divers nombres, les résultats suivants :

	I et II.	III et IV.
Carbone	8,91	8,99
Hydrogène	0,09	0,07
Argent	39,99	39,99
Chlore et oxygène	51,01	50,95
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

La quantité d'hydrogène est trop faible pour qu'on puisse hésiter sur la constitution de ce sel ; il est évident qu'il est anhydre. Sa formule est donc représentée par $C^8Ch^6O^3, AgO$; celle-ci conduit en effet, aux nombres suivants :

C^8	306,08	9,04
Ch^6	1327,92	39,23
O^3	400,00	11,82
Ag	1351,00	39,91
	<hr/>	<hr/>
	3385,00	100,00

Or on sait que la formule de l'acétate d'argent, qui est aussi un sel anhydre, est représentée par $C^8H^6O^3, AgO$.

Les expériences suivantes confirment tout-à-fait cette capacité de saturation.

Chloracétate méthylique. — L'acide chloracétique possède une disposition éminente à s'éthérifier. Aussi, lorsqu'on distille ensemble de l'esprit de bois, de l'acide chloracétique et un peu d'acide sulfurique, est-on sûr d'obtenir exactement la quantité de chloracétate méthylique correspondant à l'acide employé. Le produit distillé étant étendu d'eau, laisse déposer la nouvelle matière sous forme d'un liquide huileux, incolore, plus dense que l'eau et d'une odeur agréable de menthe qui rappelle celle de l'huile chloralcoolique.

0,553 ont donné 0,097 eau et 0,431 acide carbonique, d'où l'on déduit :

Carbone.	21,5
Hydrogène.	1,7
Chlore.	} 76,8
Oxigène.	
	100,0

Par le calcul, on aurait, d'après la formule suivante, $C^8Ch^6O^3, C^4H^6O$:

C^{12}	459,12	20,70
Ch^6	1327,92	59,69
H^6	37,50	1,68
O^4	400,00	17,93
	2224,54	100,00

Éther chloracétique. — On l'obtient facilement en distillant ensemble de l'alcool, de l'acide chloracétique et de l'acide sulfurique, ou bien de l'alcool, de l'acide sulfurique et un chloracétate alcalin. Le produit volatil, étendu

d'eau, laisse déposer une substance oléagineuse, incolore, d'une odeur de menthe fort analogue à celle de l'huile chloralcoolique.

I. 0,451 ont donné 0,427 acide carbonique et 0,115 eau;

II. 0,457 d'une autre préparation ont fourni 1,007 chlorure d'argent. D'où l'on tire

Carbone.	26,19
Hydrogène.	2,80
Chlore.	54,36
Oxigène.	16,65
	<hr/>
	100,00

La composition de ce corps, d'après la formule générale des éthers $C^8Ch^6O^3$, $C^8H^{10}O$, donnerait les résultats suivants :

C^{16}	612,16	25,3
H^{10}	62,50	2,5
Ch^6	1327,92	54,9
O^4	400,00	17,3
	<hr/>	<hr/>
	2402,58	100,0

Chloracétate d'ammoniaque. — Si l'on sature l'acide chloracétique dissous par l'ammoniaque et qu'on expose la liqueur à froid dans le vide ou même à l'air libre, il s'y forme bientôt des cristaux nombreux de chloracétate d'ammoniaque.

Ce sel, desséché à l'air, présente la composition suivante :

I. 0,628 donnent 0,237 eau et 0,238 acide carbonique ;

II. 0,500 *id.* produisent 27 cent. cub. d'azote à 7°,5 et 0^m,756, le gaz étant saturé d'humidité.

D'où l'on tire :

Carbone	10,4
Hydrogène	4,2
Azote	6,5
Oxigène et chlore	78,9
	<hr/>
	100,0

Ces résultats s'accordent assez bien avec la formule suivante : $C^8 Ch^6 O^3$, $Az^2 H^8 O$, $5 H^2 O$. Celle-ci donnerait en effet :

C^8	306,0	10,8
Ch^6	1326,9	} 79,4
O^3	800,0	
H^{18}	112,5	3,9
Az^2	177,0	6,2
	<hr/>	
	2722,4	10,0

Desséché à froid dans le vide sur l'acide sulfurique, le sel paraît être sec, car il a donné pour 0,876 de matière, 0,179 d'eau et 0,432 d'acide carbonique, ce qui correspond à

Carbone	13,5
Hydrogène	2,2

Or la formule $C^8 Ch^6 O^3$, $Az^2 H^8 O$ donnerait

C^8	306	13,5
Ch^6	1326	»
O^3	400	»
Az^2	177	»
H^8	50	2,2
	<hr/>	
	2259	

Chloracétate de potasse. — C'est un sel très facile à obtenir. Il suffit de neutraliser l'acide chloracétique par

le carbonate de potasse et d'abandonner la liqueur à une évaporation spontanée. Le sel cristallise en fibres soyeuses qui, égouttées sur des papiers, se conservent à l'air sans altération. Néanmoins, dans un air très humide, elles prennent un peu d'eau, mais elles ne rappellent en rien la déliquescence de l'acétate de potasse.

Ce sel se détruit à la plus faible chaleur avec une sorte d'explosion.

Voici son analyse :

I. 0,500 ont donné 0,036 eau et 0,200 acide carbonique ;

II. 0,171 ont fourni 0,073 sulfate neutre de potasse.

D'où l'on tire

Carbone.	11,06
Hydrogène.	0,7
Potasse.	23,0

La formule $C^8Ch^6O^8, KO, H^2O$ donnerait les résultats suivants :

C^8	306	11,5
Ch^6	1326	»
H^2	12,5	0,5
O^8	400	»
KO	590	22,4
	<hr/>	
	2634,5	

J'ai étudié également le chloracétate de chaux, celui de baryte. Ces deux sels sont très solubles et parfaitement neutres. Mais comme à l'époque où je les ai analysés mon acide renfermait quelques traces d'acide acétique,

leur analyse n'ajouterait rien à la démonstration qui ressort des précédentes.

Action des alcalis sur l'acide chloracétique. — Parmi les réactions de l'acide chloracétique, l'une des plus remarquables est sans contredit celle qu'exercent sur lui les alcalis caustiques.

Quand on fait bouillir ensemble de l'acide chloracétique et un excès d'ammoniaque, il se dégage un liquide huileux plus pesant que l'eau, facile à reconnaître pour du chloroforme, et en même temps il se produit du carbonate d'ammoniaque qui se volatilise et qui vient cristalliser dans le récipient. Il ne reste aucun résidu.

Quoique le chloroforme soit un corps facile à définir, j'ai pensé toutefois qu'en une étude aussi délicate il fallait constater sa nature par une analyse exacte.

0,579 ont donné 0,050 d'eau et 0,214 d'acide carbonique, ce qui représente

	Expérience.		Calcul.
Carbone. . . .	10,25	C ⁴	10,24
Hydrogène. . .	0,96	H ²	0,83
Chlore.	88,79	Ch ⁶	88,93
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,00

Ainsi l'acide chloracétique se comporte comme le chloral, en ce sens que sa molécule se dédouble pour produire de l'acide carbonique et du chloroforme, selon l'équation suivante :



Il faut un certain excès d'alcali pour que cette décomposition s'effectue d'une manière bien complète; ce qui s'explique aisément, puisque chaque atome d'acide chloracétique tend à fournir deux atomes d'acide carbonique.

Si l'on substitue à l'ammoniaque de la potasse caustique en excès, et qu'on élève la température, il arrive un moment où la liqueur entre en ébullition et où l'ébullition se maintient d'elle-même par suite de la réaction. Il se dégage de même du chloroforme, mais moins qu'avec l'ammoniaque.

Les chimistes qui doutent encore de la réaction remarquable du chloroforme sur les alcalis, en vertu de laquelle ce corps produit du chlorure et du formiate, trouveraient dans l'action de l'acide chloracétique sur la potasse, un moyen facile et certain de dissiper toute difficulté. En effet, si l'on concentre un peu la liqueur alcaline, elle donne par le refroidissement une abondante cristallisation de chlorure de potassium. Le liquide, séparé des cristaux, exerce sur le nitrate d'argent la réaction des formiates de la manière la plus intense.

Ainsi, quand on fait agir l'acide chloracétique sur la potasse, il se produit à la fois du carbonate de potasse, du chloroforme, du formiate et du chlorure de potassium. Les deux premiers produits sont primitifs, les deux derniers sont secondaires, et résultent évidemment de l'action que les alcalis exercent sur le chloroforme naissant.

L'acide chloracétique mis en contact avec la baryte, donne par l'ébullition du carbonate de baryte qui se dépose et de l'acide carbonique qui se dégage.

Parmi les opinions que peut faire naître la découverte et l'étude de l'acide chloracétique, je me suis arrêté à la plus simple, à celle qui se présente le plus naturellement à l'esprit, sans me préoccuper du besoin de satisfaire à des théories qui m'auraient entraîné dans des explications plus ou moins contournées.

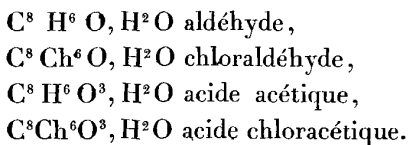
Laissant donc à l'acide acétique son ancienne formule

$C^8H^6O^3$, H^2O , je dis que dans ce corps pris pour type, l'hydrogène peut être remplacé par du chlore, et qu'il en résulte le composé $C^8Ch^6O^3$, H^2O , que j'appelle acide chloracétique, et qu'il faudra nommer plus tard chloracétisique, lorsque les corps qui précèdent sa formation seront connus.

Je suis convaincu qu'à la place du chlore on pourra faire entrer du brome, de l'iode, du soufre et peut-être de l'oxygène; je ne doute point que tous ces corps simples ne puissent être remplacés à leur tour par certains corps composés qui font, comme on sait, fonction de corps simples dans beaucoup d'occasions. De là une source féconde de corps nouveaux ou d'explications nouvelles pour certains phénomènes connus.

On comprend maintenant ce que c'est qu'une substance sur la nature de laquelle j'ai contribué à fixer l'opinion des chimistes : je veux parler de ce produit auquel on donne naissance en traitant l'alcool par le chlore, et qu'on nomme chloral.

En effet, l'oxidation de l'alcool fournit une matière qui est connue sous le nom d'aldéhyde, et qui est, à l'égard du chlore, ce que le vinaigre est à l'acide chloracétique; car on a



Et si, reprenant les choses de plus haut, on donne à ces deux exemples, si clairs et si concluants, la force d'une généralité, on se trouve conduit à dire que dans les corps organiques il existe certains types dans lesquels on peut remplacer l'hydrogène par du chlore, sans que le type soit

altéré dans ses qualités essentielles, le corps hydrogéné et le corps chloré possédant les mêmes propriétés chimiques et présentant les mêmes réactions fondamentales.

Dans ce qui précède je n'ai pas pris en considération le caractère commun à l'acide chloracétique et à la chloraldéhyde, de se décomposer sous l'influence des alcalis, en donnant tous les deux naissance à du chloroforme. Si l'on voulait donner à ce fait plus d'importance, et lui attribuer une signification sérieuse relativement à la formule de ces corps, on serait conduit à une hypothèse qui trouvera peut-être des partisans.

En appelant

C^4H^2 le radical formique,
 $C^4H^2O^3$ l'acide formique,
 $C^4H^2Ch^6$ l'acide formio-chlorique,
 $C^4H^2H^6$ serait l'ammoniaque formique,
 C^4O^4 , $C^4H^2H^6$ l'acide acétique,
 C^4O^4 , $C^4H^2Ch^6$ l'acide chloracétique,
 C^4O^2 , $C^4H^2H^6$ l'aldéhyde,
 C^4O^2 , $C^4H^2Ch^6$ le chloraldéhyde.

Action des alcalis sur l'acide acétique. — Ces formules conduisent évidemment à cette conséquence, que si l'acide chloracétique $C^8H^2Ch^6O^4$ donne, sous l'influence des alcalis, de l'acide carbonique C^4O^4 et du chloroforme $C^4H^2Ch^6$, il doit se produire avec l'acide acétique une réaction analogue, dont le résultat consisterait en acide carbonique C^4O^4 et en un gaz carburé C^4H^8 .

Après quelques tâtonnements inévitables, j'ai parfaitement réussi à produire cette curieuse réaction. Il suffit, en effet, de mêler 10 grammes d'acétate de soude cristallisé avec 30 ou 40 grammes de baryte caustique, et de

chauffer très doucement le mélange dans une cornue, pour déterminer la transformation de l'acide acétique en acide carbonique et en un gaz qui a pour formule C^4H^8 .

Rien de plus net que cette décomposition : le résidu reste parfaitement blanc ; il ne se dégage pas la moindre trace d'huile ou d'esprit pyro-acétique, pas la moindre vapeur, si ce n'est de l'eau pure qui accompagne le gaz.

Voici l'analyse eudiométrique de ce gaz :

Gaz carburé	32	31	30
Oxigène	91	86	84
Reste après l'explosion . . .	59	55,5	54
La potasse laisse	27	25,5	24
On avait donc			
Carbone	32	30	30
Hydrogène	64	61	60

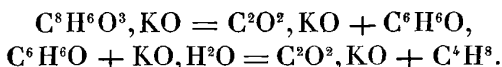
C'est-à-dire que le gaz est formé, comme on l'exprime ordinairement, d'un volume de vapeur de carbone et de deux volumes d'hydrogène, composition bien connue du gaz des marais.

Pour produire le gaz des acétates en abondance, le moyen que je viens de rapporter aurait été trop coûteux ; j'ai eu recours à un autre procédé. Il consiste à mélanger 40 parties d'acétate de soude cristallisé, 40 parties de potasse, et 60 parties de chaux vive en poudre. La présence de la chaux en grande quantité empêche la potasse de couler et d'attaquer les cornues de verre dans lesquelles on introduit le mélange. Celui-ci peut être chauffé pendant longtemps sans que les cornues soient en rien attaquées, ce qui permet de produire commodément de très grandes quantités de gaz des marais artificiel.

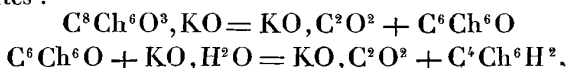
M. Persoz avait déjà reconnu la conversion de l'acide

acétique des acétates en gaz des marais sous l'influence d'un excès de base et de la chaleur. Dans son opinion l'acide acétique produirait d'abord de l'acide carbonique et de l'acétone. Ce serait la réaction de l'acétone sur l'hydrate alcalin qui fournirait une nouvelle dose de carbonate et le gaz des marais.

La réaction s'exprimerait de la manière suivante :

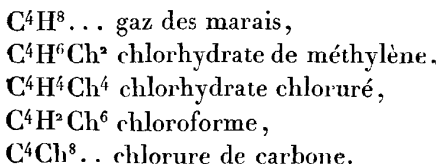


On peut conclure de là qu'il doit exister un état intermédiaire pareil pour la conversion de l'acide chloracétique en chloroforme, et qu'on doit avoir les formules suivantes :



Pendant le séjour récent de M. Kane à Paris, nous avons fait quelques essais ensemble pour obtenir le corps $\text{C}^6\text{Ch}^6\text{O}$. Nous avons opéré directement sur l'acétone au moyen du chlore, en combinant l'action de la lumière solaire et celle d'une température de 100° . Nous sommes parvenus à produire le composé $\text{C}^6\text{H}^2\text{Ch}^4\text{O}$, mais nous n'avons pas réussi à remplacer tout l'hydrogène; tout porte à croire que nous y parviendrons.

Action du chlore sur le gaz des marais. — En considérant le gaz des acétates comme l'équivalent du chloroforme, on pouvait supposer qu'il se prêterait à la série de transformations exprimée par les formules suivantes :



J'ai fait beaucoup d'essais pour mettre en évidence la production de ces divers corps.

On peut mêler le chlore et le gaz des acétates en toutes proportions, sans qu'il y ait d'action immédiate, mais 1 vol. de gaz des acétates et 3 vol. de chlore produisent bientôt, même à la lumière diffuse, une violente explosion. Les vases sont brisés; il y a dépôt de charbon.

Quand on a soin de mêler le gaz des acétates avec un volume égal au sien d'acide carbonique, on peut y ajouter le chlore sans danger; l'action plus modérée se passe sans explosion, et il se dépose un liquide huileux.

Le procédé qui a le mieux réussi pour produire ce liquide huileux consiste à réunir un flacon d'un litre plein de gaz des acétates avec un flacon de trois litres plein de chlore, au moyen d'un bout de tube étroit assujéti avec un peu de terre glaise qui sert à boucher les flacons dont les goulots s'appliquent l'un contre l'autre; l'appareil est exposé au soleil, debout, le flacon de chlore en bas, celui de gaz carburé en haut.

Le mélange s'opère très lentement, et la réaction se fait elle-même avec beaucoup de lenteur. Il se forme une grande quantité d'un liquide huileux, qui recueilli et desséché a présenté à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,962 donnent 0,011 eau et 0,261 acide carbonique;

II. 1,049 produisent 0,020 eau et 0,309 acide carbonique;

III. 0,732 forment 0,017 eau et 0,219 acide carbonique; ce qui fait en centièmes

	I.	II.	III.
Carbone	7,5	8,1	8,2
Hydrogène	0,1	0,2	0,2
Chlore	92,4	91,7	91,6
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0	100,0

En considérant l'hydrogène comme accidentel, ces trois analyses s'accordent avec la composition du chlorure de carbone C^4Ch^8 , qui donne en effet

C^4	153,04	8,0
Ch^8	1770,56	92,0
	<hr/>	<hr/>
	1923,60	100,0

D'ailleurs le liquide obtenu possédait tous les caractères de ce chlorure de carbone, surtout quand on pouvait en le rectifiant séparer les parties les plus volatiles toujours douées de l'odeur du chloroforme.

En réunissant les produits provenant d'une centaine de litres de gaz des acétates, on a pu se procurer un liquide assez abondant pour en extraire du chloroforme avec son odeur propre, et pour constater qu'il avait la propriété de se convertir par l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse, en chlorure de potassium et formiate de potasse.

Mais tous les efforts tentés en vue de produire le chlorhydrate de méthylène ont échoué, soit qu'on ait agi avec le chlore gazeux, soit qu'on ait mis en usage le perchlorure d'antimoine et le perchlorure de phosphore. En traversant ces matières chauffées, le gaz des marais a paru sans action. Il en a été de même avec le bichlorure de soufre. Il serait à désirer que de nouvelles recherches fussent entreprises dans ce sens.

Parmi les conséquences les plus immédiates qu'on puisse tirer des faits qui précèdent, l'une des plus remarquables, à coup sûr, consiste dans cette analogie soutenue qui s'observe entre la série acétique et la série benzoïque. Le gaz des marais vient correspondre, en effet, à la benzine; il se produit dans les mêmes circonstances et joue le même rôle.

Je me suis assuré que l'acide benzoïque donne un acide chloro-benzoïque sous l'influence du chlore et de la lumière solaire; son étude fera l'objet d'un Mémoire spécial.

Ainsi l'on peut maintenant compléter en beaucoup de points le tableau comparatif de la série acétique et de la série benzoïque, auquel je me borne pour le moment, car dans le Mémoire suivant cette comparaison doit recevoir, sinon plus d'extension, du moins une application plus complète à des groupes intermédiaires.

Si l'on compare les formules brutes de quelques-uns des composés de ces deux séries si fécondes, on obtient les résultats suivants; par exemple :

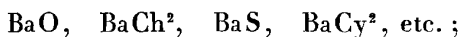
Alcool.....	$C^8 H^{12} O^1$	<u>$C^{28} H^{16} O^2$</u> alcool benzoïque (1).
Éther.....	$C^8 H^{10} O$	<u>$C^{28} H^{14} O$</u> éther benzoïque.
Aldéhyde.....	$C^8 H^8 O^2$	$C^{28} H^{12} O^3$ hydrure de benzoïle.
Acide acétique....	$C^8 H^6 O^3$	$C^{28} H^{10} O^3$ acide benzoïque.
Acide hydraté....	$C^8 H^8 H^4$	$C^{28} H^{12} O^4$ acide hydraté.
Acétone.....	$C^6 H^6 O$	$C^{26} H^{10} O$ benzène.
Gaz des marais...	$C^4 H^8$	$C^{24} H^{12}$... benzine.
Chloroforme.....	$C^4 H^3$ Ch ⁶	$C^{24} H^6$ Ch ⁶ chloro-benzine.
Acide formique...	$C^4 H^3$ O ³	<u>$C^{24} H^6$</u> <u>O³</u> acide benzinique.
Acide carbonique.	$C^4 O$ O ³	<u>$C^{24} H^4$</u> <u>O⁴</u>

On remarquera que, dans la comparaison à établir entre

(1) On a souligné les formules des composés inconnus.

ces formules, il ne faut pas perdre de vue que 4 volumes du gaz des marais 4CH^2 sont représentés par 4 volumes de benzine $4\text{C}^6\text{H}^8$, l'équivalence physique se montrant en quelque sorte indifférente, comme l'équivalence chimique, à la composition finale et intérieure du corps.

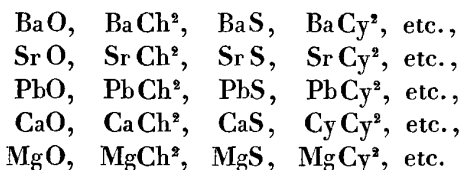
Or chacun sait qu'on peut considérer en chimie minérale les divers composés d'un même métal, comme appartenant à un même type, et qu'il est utile de classer ensemble, à certains égards, les corps



chacun sait aussi qu'il n'est pas moins nécessaire, à d'autres titres, de comparer avec chacun d'eux les composés correspondants

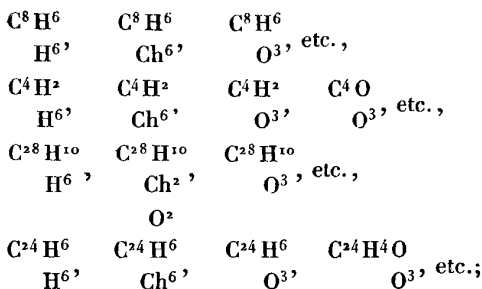


En poursuivant cette comparaison, on arrive à ranger tous les composés binaires de même formule dans une table à double entrée qui, d'un seul coup d'œil, permet de saisir les analogies qui les réunissent :

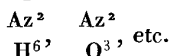


Les séries verticales réunies par l'identité de l'élément non métallique offrent des caractères communs d'une très haute importance. Les séries horizontales caractérisées par l'identité de l'élément métallique possèdent aussi des propriétés communes qui, en quelques occasions du moins, offrent une égale valeur.

Il est clair qu'on retrouve les mêmes circonstances en chimie organique, et les deux séries qui viennent de nous occuper peuvent s'écrire de la manière suivante :



ce qui reviendrait à supposer dans la série formique un corps $C^4 H^2$ et dans la série benzinique un corps $C^{24} H^6$, qui correspondraient l'un et l'autre au corps Az^2 dans l'ammoniaque et ses équivalents :



On est donc conduit à réunir dans la chimie minérale proprement dite, en un même type chimique général, les corps qui se montrent comme étant formés du même nombre d'équivalents chimiques unis de la même manière. Il importe peu que ces corps soient formés du même métal uni à divers métalloïdes, ou du même métalloïde uni à divers métaux : dans un cas et dans l'autre, la comparaison de ces corps et leur réunion en un même groupe seront profitables à la science.

Il en est précisément ainsi en chimie organique. Que l'on prenne $C^4 H^2$ pour point de départ et qu'on le combine successivement avec H^6 , Ch^6 , O^3 , etc., ou bien que l'on prenne H^6 et qu'on l'unisse avec $C^4 H^2$, $C^{24} H^6$, etc., il en résultera évidemment, dans le premier cas comme dans le second, des groupes de corps liés par un grand nombre de propriétés communes et appartenant tous à un large type chimique susceptible de se sous-diviser en séries particulières fondées sur l'une ou l'autre des bases qu'on vient d'indiquer.

Or, à coup sûr, la distribution des composés organiques en pareils groupes, établis sur des expériences précises, fournira la véritable *classification naturelle* de ces corps, de même que la discussion de leurs ressemblances et de leurs différences aurait pour résultat la création de la *chimie comparée*.

Les chimistes seront bientôt convaincus, je l'espère, du parti qu'on peut tirer de cette étude expérimentale des composés organiques, faite en vue d'établir les bases d'une véritable chimie comparée; ils verront combien elle peut donner de prix à une multitude de détails ignorés ou négligés aujourd'hui, comment elle peut conduire à une classification systématique et sûre de tous les corps que la science possède.

NOTE DE M. LIEBIG.

Lorsqu'on chauffe l'acide chloracétique avec les alcalis tout l'oxygène s'en sépare à l'état d'acide carbonique, et il apparaît, comme résultat de cette décomposition, un nouveau corps qui contient la totalité du chlore et de l'hydrogène; 2 atomes d'acide carbonique C_2O_4 , et 1 atome de chloroforme renferment les éléments d'un atome d'acide chloracétique et constituent les produits de la décomposition.

L'acide chloracétique provient de l'acide acétique hydraté, dans lequel 6 atomes d'hydrogène auraient été remplacés par 6 atomes de chlore; par cette substitution la forme de la molécule de l'acide acétique ne paraît avoir subi aucune altération. Comme précédemment, il s'y trouve 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par 1 équivalent de métal, ou bien 1 atome d'eau pouvant être remplacé par un équivalent d'oxide métallique. Le ca-

ractère chimique de la combinaison n'a pas varié. Le produit de l'action du chlore sur l'acide acétique est un acide qui ne diffère de l'acide acétique que par le poids atomique du chlore comparé à celui de l'hydrogène. Dans ce sens, l'acide acétique et l'acide chloracétique appartiennent au même type.

Personne jusqu'ici n'a sérieusement songé à considérer l'acide acétique comme un composé d'acétone et d'acide carbonique, et l'acide chloracétique comme un composé d'acide carbonique et de chloroforme; ce sont là des produits d'une véritable décomposition, d'une destruction du type primitif de la substance, comme toutes les décompositions semblables ou différentes de celles-ci.

Une métamorphose de l'acide acétique telle que la produisent les alcalis sur l'acide chloracétique; c'est-à-dire un dédoublement de l'atome composé en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène renfermant autant d'atomes d'hydrogène que le chloroforme renferme d'atomes de chlore, avait été, on peut le dire, comme ignorée jusqu'ici. M. Dumas vient de montrer que l'acide acétique éprouve, sous l'influence de la baryte, une métamorphose analogue à celle qu'éprouve, dans les mêmes circonstances l'acide chloracétique, et qu'ainsi ces deux acides se comportent de la même manière dans leur mode de décomposition. Aux motifs que l'on avait pour attribuer à ces deux acides une constitution analogue, il faut donc en ajouter un nouveau.

Je considère ces rapports comme très intéressants, et je n'aurais manifesté de l'étonnement que dans le cas où les deux acides n'auraient pas été susceptibles de métamorphoses analogues. Jusqu'à ce point, les conclusions pouvaient être posées avec quelque vraisemblance; mais que la combinaison C_2H^8 ou $C_2H_6H_2$ se comportât comme le

corps $C_2Cl_6H_2$, c'était là un fait d'autant moins à attendre, que le chlore et l'hydrogène ont une manière toute différente de se comporter à l'égard des autres matières, non-seulement par la forme, mais aussi par la nature des combinaisons qu'ils peuvent former; néanmoins les corps qui réagissent ont une part essentielle dans la production de ces combinaisons.

Que l'on puisse obtenir également du gaz des marais au moyen de l'alcool, c'est un fait qui rentre entièrement dans la nature des réactions précédentes, car l'alcool peut fournir également du chloroforme.

La formule de l'acétone peut très bien être comparée à celle du chloroforme. Que l'on se représente en effet, dans le gaz des marais, 1 équivalent d'hydrogène remplacé par un équivalent d'oxide de carbone, on a alors la composition de l'acétone $C_2H_6\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$.

D'après cela, sa transformation en chloroforme ne souffre aucune difficulté.

Toutes ces formules ne sont que des points de vue propres à comparer et à éclaircir des actions analogues. Elles ont l'avantage précieux de nous conduire à des transformations par lesquelles nous faisons dériver de certaines combinaisons de constitution connue, d'autres composés dont la constitution nous est inconnue. Lorsque nous pouvons réussir, par la voie de l'expérience, à effectuer en réalité les transformations exprimées par les nombres et les formules; lorsque nous sommes conduits par exemple, par le calcul, à la transformation de l'acide urique en allantoine, nous pouvons alors affirmer qu'un pas immense a été fait. La décomposition de l'acide urique est-elle moins intéressante parce que l'acide oxalique peut être obtenu aussi par l'action de l'acide nitrique sur le sucre ou l'ami-

don, ou par celle de l'hydrate de potasse sur la sciure de bois? C'est ce que je ne vois pas.

Pour chaque décomposition on trouvera sans doute une expression; mais que l'expression et la comparaison de M. Dumas, relativement à l'acide acétique, soient fausses, parce que des décompositions de nature différente peuvent s'exprimer d'une manière analogue, c'est, ce me semble, beaucoup trop prétendre.



SUR

LA COMPOSITION DU SACCHARATE DE PLOMB,

PAR EUGÈNE PÉLIGOT.



M. Berzélius a fait connaître, il y a vingt-quatre ans, un composé de sucre de cannes et d'oxide de plomb, de l'analyse duquel il a déduit le poids atomique du sucre et la composition élémentaire de ce corps à l'état anhydre : la formule $C^{24}H^{20}O^{10}$, $2PbO$ représente, d'après lui, la composition de ce saccharate de plomb.

Dans le Mémoire que j'ai publié en 1838 sur la nature et les propriétés chimiques des sucres, j'ai cherché à établir que cette formule ne s'accorde pas avec l'analyse de ce sel, quand il a été convenablement desséché : en répétant un grand nombre de fois la détermination de ses éléments constituants, j'ai constamment trouvé dans le sel de M. Berzélius au moins 59,0 pour 100 d'oxide de plomb, tandis que la formule qui précède suppose qu'il contient seulement 57,7 de cette base : je me suis cru dès-lors autorisé à proposer pour le saccharate de plomb une nouvelle formule, et pour le sucre combiné un nouveau poids atomique : ce n'est d'ailleurs qu'avec beaucoup d'hésitation et après des

essais très répétés pour obtenir des résultats conformes à ceux de M. Berzélius, que j'ai substitué la formule $C^{24}H^{18}O^9$, $2PbO$ à celle qui offrait pour garantie d'exactitude le nom de l'illustre chimiste suédois.

Cette nouvelle formule s'accorde aussi bien que possible avec tous mes résultats analytiques.

Dans une lettre lue récemment à l'Académie des Sciences, M. Berzélius, tout en admettant l'exactitude de mes analyses, qu'il a répétées, conteste les conséquences que j'en ai déduites touchant la composition du sucre anhydre et du sucre combiné avec les bases : « J'ai trouvé, dit-il, que » le saccharate de plomb commence à perdre de l'eau » entre 160° et 165° , et qu'on n'a pas même besoin de » 170° pour la chasser entièrement. La perte se trouve » d'accord avec celle observée par M. Pélilot. Le saccha- » rate chauffé tout au plus à 169° a été décomposé une » fois par de l'acide carbonique et une autre fois par du » gaz hydrogène sulfuré. J'ai obtenu dans les deux cas » une solution incolore qui se colore peu à peu en jaune » pendant la concentration, et laisse, après avoir été éva- » porée à $+80^{\circ}$, un sirop qui, au bout d'un laps de temps » très long, ne donne aucune trace de sucre cristallisé, même » sous les conditions les plus favorables à la cristallisation. »

M. Berzélius conclut de cette expérience que le saccharate de plomb dont j'ai fait l'analyse, avait été desséché à une température trop élevée. Selon lui, il ne contenait plus de sucre, ce corps s'étant transformé en caramel, lequel présente, en effet, à l'état libre, la même composition que le sucre dans le sel de plomb que j'ai étudié. Sans avoir égard aux propriétés si tranchées que j'ai assignées au caramel, oubliant que cette substance se produit à 210° , qu'elle n'est pas susceptible de fermenter et de plus qu'elle offre une couleur noire intense, tandis que son sirop est

incolore et très probablement fermentescible, M. Berzélius revient à son ancienne formule du saccharate de plomb, et admet comme prouvé que, d'après l'expérience qui précède, « le sucre se décompose en caramel, qu'il soit » ou non combiné avec l'oxide de plomb. »

Il ajoute que la composition du sucre de canne est toujours $C^{12}H^{10} + 5O$, c'est-à-dire un composé d'hydrogène carboné et d'oxigène.

L'analyse du saccharate de plomb étant le point de départ de mes déductions théoriques sur la constitution chimique des sucres, on comprendra l'empressement que j'ai dû mettre à constater de mon côté les nouveaux résultats annoncés par M. Berzélius, et par suite à reconnaître les erreurs que j'aurais commises dans l'examen des propriétés de ce sel. J'ai dû penser qu'un résultat négatif, tel que la non-cristallisation d'un sirop, alors même qu'il vient de M. Berzélius, ne suffit pas pour admettre, sans plus ample informé, l'existence du caramel dans un sel blanc fait avec du sucre, et offrant toujours, comme les sels les mieux définis et les moins altérés, les mêmes rapports dans ses divers éléments. J'ai donc entrepris de nouvelles recherches sur l'analyse, les propriétés et la décomposition du saccharate de plomb.

J'ai voulu connaître d'abord dans quelles circonstances précises de température il faut opérer la dessiccation de ce sel pour qu'il présente la composition trouvée autrefois par M. Berzélius.

Une certaine quantité de ce composé, préparée avec les plus grands soins par les méthodes connues, et offrant d'ailleurs la texture cristalline, a été desséchée à 106° cent. dans un bain d'eau salée, à l'aide d'un courant continu d'air sec et dépouillé d'acide carbonique : au bout de quelques heures, le sel, ne perdant plus d'eau par une dessiccation plus prolongée, a été soumis à l'analyse,

J'ai obtenu les nombres suivants :

0,800 sel desséché à 106° cent.,
 0,455 plomb et oxide de plomb,
 0,182 plomb métallique,
 0,453 le même sel,
 0,310 acide carbonique,
 0,110 eau;

ou bien : Oxide de plomb.....	59,1
Carbone.....	19,0
Hydrogène.....	2,6
Oxigène.....	19,3
	<hr/>
	100,0

La formule que j'ai admise est la suivante :

C ²⁴	918,24	19,4
H ¹⁸	112,31	2,3
O ⁹	900,00	19,3
2PbO.....	2789,00	59,0
	<hr/>	<hr/>
	4719,55	1,000

On se rappelle que la formule de M. Berzélius...
 (C²⁴H²⁰O¹⁰, 2PbO) suppose 57,7 d'oxide de plomb.

Comme l'analyse qui précède s'accorde très bien avec mes anciens résultats, j'ai dû chercher si le sel analysé contenait encore du sucre. Après l'avoir mis en suspension dans l'alcool, je l'ai traité peu à peu par l'acide chlorhydrique dissous dans l'eau; j'ai séparé le chlorure de plomb par décantation, et la liqueur claire obtenue ayant été évaporée dans le vide, a fourni, au bout de quelques jours, une belle cristallisation de sucre, sans aucune trace de produits incristallisables.

Je mets sous les yeux de l'Académie le sucre candi que j'ai retiré de ce sel.

Ainsi le saccharate de plomb desséché à 106° cent. contient encore du sucre, seulement du sucre, et offre néanmoins la composition que je lui ai assignée.

J'ai pensé dès-lors qu'en opérant la dessiccation à 100° seulement, comme faisait autrefois M. Berzélius, j'arriverais à retrouver les nombres qu'il a admis et qu'il admet encore. J'ai donc desséché dans un bain d'eau pure, à 100°, et dans un courant d'air sec, une dizaine de grammes de saccharate de plomb provenant d'une nouvelle préparation. L'appareil de dessiccation dont j'ai fait usage n'est autre que celui qu'a décrit et qu'emploie M. Liebig : seulement, pour éviter complètement l'acide carbonique atmosphérique, l'air, avant de pénétrer dans le tube renflé contenant la matière et plongé dans le bain-marie, traverse un long tube rempli de potasse caustique et de chaux vive en fragments.

Au bout de huit à neuf heures de dessiccation, j'ai constaté que le sel ne perdait plus de son poids, et par conséquent de son eau.

Voici les détails de son analyse :

0,530	saccharate de plomb desséché à 100°,
0,302	plomb et oxide de plomb,
0,129	plomb,
0,839	le même sel,
0,576	acide carbonique,
0,210	eau,
0,858	le même sel,
0,592	acide carbonique,
0,206	eau;

d'où l'on tire :	Oxide de plomb.....	59,0	
	Carbone.....	19,0	19,1
	Hydrogène.....	2,7	2,6

Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux de M. Ber-

zélius et coïncident au contraire avec la formule que j'ai admise.

Ainsi, à 100° cent., ou plutôt avant cette température, car l'air froid qui passe incessamment sur le sel doit abaisser sa température de quelques degrés, le saccharate de plomb perd la même quantité d'eau qu'à 106, 130, 170° cent. ; car j'ai constaté qu'en soumettant successivement ce même sel à ces diverses températures, la perte d'eau n'augmente pas ; bien plus, même après une dessiccation prolongée à froid dans le vide, je n'ai pas pu rencontrer les anciens nombres de M. Berzélius : dans ce dernier cas, on trouve moins d'oxide de plomb qu'il n'en admet, et d'ailleurs une quantité non constante.

Rien n'a été plus facile, comme on le pense bien, que d'extraire du sucre cristallisé, du saccharate de plomb desséché à 100°.

La question me paraît donc résolue, si mes analyses restent exactes, quant à la composition du sucre anhydre, et résolue, de la manière la plus simple possible, puisque le saccharate d'oxide de plomb, ainsi que la plupart des sels formés par cette base, perd à 100° la totalité de son eau de cristallisation. Le rapport de l'oxigène du sucre à l'oxigène de l'oxide de plomb est donc de 9 à 2, ce qui doit tendre à modifier divers points théoriques présentés par M. Berzélius dans la lettre adressée à l'Académie le 11 mars dernier.

J'ai donc pris, lors de mon dernier travail, une peine inutile en desséchant à 170° le saccharate de plomb que j'analysais. Il est vrai, et c'est là un tort que je confesse, que j'ai estimé trop haut les températures que j'ai relatées dans mon Mémoire. Je me servais, à cette époque, pour dessécher les corps, d'un creuset contenant de l'huile, dans lequel je plaçais le tube bouché renfermant la ma-

tière à analyser. Ce creuset, chauffé peu à peu au degré voulu, était ensuite placé sous le récipient de la machine pneumatique. Ce mode d'opérer fournit nécessairement des indications inexactes quant à la chaleur réelle à laquelle le corps est lui-même soumis.

Cependant, comme j'ai toujours analysé des sels blancs, et comme je reste convaincu que la moindre altération exercée par la chaleur sur des corps de la nature du sucre se manifeste par une coloration en brun plus ou moins intense, j'ai été au-devant des reproches qui me sont adressés par M. Berzélius, en desséchant de nouveau à 170° cent. une certaine quantité de saccharate de plomb, et en faisant usage, pour cette dessiccation, de l'appareil plus parfait que j'ai décrit plus haut. Au bout de quatre heures, le sel ne perdait plus rien et avait pris une teinte quelque peu jaunâtre.

Dans d'autres temps, j'aurais renoncé à son analyse, à cause de cette très légère coloration.

Voici néanmoins les résultats qu'elle a fournis :

	0,448 sel employé,	
	0,254 plomb et oxide de plomb,	
	0,143 plomb,	
	0,897 le même sel,	
	0,616 acide carbonique,	
	0,205 eau ;	
ce qui donne :	Oxide de plomb.....	59,3
	Carbone.	19,0
	Hydrogène.	2,5
	Oxigène.	19,2
		<hr/>
		100,0

Ce sel offre donc très sensiblement la même composition que le sel desséché au bain-marie ; mais de ce sel

ainsi desséché peut-on retirer du sucre cristallisé? M. Berzélius le nie si formellement, que j'espérais peu y parvenir : cependant j'en ai décomposé une partie par l'acide chlorhydrique dans l'alcool, et la solution un peu jaune que j'ai obtenue ayant été évaporée dans le vide, a donné, *dès le lendemain*, une abondante cristallisation de sucre candi.

Je présente également à l'Académie le sucre qui s'est formé et qui n'a été nullement purifié.

Ainsi ce saccharate de plomb, chauffé à 170°, contenait encore du sucre.

Il me resterait à expliquer d'où proviennent les différences si tranchées qui existent entre les résultats consignés par M. Berzélius et les miens : j'avoue qu'il m'est impossible de comprendre ce côté de la question ; mais l'analyse du saccharate de plomb est si facile, sa décomposition, lorsqu'il a été desséché, fournit si bien et si vite le sucre qu'il renferme, qu'il m'est impossible de présenter les nouveaux résultats auxquels je viens d'arriver avec le doute que je mets habituellement dans mes assertions quand elles sont nouvelles ou quand elles contredisent les expériences ou les opinions d'autres chimistes.

Cependant la manière affirmative avec laquelle M. Berzélius combat l'existence du sucre dans les saccharates de plomb que j'ai analysés me fait vivement desirer qu'il soit clairement décidé quelle est la vraie composition de ce sel.

Je supplie donc l'Académie de vouloir bien charger une Commission d'examiner le nouveau travail que j'ai l'honneur de lui soumettre : elle sentira combien les faits qu'il renferme resteront douteux pour tout le monde tant qu'ils auront pour contradicteur le célèbre chimiste pour les

travaux duquel nous avons tous une si juste et si ancienne admiration.

La Note qu'on vient de lire a été adressée à l'Académie des Sciences le 8 avril 1839; elle avait été renvoyée à l'examen de la section de Chimie: le rapport qui devait intervenir n'ayant pas encore été fait, j'ai cru devoir, pour clore toute discussion sur ce sujet, publier cette Note telle qu'elle a été déposée sur le bureau de l'Académie.

Je profiterai de cette occasion qui se présente de revenir sur les analyses consignées dans mon travail sur les sucres, pour faire quelques observations sur la nouvelle formule que M. Liebig, dans son intéressant *Traité de Chimie organique*, adopte pour le composé cristallisé de sucre et de baryte que j'ai décrit dans mon Mémoire. On se rappelle que le sucre candi étant $C^{24}H^{22}O^{11}$, le saccharate de plomb devenant $C^{24}H^{18}O^9, 2PbO$, j'ai été conduit à adopter pour le saccharate de baryte la formule. . . . $C^{24}H^{22}O^{11}BaO$.

En remarquant que dans la détermination du carbone de ce sel par l'oxide de cuivre, je n'ai point tenu compte de l'acide carbonique resté fixé sur la baryte, M. Liebig observe qu'en faisant cette correction, la formule $C^{24}H^{20}O^{10}, BaO$ s'accorde mieux avec mes données analytiques, et surtout avec la composition générale de ces sels, puisque, dans cette nouvelle formule, l'équivalent de baryte remplace un des deux équivalents de l'eau de constitution du sucre candi.

Cette dernière proposition est tellement évidente, que j'ai fait tous mes efforts pour arriver, par mes analyses, à la formule qu'admet M. Liebig; mais il faut bien remarquer que cette formule exige 31,8 de baryte pour 100 de sel: or j'ai obtenu 31,0, 31,0, 30,9, 30,8.

La formule que j'ai admise en suppose 30,7.

La détermination de la baryte de ce sel est très facile et comporte une très grande précision; j'ai donc dû rejeter une interprétation qui s'écartait, pour cette base, de 1 pour 100 des données expérimentales. Quant à la détermination du carbone, je n'y ai pas attaché grande importance, sachant que le sel ne contenait que du sucre et de la baryte, pouvant avoir le poids de cette dernière base avec précision, et surtout ayant constaté que dans l'analyse de ce sel par l'oxide de cuivre, une quantité variable de baryte reste à l'état caustique.

Je ne pense donc pas qu'il soit possible d'adopter la formule que propose M. Liebig; l'existence de toute l'eau du sucre dans ce sel n'est point d'ailleurs un fait anomal, puisque, au contraire, la plupart des sels calcaires ou barytiques formés par les acides organiques présentent la même particularité.

E. P.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. — JANVIER 1840.

9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.			ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à midi.
Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hyg.	Maxim.	Minim.			
1 756,59	+ 8,3		755,83	+ 9,2		755,72	+ 10,0		754,72	+ 5,8		+ 10,6	5,3		S.	
2 756,26	+ 8,8		755,76	+ 9,9		757,46	+ 10,8		758,82	+ 6,1		+ 11,2	4,5		S. O.	
3 756,36	+ 1,6		759,73	+ 4,4		759,35	+ 8,0		758,73	+ 6,9		+ 8,9	0,5		S. O.	
4 755,95	+ 6,4		753,78	+ 7,7		753,68	+ 7,7		751,86	+ 6,6		+ 7,8	5,7		O. S. O.	
5 751,36	+ 4,3		751,44	+ 4,1		751,66	+ 2,5		753,20	+ 0,4		+ 7,3	0,5		N. E.	
6 756,28	+ 1,7		756,42	+ 2,2		757,37	+ 2,7		760,55	+ 0,6		+ 3,6	4,0		N. O. E.	
7 763,03	+ 4,3		761,12	+ 2,3		761,58	+ 1,4		761,64	+ 3,8		+ 1,3	5,0		N. E. N. E.	
8 762,03	+ 3,6		761,40	+ 3,0		761,61	+ 2,0		762,13	+ 5,0		2,1	7,3		N. E.	
9 761,31	+ 6,2		763,89	+ 4,8		764,65	+ 1,4		765,03	+ 2,2		0,2	8,9		N. F.	
10 768,38	+ 3,4		768,23	+ 3,2		768,86	+ 4,2		770,54	+ 5,4		3,1	4,0		N.	
11 772,32	+ 7,2		771,79	+ 4,4		771,18	+ 3,8		772,35	+ 6,0		3,0	9,0		N.	
12 768,76	+ 6,2		768,16	+ 4,5		768,31	+ 3,4		767,97	+ 9,0		3,7	9,8		N.	
13 765,77	+ 9,2		765,56	+ 7,8		763,26	+ 5,0		762,25	+ 6,6		4,8	11,8		N.	
14 760,88	+ 0,6		759,82	+ 1,2		759,85	+ 4,3		762,21	+ 1,5		+ 4,4	7,8		S. E.	
15 765,07	+ 0,6		763,24	+ 1,6		764,45	+ 2,3		762,63	+ 2,4		+ 2,3	3,7		S. E.	
16 754,15	+ 5,4		754,56	+ 7,7		755,30	+ 7,8		756,14	+ 6,6		+ 8,0	1,3		S. E.	
17 747,11	+ 1,7		749,78	+ 2,7		749,98	+ 5,0		750,55	+ 4,6		+ 6,0	1,3		Naugeois	
18 759,85	+ 3,7		759,56	+ 2,7		759,63	+ 10,8		757,72	+ 4,6		+ 5,2	1,0		Convert.	
19 753,72	+ 7,5		752,67	+ 9,7		750,63	+ 10,8		752,74	+ 10,5		+ 11,0	4,0		Convert.	
20 754,75	+ 7,7		754,40	+ 10,4		755,66	+ 10,7		753,14	+ 9,1		+ 10,9	6,0		S. O.	
21 750,35	+ 13,4		750,16	+ 13,0		750,21	+ 13,6		755,64	+ 10,4		+ 14,6	8,0		Convert.	
22 758,32	+ 6,5		756,68	+ 10,2		754,51	+ 10,9		757,24	+ 8,3		+ 10,9	4,6		S. O.	
23 761,22	+ 5,9		759,89	+ 8,7		757,74	+ 12,1		755,35	+ 10,9		+ 11,1	4,9		Convert.	
24 751,37	+ 5,8		748,58	+ 12,7		747,51	+ 12,1		750,29	+ 6,0		+ 13,1	9,6		S. O.	
25 747,64	+ 5,8		748,50	+ 8,0		748,85	+ 7,9		750,15	+ 6,6		+ 8,5	4,2		S. O. fort.	
26 743,26	+ 11,8		742,04	+ 12,8		739,71	+ 12,8		744,88	+ 4,4		+ 13,0	6,0		S. O. fort.	
27 748,92	+ 6,4		749,31	+ 5,7		750,08	+ 7,5		753,73	+ 6,6		+ 8,1	5,2		S. O. fort.	
28 752,58	+ 4,9		746,02	+ 7,0		746,07	+ 10,2		744,48	+ 12,1		+ 10,2	2,8		S. fort.	
29 749,83	+ 9,0		751,46	+ 10,7		752,66	+ 6,6		755,34	+ 6,4		+ 11,1	8,0		O. fort.	
30 757,25	+ 5,1		756,97	+ 6,5		756,18	+ 6,6		752,84	+ 6,4		+ 6,9	3,5		O.	
31 749,97	+ 7,4		749,66	+ 8,4		748,91	+ 8,8		753,18	+ 6,3		+ 8,8	5,7		Convert.	
1 759,45	+ 0,6		759,06	+ 2,4		759,12	+ 3,3		759,72	+ 0,8		+ 4,0	1,4		Moy. du 1 ^{er} au 10.	Puite en centim.
2 760,25	+ 0,2		759,65	+ 2,3		759,34	+ 3,5		759,07	+ 1,7		+ 3,6	2,8		Moy. du 11 au 20.	Cour. 4,018
3 751,89	+ 7,9		751,09	+ 9,4		749,92	+ 10,1		750,68	+ 7,9		+ 10,6	5,7		Moy. du 21 au 31.	Terr. 3,331
757,04	+ 2,9		756,42	+ 4,9		755,93	+ 5,8		756,49	+ 3,6		+ 6,2	0,7		Moyennes du mois.....	+ 3,4

SECOND MÉMOIRE

SUR LES TYPES CHIMIQUES ;

PAR

MM. J. DUMAS ET J.-S. STAS.

Pour classer les substances organiques en un certain nombre de types généraux, et surtout pour tirer de ce classement un parti d'une utilité présente, il faut comparer l'action de quelques corps énergiques sur toutes les matières qu'on est conduit à réunir. C'est ainsi qu'on peut parvenir à une démonstration certaine de la réalité des rapprochements déjà faits, qu'on peut découvrir les erreurs qui ont été commises.

L'objet de ce Mémoire est de faire connaître l'action de la potasse hydratée sur les alcools et leurs principaux éthers. Il fournit aux chimistes une méthode simple et nouvelle pour se procurer dans un grand nombre de cas, l'acide équivalent à un alcool donné.

Combien il serait à désirer que le problème inverse fût résolu, et que les chimistes pussent à volonté convertir un acide donné en son alcool. Quoique rien n'autorise pour le moment à prévoir la solution de cet important problème, on ne saurait s'empêcher de croire qu'elle ne peut tarder à se présenter à l'activité des chimistes, et comment donner une idée par ce qui a été fait jusqu'ici du développement extraordinaire qu'une telle découverte imprimerait à la chimie organique.

En effet, un acide nous apparaît en général comme un être isolé dans la série des combinaisons organiques: son

histoire, dont tout l'intérêt repose sur ses rapports avec des bases pour la plupart minérales, constitue en quelque sorte un hors-d'œuvre, dans les études chimiques auxquelles il se lie par lui-même.

Un alcool au contraire est le chef d'une famille nombreuse, et il occupe d'un avis unanime aujourd'hui la place qui appartient dans la chimie minérale à un oxide métallique hydraté.

Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est donc enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. De là l'importance qui s'attache à une observation de ce genre; tandis qu'à voir, au contraire, combien est faible l'intérêt qu'on porte à la découverte d'un nouvel acide organique, chacun se souvient que le corps, une fois analysé et caractérisé, son histoire est en effet à peu près terminée.

Tout ce qui tend à rendre facile et sûre la transition d'un alcool à son acide, d'un acide à son alcool, est donc de la plus haute importance; et comme on sait maintenant par divers moyens convertir un alcool en son acide, la découverte d'un procédé propre à convertir un acide en l'alcool qui lui correspond, doit être placée au premier rang parmi les progrès desirables en chimie organique.

Loin de nous la pensée qu'à chaque acide organique correspondent un alcool et ses dépendances; mais à coup sûr beaucoup d'entre eux sont dans ce cas. Tracer ici le tableau idéal et complet, des combinaisons possibles en ce genre, ce serait certes un travail aussi facile à faire que peu nécessaire; chacun comprend assez qu'en remplaçant dans un acide hydraté O^3 par H^4 , on retrouve les formules de l'alcool équivalent à cet acide.

Il serait donc très aisé de former ce tableau purement hypothétique dans lequel on rangerait les acides connus, les alcools qui leur correspondraient, et par suite les principaux dérivés de ces derniers. Mais un tel travail sans être inutile ne peut offrir quelque valeur qu'autant qu'il sera subordonné à des analogies suffisamment motivées pour qu'on puisse regarder chacune des indications qu'il renferme comme douée de quelque vraisemblance.

Aussi, sans avoir la pensée d'offrir en ce genre une table à l'abri de toute erreur, avons-nous essayé à la fin de ce Mémoire de mettre sous les yeux du lecteur les principaux acides, à côté des alcools qui les représentent, ou par lesquels on pourrait les représenter. Notre but en dressant ce tableau a été de fixer d'une manière plus précise encore l'attention des chimistes sur l'importance que nous attachons à la découverte de chaque nouvel alcool; découverte qui, nous le répétons, correspond à celle d'un métal nouveau dans le domaine de la chimie minérale, et qui offre en chimie organique un des moyens les plus assurés de rallier à un centre commun une foule de combinaisons jusqu'ici entièrement isolées.

Action des alcalis hydratés sur l'alcool.—La manière d'agir de l'oxygène à l'égard de l'alcool a servi, depuis quelques années, à fixer les idées sur les liens par lesquels cette substance se rattache à l'acide acétique. On sait maintenant en effet que l'alcool $C^3H^{12}O^2$, en perdant H^4 et prenant O^2 à la place, se convertit tout entier en acide acétique. L'alcool et l'acide acétique sont donc unis par une telle relation, que l'un d'eux contient 4 volumes d'hydrogène qui se trouvent remplacés par 2 volumes d'oxygène dans l'autre.

L'alcool et l'acide acétique sont deux corps qui peuvent

dérivée l'un de l'autre par substitution, soit qu'on remplace dans l'acide acétique 2 volumes d'oxygène par 4 volumes d'hydrogène, ce qui reproduira de l'alcool ; soit que dans l'alcool, au contraire, on remplace 4 volumes d'hydrogène par 2 d'oxygène, ce qui donne naissance à l'acide acétique.

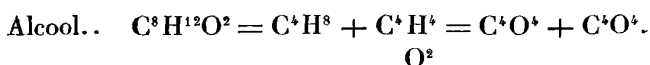
On peut conclure de là que l'alcool et l'acide acétique sont des corps équivalents. La facilité avec laquelle l'alcool s'acidifie, beaucoup d'autres circonstances inutiles à rappeler ici, ont conduit à supposer que l'alcool et l'acide acétique appartenant à un même type général.

Dès-lors, pour reconnaître quelle devait être l'action des alcalis sur l'alcool, il a fallu recourir à la comparaison suivante :

L'acide chloracétique $C^8H^2Ch^6O^4$ se transforme, sous l'influence des alcalis, en acide carbonique C^4O^4 , et en chloroforme $C^4H^2Ch^6$.

L'acide acétique, également sous l'influence des alcalis, se transforme en C^4O^4 , et en gaz des marais $C^4H^2H^6$ ou C^4H^8 .

A son tour, l'alcool devait donner, par l'action des bases, deux corps faciles à prévoir, l'un correspondant à l'acide carbonique, et qui serait l'aldéhyde formique $C^4H^4O^2$, et l'autre qui n'est pas autre chose que du gaz des marais, C^4H^8 , correspondant aussi à l'acide carbonique C^4O^4 . De telle sorte qu'on peut dire qu'un équivalent d'alcool peut se dédoubler en deux équivalents d'acide carbonique; car on a



Il en est de même de l'acide acétique, qui donnerait

Acide acétique. $C^8 H^8 O^4 = C^4 H^8 + C^4 O^4 = C^4 O^4 + C^4 O^4$.

Cette comparaison fait voir qu'en considérant l'alcool comme un corps du même type que l'acide acétique, tous les deux renferment au même titre et de la même manière les éléments du gaz des marais. Mais dans l'acide acétique, le gaz des marais est accompagné des éléments de l'acide carbonique $C^4 O^4$ dont les alcalis peuvent s'emparer. Dans l'alcool, au contraire, les éléments du gaz des marais $C^4 H^8$ sont accompagnés du groupe $C^4 H^4 O^2$ qui correspond à l'acide carbonique, et dans lequel pourtant on peut présumer que le pouvoir acide n'existe pas; car ce corps doit réaliser l'aldéhyde formique.

On voit, d'après ce qui précède, que dans la théorie des types, l'alcool, sous l'influence des alcalis, doit s'emparer de l'oxygène de l'eau pour constituer de l'acide acétique. Le groupe $C^4 H^4 O^2$, que nous admettons dans l'alcool, perd H^4 et gagne O^2 dans le phénomène de l'acétification ordinaire. Sous l'influence des alcalis, le même groupe doit perdre H^4 , doit dégager une nouvelle quantité d'hydrogène H^4 en décomposant l'eau, et s'emparer des deux atomes d'oxygène O^2 que cette eau contenait.

De même qu'en faisant agir de l'hydrure de potassium sur de l'acide sulfurique faible, l'hydrogène de l'hydrure se dégage, l'hydrogène de l'eau décomposée se dégage aussi, tandis que son oxygène et le potassium forment en s'unissant une base qui se combine à l'acide sulfurique.

Ainsi, et par une action inverse, l'espèce d'hydrure que nous étions conduits à envisager dans l'alcool, le corps $C^4 H^4 O^2$, doit, sous l'influence d'une base hydratée, perdre son hydrogène, et décomposer l'eau pour donner, en s'emparant d'une quantité d'oxygène O^2 , de l'acide carbonique

C^4O^6 qui reste uni à la base sous forme d'acide acétique C^4O^6, C^4H^8 .

L'expérience confirme ces prévisions. Elle laisse seulement à découvrir un moyen de convertir l'alcool en gaz des marais et en aldéhyde formique, dédoublement qu'on ne saurait tarder à réaliser.

Nous allons décrire les expériences au moyen desquelles nous avons déjà pu transformer l'alcool en acide acétique au moyen des alcalis hydratés.

Ayant trouvé un grand avantage dans l'emploi d'un mélange de potasse et de chaux anhydre partout où il s'agit d'observer l'action des alcalis sur les corps dans des vases de verre, nous avons fait usage dans les expériences suivantes d'un mélange à parties égales de potasse chauffée jusqu'au rouge, et de chaux vive réduite en poudre. Ce mélange fait à chaud devient très dur par le refroidissement, et s'emploie après avoir été lui-même pulvérisé. Comme il est beaucoup moins fusible que la potasse libre, il attaque beaucoup moins les vases de verre, et il les attaque d'autant moins que la quantité de chaux a été portée plus haut. Nous l'appellerons *chaux potassée*.

Quand on arrose un tel mélange avec de l'alcool absolu, celui-ci s'y combine tout-à-coup avec production de chaleur; on chasse l'excès d'alcool au bain-marie, et il reste un résidu solide formé de chaux, de potasse et d'alcool.

Celui-ci, soumis à une température modérée, à l'abri du contact de l'air, donne naissance à un abondant dégagement de gaz sans entrer en fusion et sans noircir en aucune manière.

Le gaz obtenu est du gaz hydrogène, comme le prouvent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Gaz.....	68	45	41,5	47,5
Oxigène	75,5	79	56,5	72,5
Après détonation.....	42	47	35,0	49,0
Après l'action de la potasse.	39	45	32	46,0
d'où l'on tire				
Hydrogène	64	42	37	41
Hydrogène carboné.....	3	2	3	3

On voit, en effet, par ces analyses qu'abstraction faite de quelques traces de gaz oxide de carbone ou de gaz hydrogène carburé, qu'on rencontre presque toujours dans les réactions de cette nature, le gaz obtenu constitue véritablement du gaz hydrogène.

Le résidu de cette opération offre une masse parfaitement blanche, qui, réduite en poudre et distillée avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, fournit une grande quantité d'une liqueur acide. Celle-ci a été neutralisée exactement par la potasse, et l'on a évaporé la liqueur à sec. Après avoir ajouté une quantité d'acide sulfurique proportionnelle à la quantité de potasse employée, on a soumis ce résidu à la distillation. La liqueur acide et volatile obtenue de la sorte a été rectifiée enfin sur le peroxide de plomb, pour la débarrasser d'acide sulfureux.

Ainsi préparée, cette liqueur acide possède au plus haut degré la saveur, l'odeur de l'acide acétique concentré, dont elle présente d'ailleurs tous les caractères chimiques.

On remarquera qu'il ne s'agit point là d'un produit accidentel, tant s'en faut; car l'acide acétique formé a paru proportionnel à la quantité d'alcool employée.

Pour mettre hors de doute la nature de cet acide, on l'a neutralisé au moyen de l'ammoniaque, et l'on a trans-

formé le sel ammoniacal par double décomposition en un sel d'argent, qui s'est précipité sous forme de lamelles nacréées blanches, parfaitement semblables à celles qui constituent l'acétate d'argent lui-même.

Voici, du reste, les résultats de l'analyse de ce sel :

0,500 du sel d'argent ont laissé, par leur combustion à l'air, 0,323 argent métallique;

0,800 du même sel ont donné 0,137 eau et 0,410 acide carbonique.

On tire de ces résultats les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
8 at. carbone.	306,08	14,6	14,2
6 at. hydrogène.	37,5	1,8	1,9
3 at. oxigène.	300,0	14,3	14,5
1 at. oxide d'argent . .	1451,0	69,3	69,4
	<u>2094,58</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Ainsi, il demeure démontré que le sel analysé constitue bien de l'acétate d'argent, et que l'alcool, sous l'influence de la potasse, se convertit en hydrogène et en acétate de potasse, comme la théorie l'indiquait.

On conçoit par conséquent sans peine que si, au lieu d'arrêter l'expérience, comme on l'a fait au moment où la conversion de l'alcool en acide acétique était complète, on eût prolongé l'action du feu jusqu'à décomposer l'acétate de potasse lui-même, celui-ci aurait donné à son tour naissance à du gaz des marais et à du carbonate de potasse.

Dans l'action de l'alcool sur la potasse il y a donc deux époques bien caractérisées :

1°. La conversion de l'alcool en hydrogène et en acétate de potasse ;

2°. Celle de l'acétate de potasse lui-même, en vertu de l'excès de base, en gaz des marais et en carbonate de potasse.

On peut donc à volonté, dans une réaction pareille, selon l'époque à laquelle on recueille les gaz et selon la manière de conduire le feu, obtenir de l'hydrogène pur, du gaz des marais pur, ou bien des mélanges très divers d'hydrogène et de gaz des marais.

Avant de passer outre on doit remarquer que, dans ces expériences, l'alcool s'est parfaitement comporté comme étant du même type que l'acide acétique hydraté ; qu'il s'est converti, comme on l'avait prévu, en acide acétique, et qu'il l'a fait de cette manière complète et facile qu'on retrouve toujours dans les réactions fondamentales des corps.

M. Liebig avait déjà vu que la potasse dissoute dans l'alcool évaporée à l'air, laisse un résidu qui contient de l'acétate ; mais il n'avait pas reconnu le moyen par lequel cet acide s'était réellement produit, et il est probable qu'il le considérait comme le résultat d'une oxidation de l'alcool au moyen de l'oxygène de l'air lui-même.

Action des alcalis hydratés sur l'esprit de bois. — On a introduit de l'esprit de bois bien pur dans une cornue tubulée, où l'on a fait tomber le mélange de chaux et de potasse réduit en poudre. En chauffant avec précaution, il se dégage bientôt du gaz hydrogène en abondance, comme le prouvent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Gaz employé.....	34	34	60,5	51,5
Oxigène.....	42	38	56,5	67,5
Après détonation..	24	20	26,5	42,5
Après potasse	22,5	18	25	41,0
d'où				
Hydrogène.....	36	36	60	50
Acide carbonique.	1,5	2	1,5	1,5

Le résidu de cette expérience ayant été sursaturé par l'acide sulfurique et soumis à une distillation ménagée, a fourni un liquide très chargé d'acide formique.

Ainsi, l'esprit de bois $C^4H^8O^2$, en perdant H^4 et empruntant O^2 à deux équivalents d'eau dont l'hydrogène se dégage aussi, se convertit en acide formique, comme on pouvait s'y attendre, d'après les résultats obtenus avec l'alcool.

En substituant la potasse caustique pure au mélange de chaux et de potasse, nous avons recueilli un gaz plus pur que le précédent; voici son analyse :

Gaz employé.....	39,5
Oxigène.....	50,5
Après détonation	31,0
Après potasse	31,0
d'où	
Hydrogène.....	39,0

Mais la production de ce gaz se rattachait à une réaction compliquée, car le résidu, soumis à un examen attentif, nous a offert de l'oxalate de potasse en abondance. En effet, dissous dans l'eau et saturé par l'acide chlorhydrique, ce résidu précipitait fortement par le chlorure de calcium.

Mais il est démontré par les expériences de M. Péligot que l'acide formique se convertit en acide oxalique sous l'influence de la potasse; M. Péligot n'avait pas vérifié le dégagement d'hydrogène qui devait avoir lieu, et nous avons mis quelque intérêt à le constater.

Or en chauffant un mélange de formiate de soude avec de la baryte hydratée, nous avons obtenu un abondant dégagement de gaz sans la moindre apparition de fumée, sans la moindre coloration du résidu. Ce gaz a donné les résultats suivants :

Gaz employé.....	64	74	72
Oxigène.....	65,5	72	72,5
Résidu après détonation.	34,5	35	37
Résidu après potasse....	33,5	34,5	36,5

d'où

Hydrogène	62	74	71
Acide carbonique.....	1	»	»

Il faut ajouter que la réaction ne s'arrêterait pas là, et que l'acide oxalique pourrait être à son tour converti en acide carbonique, au moyen d'une nouvelle décomposition d'eau et d'un nouveau dégagement de gaz hydrogène, comme on s'en est assuré.

En effet, en chauffant un mélange de sel d'oseille et de baryte hydratée, on obtient un gaz abondant exempt de fumée, et il reste pour résidu un carbonate incolore. Le gaz donne les résultats suivants :

Gaz employé.....	71	72,5
Oxigène.....	81,5	68,0
Après détonation	47,0	32,5
Après potasse	46,0	31,0

d'où

Hydrogène	69,0
-----------------	------

Ainsi, l'esprit de bois $C^4H^8O^2$ décompose H^4O^2 et donne $C^4H^4O^4$ en dégageant H^8 .

L'acide formique à son tour perd H^2 et se convertit en acide oxalique $C^4H^2O^4$,

Ce dernier enfin, perdant le reste de l'hydrogène H^2 , se transforme en acide carbonique C^4O^4 .

Cette série pourrait s'envisager aussi de la manière suivante :

$C^4H^8O^2$ esprit de bois perdrait H^2 et gagnerait K ,
 pour produire $\frac{C^4H^6O^2}{K}$, qui à son tour perdrait H^4 et prendrait O^2 à l'eau,
 pour former.. $\frac{C^4H^2O^4}{K}$, lequel perdant..... H^2 sans rien prendre,
 formerait.... C^4KO^4 .

Quoi qu'il en soit, il est évident qu'il ne faut chauffer ni trop vite ni trop fortement le mélange d'esprit de bois et d'alcali, car au lieu de formiate pour résidu, on trouverait de l'oxalate ou du carbonate, et au lieu d'une source unique d'hydrogène, trois réactions distinctes auraient contribué à la production de ce gaz.

Action des alcalis hydratés sur l'éthyl. — Quand on mêle une partie d'éthyl avec 5 ou 6 parties de chaux potassée et qu'on chauffe le mélange à 210 ou 220° environ, on obtient un abondant dégagement de gaz hydrogène parfaitement pur. Voici son analyse :

Gaz.....	47,5
Oxigène.....	48,0
Après détonation.....	24,5
Après potasse.....	24,5

d'où

Hydrogène.....	47,5
----------------	------

Quand on opère sur une vingtaine de grammes d'éthyl, le dégagement de gaz se prolonge pendant quelques heures.

Pour retirer l'acide qu'on supposait dans le résidu, on a délayé celui-ci dans l'eau, et on l'a sursaturé d'acide hydro-chlorique. Il s'est séparé des flocons blancs, qu'on a lavés abondamment après les avoir fait bouillir avec la liqueur acide.

Ces flocons ont été mis ensuite en contact avec de l'hydrate de baryte en excès. Après une demi-heure d'ébullition, on a évaporé le mélange à sec. On l'a repris par l'alcool bouillant, à plusieurs reprises, afin de dissoudre l'éthal qui aurait pu échapper à la réaction. Le sel barytique purifié de la sorte a été de nouveau décomposé par l'acide chlorhydrique, et a fourni ainsi un acide nouveau, que nous désignons sous le nom d'*acide éthalique*.

Pour avoir l'acide éthalique absolument pur, il faut le dissoudre dans l'éther; on en sépare ainsi quelques traces d'étholate de baryte qui auraient échappé à l'action de l'acide chlorhydrique.

La réaction qui donne naissance à l'acide éthalique est si nette, qu'en opérant sur 28 grammes d'éthal, on a obtenu 32 grammes d'acide éthalique impur duquel on n'a extrait qu'environ 1 gramme d'éthal inattaqué. Il est clair qu'en prolongeant convenablement la réaction, tout l'éthal aurait été converti en acide éthalique.

Nous ferons remarquer que pour exécuter cette opération convenablement, on doit la faire au bain d'alliage fusible; car sans cela il serait difficile de maintenir la température à 220° pendant cinq ou six heures sans la dépasser, et l'étholate de potasse courrait le risque de s'altérer ou de se détruire.

L'acide éthalique, préparé de la sorte, est un corps solide, incolore, inodore, insipide, plus léger que l'eau. Fondu par une douce chaleur, il se solidifie à 55° cen-

tigrades et se présente alors sous la forme d'aiguilles fines et brillantes, réunies en groupes radiés. Il est insoluble dans l'eau, et il se dissout abondamment au contraire dans l'alcool et l'éther bouillants. Ces dissolutions concentrées se prennent en masse par le refroidissement. Quand elles sont étendues, elles le laissent cristalliser en aiguilles fines pareilles à celles que l'on obtient par le refroidissement lent de l'acide fondu. Soumis à l'action de la chaleur dans une petite capsule, il bout comme l'éthyl et se volatilise sans laisser de résidu.

L'acide éthylalique chasse l'acide carbonique du carbonate de potasse quand on le fond sur du carbonate de potasse sec. Voici son analyse :

I. 0,303 matière donnent 0,340 eau, et 0,821 acide carbonique ;

II. 0,300 *id.* ont donné 0,344 eau, et 0,816 acide carbonique ;

III. 0,360 *id.* ont donné 0,814 acide carbonique ; ce qui donne les nombres suivants :

Carbone	74,97	75,2	75,07
Hydrogène	12,40	12,7	»
Oxigène	12,63	12,1	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,0	»

On aurait par le calcul, d'après la formule $C^{64}H^{64}O^4$, les nombres suivants :

C^{64}	2448,64	75,34
H^{64}	401,36	12,35
O^4	400,00	12,31
	<hr/>	<hr/>
	3250,00	100,00

Éthylates. — Tous les éthylates sont insolubles dans

l'eau ou dans l'alcool, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. On prépare les éthalates insolubles en précipitant les sels métalliques dissous dans l'alcool par une dissolution alcoolique d'éthalate de potasse ou de soude. Les éthalates de chaux, de baryte, de magnésie, de zinc, de protoxide de fer, de protoxide d'étain, de plomb, de protoxide de mercure et d'argent sont blancs. L'éthalate de peroxide de fer est d'un jaune foncé. Celui de cobalt est rose, l'éthalate de cuivre est d'un vert pâle. L'éthalate de plomb est très fusible; celui d'argent s'altère avec beaucoup de facilité.

Éthalate de potasse. — En fondant de l'acide éthalique sur du carbonate de potasse, l'acide carbonique se dégage et il se forme de l'éthalate de potasse. En reprenant la masse par l'alcool bouillant, on obtient une dissolution d'éthalate de potasse, et on laisse pour résidu le carbonate en excès. L'éthalate de potasse cristallise par le refroidissement de l'alcool.

Ce sel est blanc, très nacré. L'eau le décompose quand elle est en quantité suffisante; mais il peut se dissoudre dans une petite quantité d'eau. L'alcool le dissout complètement. L'éther ne lui enlève rien et ne le dissout pas. Il entre en fusion sans éprouver la moindre altération, et sans rien perdre de son poids.

I. 0,585 de ce sel ont donné 0,168 sulfate neutre de potasse;

II. 0,300 *id.* ont fourni 0,705 acide carbonique et 0,294 eau. La combustion a été exécutée avec addition d'oxide d'antimoine.

III. 0,522 d'un autre sel ont donné 0,153 sulfate neutre de potasse.

Ce qui donnerait en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	»	65,0	»
Hydrogène	»	10,9	»
Oxigène.....	»	»	»
Potasse	15,5	»	15,88

D'après la formule $C^{64}H^{62}O^3$, KO, on aurait

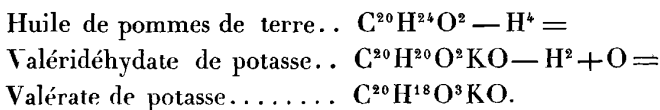
C^{64}	2448,64	65,7
H^{62}	387,50	10,4
O^3	300,00	8,1
KO	589,90	15,8
	<hr/>	<hr/>
	3726,04	100,0

L'éthérate de soude se prépare comme celui de potasse; il cristallise en larges lames nacrées. L'eau décompose plus facilement l'éthérate de soude que l'éthérate de potasse.

Action des alcalis hydratés sur l'huile de pommes de terre. — L'huile de pommes de terre éprouve de la part de la potasse hydratée une action simple, nette et prévue d'après ce qui précède; elle est changée en un acide qui se trouve exactement semblable à l'acide valérianique naturel. L'huile primitive $C^{20}H^{24}O^2$ se convertit en $C^{20}H^{20}O^4$ acide valérianique, à ne considérer que le résultat final.

Mais avant de se convertir en acide valérianique, cette huile perd de l'hydrogène et paraît donner ainsi naissance à une combinaison de potasse et d'une matière nouvelle, l'aldéhyde valérianique $C^{20}H^{20}O^3$.

On aurait donc les équations suivantes :



Pour exécuter cette réaction, il faut placer dans un matras de l'huile de pommes de terre que l'on recouvre d'une couche de potasse mêlée de son poids de chaux. Nous employons environ dix parties de ce mélange pour une partie d'huile. Dès les premiers instants du contact, la température du mélange s'élève beaucoup, et la masse jaunit fortement par suite de la réaction de l'air. Mais à peine le matras est-il plongé dans le bain d'alliage fusible à 170° , qu'on voit la masse blanchir par l'effet du dégagement de gaz hydrogène qui résulte de la réaction. Le matras étant armé d'un tube qui vient plonger dans l'eau, on peut recueillir le gaz de temps à autre, et reconnaître qu'il consiste en gaz hydrogène pur ou mêlé de quelques traces d'acide carbonique. Si l'on a soin d'élever la température peu à peu, et de ne pas brusquer la réaction, il est aisé de s'assurer qu'il ne se volatilise pas la moindre trace d'huile de pommes de terre, ni d'aldéhyde valérique.

En opérant sur 40 grammes d'huile de pommes de terre, il faut maintenir la température du mélange vers 200° , pendant dix ou douze heures. Quoique la température de 170° suffise, il n'y a rien à craindre, en portant la chaleur jusqu'à 220 ou 230° , surtout après les premières heures.

Nous avons dit que le gaz dégagé dans cette réaction consistait en hydrogène, mais il convient d'ajouter que celui-ci est quelquefois mélangé d'un gaz carburé, en petite quantité sans doute, mais à dose assez notable pour qu'on doive ménager la température pendant la réaction, car ce gaz carburé augmente à mesure que la température s'élève.

Voici l'analyse d'un gaz recueilli à 210° :

	Gaz	39	38
	Oxigène	51	68
	Après détonation	30	48
	Après potasse	28,5	46,5
d'où	Carbone	1,5	1,5
	Hydrogène	42	40

Dans quelques essais où la température avait été portée plus haut, et en recueillant les dernières portions du gaz dégagé, nous avons eu même des gaz assez carburés pour fournir 10 ou 15 pour 100 d'acide carbonique; ce qui prouve que le valérate alcalin se détruit à une température qui n'est pas très éloignée de celle où sa production a lieu.

Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, il convient de boucher le ballon et de laisser refroidir la matière hors du contact de l'air. Il faut retirer ensuite rapidement la masse du vase, en cassant celui-ci au besoin, l'introduire dans une capsule et la couvrir d'eau. Si l'on ne prend pas cette précaution, la masse poreuse exposée à l'air en absorbe rapidement l'oxigène, s'échauffe et s'allume même comme de l'amadou.

La masse étant délayée dans l'eau, on l'introduit dans une cornue et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique affaibli en léger excès. On distille le produit afin d'en retirer l'acide valérique, et l'on reçoit les vapeurs dans une dissolution de carbonate de soude: celle-ci produit du valérate de soude avec l'acide valérique, et laisse en liberté l'huile de pommes de terre, ainsi que l'espèce d'aldéhyde valérique dont il pourrait être accompagné.

En général, on ne remarque ni huile de pommes de terre, ni aldéhyde valérique dans les produits qui se

volatilisent, quand on vient à distiller ce carbonate de soude; mais il n'en est pas moins nécessaire de prendre cette précaution.

Lorsque le valérate de soude est ainsi purifié, si on le sursature au moyen de l'acide phosphorique, et qu'on distille de nouveau, on obtient l'acide valérique sous la forme d'une huile incolore, plus légère que l'eau, et douée d'une odeur persistante et caractérisée qui rappelle l'odeur de la racine de valériane.

Dans cet état, l'acide valérique constitue un surhydrate, qui peut perdre une certaine quantité d'eau lorsqu'on le fait bouillir, ou mieux quand on le soumet à une complète distillation. Les premiers produits consistent en eau presque pure; plus tard, l'acide déshydraté distillerait lui-même.

Acide valérique. — Obtenu de cette manière l'acide valérique est un corps liquide, très fluide, incolore, d'une odeur forte et persistante de valériane, d'une saveur acide et piquante, produisant une tache blanche sur la langue. A 16°,5 cent. il a une densité de 0,937. Il bout sans altération, à 175° environ. Refroidi à — 15°, il reste parfaitement liquide. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

Le chlore lui enlève de l'hydrogène et s'y substitue en produisant deux acides nouveaux que nous étudierons plus bas.

L'acide valérique dissout une grande quantité de brome et d'iode, mais ne subit aucune altération de la part de ces corps, même à la lumière solaire directe.

Mis en contact avec l'eau, l'acide valérique en dissout une certaine quantité; l'eau à son tour en dissout considérablement. L'acide phosphorique sirupeux décompose

cette dissolution et laisse surnager de l'acide valérique oléagineux.

L'acide nitrique à chaud ou à froid ne fait subir aucune altération appréciable à l'acide valérique.

L'acide sulfurique ordinaire le charbonne à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en valérone et en gaz inflammables.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Sa dissolution aqueuse ou alcoolique décompose parfaitement les carbonates alcalins.

Son analyse nous a fourni les résultats suivants :

I. 0,300 ont donné 0,268 eau et 0,643 acide carbonique ;

II. 0,306 ont donné 0,270 eau et 0,655 acide carbonique.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.....	59,3	59,2
Hydrogène.....	9,9	9,8
Oxigène.....	30,8	31,0
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0

Voici les résultats calculés d'après la formule $C^{20}H^{20}O^4$:

C^{20}	765,2	59,3
H^{20}	125,0	9,7
O^4	400,0	31,0
	<hr/>	<hr/>
	1290,2	100,0

La densité de la vapeur de l'acide valérique hydraté aurait été en toute circonstance utile à déterminer, mais d'après le rapprochement que les expériences actuelles

établissent entre le mode de génération de l'acide acétique, et le mode de génération de l'acide valérique, il était absolument indispensable de la prendre avec soin. Il pouvait arriver, en effet, que l'acide valérique reproduisît cette anomalie qui a été remarquée dans la densité de la vapeur de l'acide acétique hydraté. On va voir qu'il n'en est rien, et que l'acide valérique en vapeur présente le mode habituel de division moléculaire des acides hydratés.

Voici les nombres de deux expériences :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.....	0 ^{gr} ,312.....	0,341
Capacité du ballon.....	202 cent. cub....	214
Température de la vapeur..	204 ^a	204
Air restant avec la vapeur..	0.....	3,3
Température de l'air.....	13 ^o ,5.....	22 ^o
Pression.....	0 ^{gr} ,765.....	0,762
Densité de la vapeur.....	<u>3,68</u>	<u>3,66</u>

Le calcul donnerait

$$\begin{array}{r}
 \text{C}^{20} \dots\dots\dots 8,432 \\
 \text{H}^{20} \dots\dots\dots 1,376 \\
 \text{O}^4 \dots\dots\dots 4,410 \\
 \hline
 14,218 \\
 \hline
 4 = 3,55
 \end{array}$$

Comme toutes les densités observées par le procédé de l'un de nous, et calculées avec le coefficient de dilatation de M. Gay-Lussac, sont un peu trop fortes, quelle qu'en soit la cause, on peut être assuré que chaque équivalent d'acide valérique représente quatre volumes de vapeur.

Mais si l'acide valérique s'éloigne de l'acide acétique,

sous ce point de vue, il s'en rapproche singulièrement au contraire par la facilité avec laquelle il donne naissance à un hydrate tribasique parfaitement déterminé.

Acide valérique trihydraté. — Toutes les fois qu'on sépare l'acide valérique d'un de ses sels dissous dans l'eau, on l'obtient sous la forme d'un hydrate à trois atomes d'eau. Celui-ci se détruit par la chaleur, et ne se maintient peut-être à la température ordinaire que pendant quelque temps; car dans les flacons où on le renferme, et encore bien qu'il y soit introduit tout-à-fait limpide, on voit se déposer des gouttelettes d'humidité qui semblent le produit d'une décomposition lente.

0,330 de ce produit ont donné 0,301 d'eau et 0,602 acide carbonique; ce qui ferait en centièmes :

Carbone.....	50,5
Hydrogène.....	10,1
Oxigène.....	39,4
	100,0

En calculant d'après la formule $C^{20}H^{18}O^3, 3H^2O$, on aurait

C^{20}	765,2	50,4
H^{24}	150,0	9,9
O^6	600,0	39,7
	1515,2	100,0

D'où l'on voit que l'acide valérique surhydraté correspond à l'acide acétique trihydraté, qui correspond lui-même au maximum de densité de l'acide acétique.

Valérates. — En général les valérates sont tous solubles dans l'eau. Ils exhalent tous plus ou moins l'odeur de la valériane. Les valérates des alcalis et des terres alcalines possèdent une saveur sucrée très prononcée. Les valérates

de potasse et de baryte ne cristallisent pas ; le premier offre l'aspect d'une gomme, et le second se présente sous la forme d'une poudre blanche. Parmi les valérates métalliques nous n'avons étudié que celui d'argent.

Valérate d'argent. — On a préparé ce sel en décomposant le valérate neutre d'ammoniaque par le nitrate neutre d'argent. Au moment du contact des deux liquides il se fait un précipité volumineux blanc, qui abandonné à lui-même à l'obscurité, au sein même du liquide qui lui a donné naissance, se change en une poudre lourde et cristalline que l'on confondrait avec le fulminate du même métal.

Cette poudre jetée sur un filtre, lavée à l'eau, et deséchée à l'abri du contact de la lumière, sans quoi elle noircit promptement, nous a offert la composition suivante :

I. 0,500 valérate d'argent ont fourni par la combustion 0,258 argent métallique ;

II. 0,500 d'un nouveau sel ont produit de même 0,258 argent métallique ;

III. 0,600 du même ont fourni 0,234 eau et 0,613 acide carbonique ;

D'où l'on tire

Carbone.....	28,3
Hydrogène.....	4,3
Oxigène.....	12,0
Oxide d'argent.....	55,4
	<hr/>
	100,0

On obtiendrait par le calcul, d'après la formule, $C^{20}H^{18}O^3$, AgO , les nombres suivants :

C ²⁰	765,2	29,0
H ¹⁸	112,3	4,2
O ³	300,0	11,6
AgO	1451,6	55,2
	<hr/>	<hr/>
	2629,1	100,0

L'espoir de produire un acide correspondant à l'acide chloracétique et celui de voir se former de nouveaux corps analogues au chloroforme, nous a conduits à étudier avec soin l'action du chlore sur l'acide valérique; elle nous a fourni deux acides nouveaux, mais rien d'analogue au chloroforme jusqu'à présent.

Acide chlorovalérisique. — On obtient toujours cet acide quand on fait passer du chlore sec dans de l'acide valérique anhydre abrité du contact direct de la lumière. Il est convenable de refroidir l'acide au commencement de la réaction, car elle deviendrait si vive, que tout le produit serait projeté hors du vase. L'action étant épuisée à froid, on remplace l'eau froide par un bain dont on entretient la température à environ 50 ou 60°. Cette élévation de température est nécessaire; car l'acide, par cette réaction, perd beaucoup de sa fluidité, et le chlore a bientôt quelque peine à le traverser. On continue le passage du chlore, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Dans cet état, l'acide se présente sous la forme d'une huile peu fluide, colorée en jaune par le chlore qu'il contient en dissolution. Pour en expulser le chlore, ainsi que la grande quantité d'acide chlorhydrique qui s'y trouve aussi dissous, on y fait passer un courant d'acide carbonique sec, l'acide étant maintenu à une température d'environ 60 ou 80° au moyen d'un bain d'huile. Au bout d'une heure

ou deux du passage de l'acide carbonique, la matière ne contient plus ni trace de chlore ni trace d'acide chlorhydrique libre.

Dans cet état, l'acide chlorovalérisique constitue un corps semi fluide, transparent, plus pesant que l'eau, sans odeur, d'une saveur âcre et brûlante. Il produit une tache blanche sur la langue. Refroidi à -18° , il perd encore de sa fluidité sans se prendre en masse; à 30° , au contraire, il est très fluide. Chauffé à 110 ou 120° , il se décompose en dégageant abondamment du gaz acide chlorhydrique.

Mis en contact avec l'eau, il s'y combine instantanément en produisant un liquide très fluide, peu odorant, plus pesant que l'eau.

Ce liquide ne perd plus la totalité de l'eau qu'il a prise, même dans le vide sec et à une température d'environ 100° longtemps prolongée. Tel est le motif qui nous a empêchés de laver par l'eau l'acide chlorovalérisique pour le dépouiller de son chlore et de son acide chlorhydrique, et qui nous a fait recourir au lavage par un courant d'acide carbonique, méthode qui deviendra, du reste, d'un grand secours dans l'étude des réactions du chlore sur les corps peu volatils.

La solution aqueuse et récente d'acide chlorovalérisique ne précipite aucunement le nitrate d'argent. L'hydrate précipite abondamment le nitrate d'argent, mais le précipité est entièrement soluble dans l'acide nitrique.

A froid, les alcalis dissolvent tous l'acide chlorovalérisique, et les acides le précipitent intact de ces dissolutions.

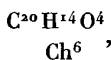
L'acide chlorovalérisique nous a présenté la composition suivante :

- I. 0,406 ont donné 0,128 eau et 0,437 ac. carbonique ;
 II. 0,351 du même ont donné 0,723 chlorure d'argent ;
 III. 0,575 autre acide, ont donné 0,177 eau et 0,610 acide carbonique.

Ces nombres fournissent les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Carbone . . .	29,7	»	29,5
Hydrogène .	3,5	»	3,4
Oxigène. . . .	16,0	»	16,3
Chlore.	50,8	50,8	50,8
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	»	100,0

D'où l'on tire la formule suivante :



qui donne en effet

C ²⁰	765,2	29,69
H ¹⁴	87,3	3,38
Cl ⁶	1326,0	51,40
O ⁴	400	15,53
	<hr/>	<hr/>
	2578,5	100,00

Nous aurions désiré faire l'analyse, non-seulement de l'acide chlorovalérisique anhydre, mais aussi celle de son sel d'argent pour constater sa capacité de saturation; nous aurions voulu également exécuter celle de son surhydrate, pour vérifier si la composition de l'acide acétique trihydraté et celle de l'acide valérique trihydraté se retrouveraient dans ce nouveau corps.

Mais bornés par la petite quantité de matière à notre disposition, nous avons dû nous contenter de faire ces analyses sur l'acide chloré suivant, convaincus que tous

les chimistes regarderaient avec nous les conclusions qu'on pourrait en tirer comme applicables à l'acide intermédiaire que nous venons de décrire.

Acide chlorovalérosique. — On l'a obtenu en faisant passer du chlore à refus dans de l'acide valérique anhydre au soleil. L'action étant épuisée à froid, on a entouré le vase d'un bain d'eau à 60° environ, et on a continué le passage du chlore, jusqu'à ce que sa réaction fût entièrement épuisée.

Pour expulser le chlore et l'acide chlorhydrique qui auraient pu rester dissous, on a maintenu la matière dans un bain d'huile à 60°, et l'on y a fait passer un courant d'acide carbonique pendant quelques heures. L'acide qui était d'abord coloré, devient ainsi parfaitement incolore, et se dépouille entièrement d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorovalérosique est comme le précédent acide chloré, un corps semi fluide, inodore, d'une saveur âcre et brûlante, un peu amère, plus pesant que l'eau. Comme l'acide chlorovalérisique, il ne se solidifie pas par un froid de — 18° centigrades. Il n'est pas volatil, mais il résiste parfaitement à une température de 150°; une température plus élevée le décompose avec production d'acide chlorhydrique. Mis en contact avec l'eau, il s'y combine en produisant l'acide chlorovalérosique trihydraté. L'eau à son tour dissout une quantité très notable de cet acide. La solution aqueuse ne précipite pas le nitrate acide d'argent.

L'alcool et l'éther le dissolvent; ces dissolutions abandonnées quelque temps à elles-mêmes, précipitent le nitrate acide d'argent.

L'acide chlorovalérosique dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Son analyse nous a donné les résultats suivants :

I. 0,550 ont donné 0,128 eau et 0,499 acide carbonique;

II. 0,444 ont donné 0,105 eau et 0,397 acide carbonique;

III. 0,404 ont donné 0,968 chlorure d'argent fondu;

IV. 0,562 produisent 0,512 acide carbonique et 0,135 eau.

On tire de ces nombres les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	25,0	24,7	25,2
Hydrogène.....	2,58	2,6	2,6
Oxigène.....	13,32	13,6	13,1
Chlore.....	59,1	59,1	59,1
	100,00	100,0	100,0

Ces nombres s'accordent avec la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^4$
 Ch^8 ,
 qui donne en effet :

C^{20}	765,2	25,4
H^{12}	74,8	2,4
Ch^8	1768,0	58,7
O^4	400,0	13,5
	3008,0	100,0

Chlorovalérosates.—Les chlorovalérosates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont très solubles dans l'eau; ils ont une saveur amère et âcre très prononcée. Le chlorovalérosate de potasse bien neutre, desséché avec précaution dans le vide, se présente avec le même aspect que le valérate de la même base: il précipite légèrement le nitrate acide d'argent. Les chlorovalérosates alcalins récemment préparés, abandonnent de l'acide chlorovalérosique hydraté intact, quand on verse dans leur dissolution un acide énergique.

Un excès de potasse ou de soude, décompose rapidement l'acide chlorovalérosique avec production de chlorure de potassium et de matière brunâtre. L'ammoniaque en produit pas ce phénomène, même à chaud.

Tous les chlorovalérosates métalliques sont ou insolubles ou très peu solubles. Nous n'avons guère étudié que le chlorovalérosate d'argent.

Chlorovalérosate d'argent. — On l'a obtenu en précipitant le chlorovalérosate d'ammoniaque par le nitrate d'argent neutre. Le sel ainsi obtenu est blanc, cristallin, un peu soluble dans l'eau, tout-à-fait soluble dans l'acide nitrique.

Exposées à la lumière, la dissolution aqueuse et la dissolution nitrique de ce sel déposent l'une et l'autre immédiatement du chlorure d'argent noir.

Dans l'obscurité, le sel sec, lui-même, soit dans l'air, soit dans le vide, se détruit peu à peu et se convertit en chlorure d'argent parfaitement blanc et en un corps tachant le papier qui doit avoir pour formule $C^{20}H^{12}Ch^6O^4$. Ce produit mériterait une étude attentive.

Lavé et séché rapidement, le sel d'argent nous a offert la composition suivante :

I. 0,522 ont donné 0,219 chlorure d'argent ;

II. 0,800 ont produit 0,109 eau et 0,491 acide carbonique ;

III. 0,343 ont donné 0,143 chlorure d'argent.

D'où l'on tire la composition suivante :

Carbone.....	17,0	
Hydrogène.....	1,5	
Chlore et oxigène.....	49,9	
Argent.....	31,6	31,5
	<hr/>	
	100,0	

D'après la formule $\frac{C^{20}H^{10}O^3}{Ch^8}$, AgO, on aurait

Carbone.....	765,2	17,6
Hydrogène.....	62,5	1,4
Chlore.....	1768,0	40,7
Oxigène.....	400,0	9,3
Argent.....	1351,6	31,0
	<hr/>	<hr/>
	4347,3	100,0

Acide chlorovalérosique hydraté. — Quand on met l'acide chlorovalérosique anhydre en contact avec l'eau, celui-ci en absorbe une certaine quantité et se fluidifie : ce liquide constitue l'acide chlorovalérosique hydraté. On le produit également bien lorsqu'on décompose le chlorovalérosate d'ammoniaque par un acide ; alors il se précipite au fond du liquide sous la forme d'un corps huileux.

L'acide chlorovalérosique hydraté récemment obtenu, ne précipite jamais le nitrate acide d'argent ; mais abandonné pendant quelques jours à lui-même, il se développe au sein du liquide une quantité très notable d'acide chlorhydrique ; ce qui n'arrive jamais aux acides chlorovalérosique et chlorovalérosique anhydres.

L'acide chlorovalérosique soumis à l'action d'un froid de -18° , se trouble par suite de la séparation de son eau, phénomène qu'il partage avec l'acide valérique hydraté. Quand on essaie de lui faire perdre son eau, en le soumettant à la chaleur, il éprouve une décomposition, et il se produit une grande quantité d'acide chlorhydrique.

Son analyse a donné les résultats suivants :

I. 0,473 ont produit 0,132 eau et 0,398 acide carbonique.

Carbone.....	23,3
Hydrogène.....	3,1

ce qui s'accorde avec la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^4$
 $\text{Ch}^8 + \text{H}^4\text{O}^2$, qui
 donne en effet

C^{20}	765,2	23,6
H^{16}	100,0	3,0
Ch^8	1768,0	
O^6	600,0	
	<hr/>	
	3233,2	

La formule de cet acide demeure donc $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{O}^3$
 $\text{Ch}^8, 3\text{H}^2\text{O}$,
 qui correspond à celle de l'acide valérique surhydraté.

Avant de quitter l'acide valérique ou valérianique artificiel, nous soumettrons aux chimistes quelques observations à son sujet.

La première a pour objet de faire ressortir la permanence de la capacité de saturation de l'acide, malgré le remplacement de l'hydrogène par le chlore, fait absolument semblable à celui que l'acide acétique et l'acide chloracétique ont présenté. Nous avons mis le plus grand soin à constater l'identité du pouvoir chimique de l'acide valérique et de l'acide chlorovalérosique, et nous croyons que l'analyse du valérate d'argent et du chlorovalérosate d'argent, provenant l'un et l'autre de sels bien neutres, ne peut laisser aucun doute sur ce point. Ainsi, sans prétendre que ce phénomène se produira toujours, on peut affirmer du moins, que dans les cas cités, le pouvoir neutralisant vérifié par les papiers réactifs n'est pas modifié par la substitution du chlore à l'hydrogène.

La seconde remarque a trait à la constance singulière de cette faculté qu'ont tous ces acides de donner naissance à des surhydrates triatomiques, faculté qui paraît liée

d'une manière bien profonde à la nature de ces corps, car on la retrouve dans tous les composés suivants :

Alcool.....	$C^8 H^{12} O^2$	ou bien	$C^8 H^{10} O, H^2 O,$
Hydrate inconnu...	$C^8 H^{12} O^2 + 2 H^2 O.$		$C^8 H^{10} O, 3 H^2 O,$
Hydrate de Rudberg.	$C^8 H^{12} O^2 + 6 H^2 O.$		$C^8 H^{10} O, 7 H^2 O,$
Acide acétique....	$C^8 H^8 O^4$		$C^8 H^6 O^3, H^2 O,$
Hydrate de Mollerat.	$C^8 H^8 O^4 + 2 H^2 O..$		$C^8 H^6 O^3, 3 H^2 O,$
Acide valérique....	$C^{20} H^{20} O^4$		$C^{20} H^{18} O^3, H^2 O,$
<i>Id.</i> hydraté.....	$C^{20} H^{20} O^4 + 2 H^2 O.$		$C^{20} H^{18} O^3, 3 H^2 O,$
Acide chlorovaléri-	$\left\{ \begin{array}{l} C^{20} H^{14} O^4 \\ Ch^6 \dots\dots\dots \end{array} \right.$		$C^{20} H^{12} O^3, H^2 O$
sique.....			Ch^6 ,
<i>Id.</i> hydraté.....	$\left\{ \begin{array}{l} C^{20} H^{14} O^4 + 2 H^2 O \\ Ch^6 \end{array} \right.$		$C^{20} H^{12} O^3, 3 H^2 O$,
Acide chlorovaléro-	$\left\{ \begin{array}{l} C^{20} H^{12} O^4 \\ Ch^8 \dots\dots\dots \end{array} \right.$		$C^{20} H^{12} O^3, H^2 O$
sique.....			Ch^8 ,
<i>Id.</i> hydraté.....	$\left\{ \begin{array}{l} C^{20} H^{12} O^4 + 2 H^2 O \\ Ch^8 \end{array} \right.$		$C^{20} H^{10} O^3, 3 H^2 O$,
Acétate de plomb	$\left\{ \begin{array}{l} C^8 H^6 O^4 + 2 Pb O \\ Pb \end{array} \right.$		$C^8 H^6 O^3, 3 Pb O,$
tribasique.....			
Phocénate de plomb	$\left\{ \begin{array}{l} C^{20} H^{14} O^4 + 2 Pb O \\ Pb \end{array} \right.$		$C^{20} H^{14} O^3, 3 Pb O.$
tribasique.....			

Cette propriété de se surhydrater, si rare dans les acides organiques, ou du moins si peu remarquée, n'annonce-t-elle pas ici, par sa constance et son énergie, que nous avons affaire à des corps doués de caractères essentiellement communs appartenant en un mot à un même type général?

Nous devons ajouter que cette propriété se retrouve dans les acides gras volatils, et en particulier dans l'acide phocénique de M. Chevreul, qui, d'après cet illustre chimiste, forme avec l'oxide de plomb un sel tribasique et qui possède évidemment la faculté de prendre plus d'eau qu'il n'en faut pour constituer le monohydrate.

Nous avons confondu l'acide valérianique naturel avec celui que nous avons préparé par l'huile de pommes de terre

et la potasse, par la raison que ce dernier possède toutes les propriétés de l'acide valérianique et qu'il en a exactement la composition. Il en diffère, toutefois, par deux points. Le premier, c'est qu'il n'entre en ébullition qu'à 175° ; le second, c'est qu'il ne se fige pas à -15° . L'acide valérianique bouillirait, au contraire, à 132° et se figerait à -12° ; mais ces deux nombres nous paraissent fondés sur une erreur résultant de l'emploi de l'acide valérianique trihydraté ou d'un mélange qui en renfermerait.

En effet, quand on chauffe notre acide valérianique monohydraté, il bout très régulièrement à 175° ; quand on le refroidit, il demeure encore liquide à 15° au-dessous de zéro.

Mais vient-on à chauffer un acide plus hydraté que celui-ci, on voit bientôt le liquide bouillir en effet, vers 132° , mais il abandonne de l'eau et le point d'ébullition s'élève. Vient-on à le refroidir, l'hydrate se défait encore, l'eau se congèle et emprisonne entre les glaçons, l'acide monohydraté, de manière à offrir l'aspect d'une masse butyreuse.

Ces faits nous ont portés à confondre l'acide valérianique et l'acide de l'huile de pommes de terre, sans nous arrêter en rien aux différences qui au premier abord semblaient les séparer.

Nous ajouterons quelques observations aux faits qui précèdent, et elles ont trait à l'action qu'exercent certains corps oxidants d'un emploi familier aux chimistes sur l'huile de pommes de terre.

Nous n'avons pas obtenu d'acide valérianique en distillant à plusieurs reprises l'acide nitrique avec de l'huile de pomme de terre, quoique l'action soit très vive, quand on emploie de l'acide nitrique concentré. En saturant le pro-

duit, il brunit fortement, et en distillant la masse, on obtient une huile neutre douée de l'odeur de pommes reinettes, et dont la composition nous a paru convenir à l'aldéhyde valérianique.

De même, quand on mêle l'huile de pommes de terre avec l'acide sulfurique concentré, de manière à former une espèce d'acide sulfo-vinique, et qu'on fait réagir celui-ci sur le bichromate de potasse dissous, on peut obtenir deux produits différents.

Les deux corps à peine mêlés, il se sépare une huile plus légère que l'eau, neutre et douée des propriétés qui appartiennent au corps que nous avons désigné comme aldéhyde valérianique.

Si l'on fait bouillir cette huile avec du bichromate étendu, elle se convertit en acide valérianique qui distille avec l'eau.

Voici l'analyse de l'acide ainsi préparé :

0,357 d'acide ont donné 0,319 eau et 0,757 acide carbonique, ce qui représente .

Carbone	58,67
Hydrogène	9,90
Oxigène	31,43
	<hr/>
	100,00

Cet acide bouillait d'ailleurs à 175°, comme celui qu'on avait obtenu par l'action de la potasse sur l'huile de pommes de terre.

La matière que nous avons appelée aldéhyde valérianique, et qui paraît se former par la première action de la potasse, par l'acide nitrique, par le bichromate acide de potasse, aussi bien que par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique, possède la composition suivante :

- I. 0,348 ont donné 0,365 eau et 0,880 acide carb. ;
 II. 0,237 0,247 eau et 0,597 acide carb. ;
 III. 0,271 0,287 eau et 0,692 acide carb.

Toutes ces matières avaient été obtenues par le bichromate, mais elles provenaient de trois préparations distinctes. Leur composition donnerait

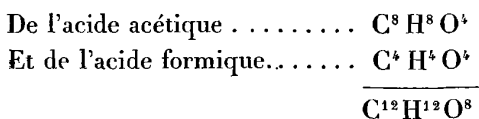
	I.	II.	III.	Calcul.
Carbone ...	69,9	69,7	70,6	70,2
Hydrogène .	11,6	11,5	11,7	11,4
Oxigène ...	18,5	18,8	17,7	18,4
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0	100,0	100,0

Cette matière offre donc une composition correspondante à la formule de l'aldéhyde valérianique $C^{20}H^{20}O^2$; elle pourrait aussi se représenter par de l'éther valérianique de l'huile de pommes de terre $C^{20}H^{18}O^3$, $C^{20}H^{22}O$. Dans les deux cas, la potasse la convertirait tout entière en acide valérianique avec dégagement d'hydrogène. Nous avons constaté qu'il en est ainsi.

Pour choisir entre ces deux formules, il eût fallu se livrer à une étude approfondie de ce corps, ce que nous n'avons pu faire, faute de produit. La densité de vapeur que nous avons essayé de prendre ne s'est accordée avec aucune de ces formules; mais la matière s'était évidemment altérée.

A côté des expériences qui précèdent, les seules que nous ayons pu tenter sur des alcools bien caractérisés, on lira peut-être avec quelque intérêt encore, les résultats moins concluants que nous avons obtenus au moyen des corps fonctionnant aussi comme alcools dans certaines occasions mais se séparant à quelques égards de ceux-ci.

Action de la potasse hydratée sur la glycérine. — D'après la formule de la glycérine $C^{12}H^{16}O^6$, et en considérant cette substance comme liée au groupe des alcools, on pouvait admettre qu'elle perdrait H^4 en gagnant O^2 sous l'influence des alcalis, et qu'elle produirait ainsi un acide dont la formule serait représentée par $C^{12}H^{12}O^8$. En effet, quand on a traité la glycérine par la potasse, il s'est produit un abondant dégagement d'hydrogène, mais au lieu d'un acide unique $C^{12}H^{12}O^8$, il s'en est formé deux, savoir :



Ce dédoublement remarquable n'a pu être évité par aucun moyen. Cependant tout porte à croire que quelque chimiste mieux inspiré ou plus heureux pourra s'en garantir et retrouvera l'acide glycérique $C^{12}H^{12}O^8$ que nous cherchions à obtenir.

Quoi qu'il en soit, l'action de la glycérine sur la potasse s'exerce à une température très basse. Il n'est presque pas nécessaire de chauffer le matras qui renferme le mélange. L'hydrogène qui se dégage en abondance est presque pur.

Le résidu de la réaction est parfaitement blanc. Délayé dans l'eau et soumis à la distillation avec un léger excès d'acide sulfurique, il fournit une liqueur très acide, douée de l'odeur caractéristique de l'acide acétique. Neutralisée par l'ammoniaque, elle donne un précipité blanc très abondant avec le nitrate d'argent. La liqueur filtrée, pour se débarrasser de l'acétate d'argent, étant soumise

à l'ébullition, donne un abondant dépôt d'argent métallique.

Action de la potasse sur l'esprit pyro-acétique. — L'analogie que les recherches de M. Kane établissent entre l'alcool et l'esprit pyro-acétique, au moins sous certains rapports, devait naturellement nous conduire à étudier son action sur les alcalis. Les expériences récentes de M. Persoz sur cet objet, en signalant une manière d'agir particulière à l'esprit pyro-acétique en pareil cas, nous ont engagés à étudier cette réaction avec beaucoup de soin.

Nous avons disposé dans une cornue tubulée, des fragments du mélange de chaux et de potasse hydratée. Par la tubulure, le col effilé d'une autre cornue plus petite, renfermant l'esprit pyro-acétique, pénétrait jusqu'au fond de la couche de potasse : un tube en U refroidi eût permis de recueillir les produits volatils. Quant aux gaz, ils venaient se rendre sur l'eau.

L'expérience ainsi disposée, on chauffa la potasse et l'on fit arriver ensuite l'esprit pyro-acétique en vapeurs avec beaucoup de lenteur, en ayant soin de se régler sur le dégagement de gaz. Après avoir décomposé plus de 60 grammes d'esprit pyro-acétique par ce procédé, on n'a pas trouvé trace de liquide dans le tube en U. La quantité de gaz dégagée était énorme. La potasse qui, au commencement de l'expérience, avait jauni, se trouvait maintenant blanche, avec quelques taches grisâtres de charbon sur les points qui touchaient le fond de la cornue.

Délayée dans l'eau et acidulée par l'acide sulfurique, cette potasse n'a fourni autre chose qu'un dégagement très considérable d'acide carbonique. C'était là non-seulement le produit acide essentiel, mais on peut dire le seul produit acide de la réaction.

Le gaz dégagé consistait en gaz des marais, souillé des quelques centièmes de gaz hydrogène.

Comme l'analyse eudiométrique n'avait pas fourni des résultats parfaitement exacts, quoique l'expérience eût été conduite avec les plus grandes précautions, on a voulu se convaincre par des procédés directs de la nature du gaz. Mêlé de chlore, il n'a rien produit à la lumière diffuse; mais traité par le chlore, comme il a été dit ailleurs pour le gaz des acétates, il s'est converti en chlorure de carbone C^4Ch^8 .

Il demeure donc certain que l'esprit pyro-acétique, ainsi que l'avait vu M. Persoz, se transforme sous l'influence des alcalis hydratés en acide carbonique et en gaz des marais. La formule suivante paraît celle qui représente le mieux toutes les réactions de l'esprit pyroacétique :

C^8H^8, H^4
 H^4O^2 correspondant à l'alcool et à l'acide acétique
 lui-même C^8H^8, H^4 et C^8H^8, O^2
 O^2 O^2 .

Dans ce cas, par l'action de la potasse, C^4O^2 , remplacé par H^4 , produirait le gaz des marais C^8H^8, H^8 .

En traitant l'acétone par le bichromate de potasse, on le convertit en acide acétique, ce qui s'expliquerait en remplaçant H^4 et C^4O^2 par O^4 . Cette action est même remarquable par sa netteté. Il ne se dégage pas trace d'acide formique, mais seulement de l'acide carbonique et beaucoup d'acide acétique.

Si l'esprit pyro-acétique se fût comporté comme un alcool ordinaire, il aurait, en partant du poids atomique adopté par M. Kane $C^{12}H^{12}O^2$, produit avec la potasse un acide représenté par $C^{12}H^8O^4$, lequel aurait eu quelque analogie avec l'acide lactique.

La manière d'agir de la potasse sur ce corps étant tout-

à-fait spéciale, il paraît assez vraisemblable que la constitution de l'esprit pyro-acétique est radicalement distincte de celle des alcools ordinaires. C'est d'ailleurs à une expérience ultérieure à prononcer sur ce point.

Action de la potasse sur l'aldéhyde. — En décomposant l'aldéhydate d'ammoniaque au moyen de l'acide phosphorique, et dirigeant les vapeurs sur le mélange de potasse et de chaux contenu dans un tube et chauffé d'avance, on voit ce mélange brunir tout-à-coup. Il se dégage du gaz hydrogène en abondance, et bientôt la masse se décolore entièrement.

L'action terminée, et la potasse distillée avec un léger excès d'acide sulfurique, on obtient une grande quantité d'acide acétique pur, qui, évidemment est le seul produit de la réaction.

Celle-ci s'effectue donc par la décomposition de deux équivalents d'eau, $C^8H^8O^2$ devenant $C^8H^8O^4$, ou bien, par la décomposition d'un seul équivalent d'eau, $C^8H^8O^2$ perdant H^2 et prenant O pour fournir $C^8H^6O^3$, qui demeure uni à la potasse.

L'aldéhyde se comporte donc précisément comme l'huile d'amandes amères, avec laquelle elle a plus d'un rapport. Au contraire, elle ne reproduit pas la manière d'agir du chloral, car elle aurait dû fournir de l'acide formique et du gaz des marais, ou bien de l'acide carbonique et un mélange de gaz des marais et d'hydrogène.

Cependant il s'est formé de l'acide acétique pur, bien exempt d'acide formique, et il s'est dégagé de l'hydrogène.

Action de la potasse hydratée sur quelques éthers composés. — Cette action n'ayant été étudiée qu'avec la potasse dissoute dans l'eau, ou la potasse dissoute dans l'al-

cool, on a jugé nécessaire de soumettre quelques éthers à l'action de la potasse hydratée, dans les conditions qui viennent d'être énoncées pour les autres corps.

Éther oxalique. — Placé au fond d'un tube, l'éther oxalique disparaît tout-à-coup, quand on y laisse tomber quelques fragments de potasse mêlée de chaux. La masse s'échauffe beaucoup, et par la plus légère action du feu dégage de l'hydrogène en abondance.

Le résidu arrosé d'acide sulfurique fournit par la distillation de l'acide acétique.

D'ailleurs ce résidu ne contient pas d'acide oxalique; celui-ci se trouve entièrement converti en acide carbonique.

Tous ces phénomènes s'expliquent sans difficulté en admettant que l'éther oxalique est décomposé par la potasse hydratée en oxalate de potasse et en alcool qui demeure lui-même uni à la potasse. Ces deux composés réagissent ensuite comme s'ils étaient seuls, donnant l'un du carbonate de potasse, l'autre de l'acétate de potasse et de l'hydrogène.

Éther acétique. — Il est absorbé par la potasse mêlée de chaux, en produisant une vive chaleur. Si on élève la température, il se dégage de l'hydrogène en abondance; et, comme on pouvait s'y attendre, il reste de l'acétate de potasse pour résidu.

Éther benzoïque. — Il est absorbé avec chaleur par la potasse, et l'on peut dire que sa décomposition est instantanée. L'alcali brunit un peu, mais cette teinte disparaît quand on élève la température et qu'il se dégage de l'hydrogène.

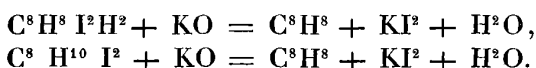
Le résidu consiste en benzoate et acétate de potasse.

Éther iodhydrique. — Placé au fond d'un tube et recou-

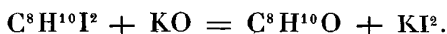
vert de quelques fragments de verre sur lesquels on a disposé le mélange de potasse et de chaux, l'éther iodhydrique a été dirigé en vapeur sur l'alcali chauffé. Il s'est dégagé du gaz oléfiant, entièrement absorbable par le chlore, et il s'est formé de l'iodure de potassium.

Cette action remarquable s'explique également bien dans l'ancienne théorie des éthers et dans la théorie de l'éthyle.

Voici les formules dérivées de ces deux points de vue :



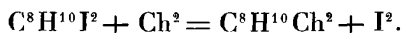
On pourra se demander pourquoi il ne se forme pas de l'éther dans cette circonstance. La théorie de l'éthyle rendrait sa production très vraisemblable d'après la formule



Mais on peut affirmer qu'il ne se produit autre chose que de l'hydrogène bicarboné ordinaire.

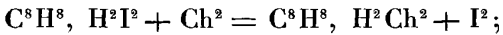
Action du chlore sur l'éther iodhydrique. — C'est ici le cas de mentionner une expérience fort nette, qui devra être prise en considération dans la discussion des diverses théories des éthers. Si l'on dirige un courant de chlore sec à froid dans de l'éther iodhydrique, il se précipite subitement de l'iode qui passe peu à peu à l'état de chlorure d'iode, et il se dégagé de l'éther chlorhydrique facile à recueillir et à reconnaître.

Cette expérience se représente très bien dans la théorie de l'éthyle; car on a



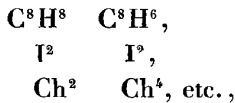
L'éther iodhydrique se comporte précisément comme

l'iodure de potassium, auquel la théorie de l'éthyle le compare. Dans l'ancienne théorie, on aurait



ce qui serait également conforme aux affinités ordinaires.

Mais quand on envisage l'éther iodhydrique comme représenté par C^8H^{10} _{I²}, l'iode remplaçant 2 volumes d'hydrogène du type C^8H^{12} , on ne conçoit plus aussi bien l'action du chlore que l'on vient de rapporter. En admettant C^8H^{12} et C^8H^{10} _{I²}, comme étant du même type, on s'attendait à voir ce dernier céder au chlore de nouveaux équivalents d'hydrogène et produire successivement



ce qui n'a pas eu lieu. La substitution du chlore à l'hydrogène ne s'est effectuée qu'après le déplacement de l'iode par le chlore.

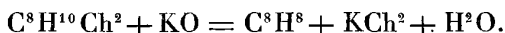
Éther chlorhydrique. — Quand on fait parvenir au fond d'une cornue contenant le mélange de potasse et de chaux et chauffée légèrement, de la vapeur d'éther chlorhydrique, il se dégage du gaz oléfiant pur et de la vapeur d'eau; il se forme du chlorure de potassium.

Cette expérience est si nette, qu'elle offre bien certainement le moyen le plus convenable de se procurer du gaz oléfiant exempt de toutes les impuretés qui l'accompagnent dans la méthode de préparation ordinaire par l'acide sulfurique.

Le gaz oléfiant, ainsi préparé, disparaît entièrement

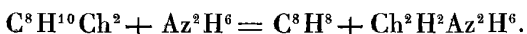
sous l'influence du chlore en donnant naissance à la liqueur des Hollandais,

La réaction se représente donc par



En mettant dans une cloche courbe 1 volume d'éther chlorhydrique et 2 volumes de gaz ammoniac, et chauffant la cloche avec une lampe à alcool, il se dépose bientôt sur les parois de celle-ci une grande quantité de sel ammoniac. L'action terminée, il reste un excès d'ammoniaque et du gaz oléfiant. On n'aperçoit pas le moindre dépôt de charbon. Il est difficile de décomposer tout l'éther; les dernières traces résistent longtemps.

Il est évident que dans ce cas la réaction analogue à la précédente se représente par



M. Boullay père avait mis en contact, depuis longtemps, de l'éther chlorhydrique pur et de l'ammoniaque liquide. Tout l'éther avait disparu. En examinant le vase abandonné à lui-même depuis près de vingt années, nous y avons trouvé une grande quantité de sel ammoniac, et rien qui pût faire supposer qu'il se fût produit quelque sel vinique. La liqueur saturée et soumise à la distillation n'a fourni aucun produit alcoolique.

Il est probable qu'il s'était formé de l'éther sulfurique qui a échappé à notre recherche par sa volatilité. Nous nous attendions à trouver de l'alcool, et nous n'avons pas pris la précaution d'opérer la saturation de l'excès d'ammoniaque en vaisseaux fermés.

Éther sulfurique. — Cet éther pouvait, en agissant sur la potasse, déterminer la formation de l'acide acétique par la décomposition de l'eau, et le dégagement de l'hydro-

gène. Ce moyen de démontrer l'équivalence de l'acide acétique anhydre et de l'éther méritait d'être mis à l'épreuve.

En dirigeant l'éther en vapeur dans un tube contenant de la chaux potassée, nous avons obtenu un gaz facile à reconnaître pour un mélange d'hydrogène et de gaz des marais. La potasse était transformée en carbonate, sans trace de formiate ou d'acétate.

On voit par là que si l'éther se transforme en acide acétique, c'est à une température si voisine de celle qui détruit ce dernier que les deux réactions se confondent.

Nous avons cherché néanmoins à mettre hors de doute les rapports de l'éther avec l'acide acétique et nous y sommes parvenus en distillant de l'acide sulfurique, du chromate de potasse et de l'éther. Il se dégage d'un tel mélange une grande quantité d'un acide facile à recueillir et à reconnaître pour de l'acide acétique.

En effet, après l'avoir rectifié, nous l'avons converti en un sel d'argent auquel nous avons trouvé la composition suivante :

I. 0,500 du sel d'argent ont donné 0,323 argent métallique ;

II. 0,721 du même sel ont donné 0,122 eau et 0,380 acide carbonique.

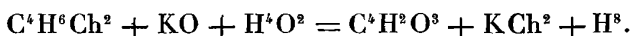
Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

		Calculé
Carbone.	14,58	14,60
Hydrogène.	1,87	1,78
Oxigène.	18,95	19,08
Argent.	64,60	64,54
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

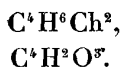
Action de la potasse hydratée sur les éthers du méthylène. — Les mêmes motifs qui nous avaient conduits à étudier l'action de la potasse sur quelques éthers ordinaires, nous ont engagés à tenter des essais analogues sur les éthers de l'esprit de bois.

Éther acéto-méthylque. — Si l'on fait tomber dans de l'acétate de méthylène placé au fond d'un tube, le mélange de potasse et de chaux réduit en poudre, il s'opère une décomposition si brusque que la matière est projetée comme par une explosion. Il reste un mélange d'acétate et de formiate de potasse, et il se dégage de l'hydrogène.

Éther hydro-chloro-méthylque. — La décomposition si facile de l'éther hydro-chlorique en gaz oléfiant et chlorure de potassium avait fait espérer que nous obtiendrions le méthylène au moyen de l'action réciproque de la potasse hydratée et de l'éther hydro-chloro-méthylque. Notre espoir a été déçu. Il se dégage de l'hydrogène et il se produit du formiate de potasse qui, se détruisant bientôt lui-même, laisse du carbonate pour résidu. On peut représenter la réaction principale de la manière suivante :



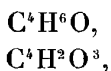
Il n'était pas sans intérêt, du reste, de constater cette équivalence entre les deux corps si éloignés d'ailleurs,



Éther méthylque. — Ce résultat permet de prévoir ce qui arrive quand on soumet à l'action de la potasse hydratée un courant d'éther méthylque bien lavé par de l'eau et par de l'acide sulfurique concentré.

Cet éther disparaît et se trouve remplacé par de l'hydrogène pur. La potasse est convertie en formiate et par con-

séquent en carbonate. Il est clair que les formules équivalentes



expliquent très bien ce résultat, qui n'aurait rien de remarquable, si l'éther ordinaire avait produit de l'acide acétique dans la même occasion.

Action de l'alcool sur la baryte anhydre. — Les expériences qui précèdent ont si complètement éclairci l'action qu'exerce sur l'alcool un alcali hydraté puissant comme la potasse, qu'on serait tenté de croire qu'en faisant agir l'alcool en vapeur sur la baryte hydratée on produirait des phénomènes complètement semblables, et qu'en agissant sur la baryte anhydre on retrouverait des produits analogues à ceux qui précèdent.

L'action néanmoins n'est point aussi simple qu'elle paraît l'être au premier abord.

Quand on fait passer de l'alcool sur de la baryte chauffée on obtient toujours trois gaz différents au moins : le gaz oléfiant, le gaz des marais et l'hydrogène ; il se forme en outre du carbonate et de l'hydrate de baryte.

Pour démontrer la présence du gaz oléfiant dans ce mélange, il suffit de le mettre en contact sur le mercure avec de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen qui absorbe en peu de temps environ les $\frac{4}{10}$ du volume du gaz, surtout à l'aide d'une légère chaleur.

D'un autre côté, quand on ajoute au gaz qui nous occupe son volume de chlore parfaitement pur et qu'on abandonne l'expérience à elle-même dans un lieu sombre, il se produit bientôt de la liqueur des Hollandais très facile à reconnaître et trop abondante pour qu'on puisse s'y tromper. En agitant le résidu avec de la potasse, pour absor-

ber le chlore, on trouve encore qu'il a disparu environ $\frac{4}{10}$ du mélange gazeux sur lequel on opère.

Ainsi le gaz provenant de l'action de l'alcool sur la baryte donne naissance à une liqueur qui offre les caractères de la liqueur des Hollandais, mais l'analyse pouvait seule démontrer le nature exacte de ce produit. Voici les résultats qu'elle a donnés :

0,538 de cette huile ont donné 0^{gr}, 176 eau et 0,449 acide carbonique;

D'où l'on tire

Carbone.....	23,0
Hydrogène.....	3,6
Chlore.....	73,4
	<hr/>
	100,0

Tous les chimistes qui connaissent les expériences de M. Regnault ne seront pas surpris de voir que dans des recherches faites nécessairement sur une petite échelle, le produit qui a été soumis à l'analyse ait absorbé une petite portion de chlore et perdu par conséquent quelques traces d'hydrogène.

Il demeure donc complètement démontré que le gaz obtenu par l'action de l'alcool sur la baryte renferme environ les $\frac{4}{10}$ de son volume de véritable gaz oléfiant, identique par ses propriétés avec le gaz oléfiant ordinaire.

Mais après avoir été dépouillé de ce gaz oléfiant, le mélange qui nous occupe renfermait encore un gaz carburé dans lequel on croyait reconnaître les propriétés du gaz des marais, tel que le fournissent les acétates, mais mélangé, il est vrai, d'une forte proportion de gaz hydrogène libre. C'était là, comme on le sait, un problème délicat de l'analyse des corps gazeux; problème qui a

exercé jusqu'ici, mais en vain, la sagacité d'un grand nombre de chimistes. L'impossibilité où l'on se trouvait de le résoudre a fait regarder dans une foule d'occasions de véritables mélanges d'hydrogène et de gaz carburé comme des gaz définis. Mais puisque l'action du chlore sur le gaz des marais donne naissance à un produit particulier, le chlorure de carbone C^4Ch^8 , la formation de celui-ci peut devenir désormais un moyen certain de découvrir si un mélange gazeux contient ou non du gaz des marais.

Il était facile de vérifier, en effet, si le gaz formé par l'action de l'alcool sur la baryte fournirait ce même chlorure de carbone après avoir été dépouillé de gaz oléfiant, soit par l'acide sulfurique de Nordhausen; soit par le chlore lui-même.

On a donc mêlé d'abord le gaz de l'alcool par la baryte avec 1 volume de chlore égal au sien, et on les a laissé réagir à l'ombre jusqu'à formation complète de la liqueur des Hollandais; le résidu lavé par la potasse a été introduit dans un flacon, qu'on a mis en communication avec un autre d'une capacité triple et rempli de chlore gazeux. Au bout de douze heures, à la lumière diffuse, il s'était formé une quantité très notable d'un liquide huileux, d'un aspect semblable à celui du chlorure de carbone C^4Ch^8 . Comme l'analyse pouvait seule prouver leur identité, on l'a exécutée avec soin, et elle a donné les résultats suivants :

I. 0,651 de cette huile ont donné 0,198 acide carbonique et 0,005 eau ;

II. 0,787 ont donné 0,230 acide carbonique; l'eau a été perdue.

D'où l'on tire

	I.	II.
Carbone	8,4	8,0
Hydrogène	0,08	»
Chlore.....	91,6	»
	<hr/>	<hr/>
	100,0	

On ne peut donc mettre en doute l'existence du gaz des marais parmi les produits de la décomposition de l'alcool par la baryte.

L'analyse eudiométrique fait voir d'ailleurs qu'outre le gaz oléfiant et le gaz des marais, ce mélange contient une assez forte proportion d'hydrogène libre et probablement d'oxide de carbone.

Voici les résultats :

Dans une première série on a fait passer de l'alcool anhydre sur de la baryte anhydre qui était renfermée dans un tube chaud, et l'on a recueilli le gaz qui s'est développé pendant le passage de l'alcool. Les analyses ont donné :

	I.	II.	III.	IV.
Gaz employé.....	31	29	36	29
Oxigène.....	108	92	111	102
Résidu après détonation...	80	65,5	81	75,5
Résidu après potasse.....	45	30	40	42,5
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
Gaz employé.....	100	100	100	100
Carbone	113	122	113	113
Hydrogène	180	182	166	182

Quand l'alcool eut été porté tout entier sur la baryte on continua à chauffer, et l'on obtint de nouveaux gaz qui donnèrent les résultats suivants, à l'analyse eudiométrique :

	V.	VI.
Gaz employé.....	30	28,5
Oxigène.....	98,5	96,5
Résidu après détonation.....	72,5	71,5
<i>Id.</i> après potasse.....	38	38
<hr/>		
Gaz employé.....	100	100
Carbone.....	113	115
Hydrogène.....	173	178

Ces analyses démontrent clairement que le gaz produit dans la première ou dans la seconde circonstance indiquée, n'offre en aucun cas la composition du gaz des marais.

Si l'on admettait que le mélange gazeux dont il s'agit ne renferme autre chose que du gaz oléfiant, du gaz des marais et de l'hydrogène, on pourrait trouver par le calcul la quantité exacte de chacun d'eux. Mais l'absence de l'oxide de carbone dans ces gaz n'est pas assez bien démontrée pour qu'on puisse se fier à un tel résultat.

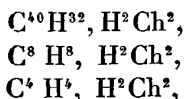
En résumé, on voit qu'en faisant agir l'alcool sur la baryte anhydre, il se produit, à l'aide d'une température élevée, trois réactions parfaitement distinctes: dans l'une l'alcool paraît se convertir en eau qui hydrate la baryte, et en gaz oléfiant qui se dégage; l'autre, qui rentre alors dans le fait que nous a présenté l'action de la potasse, consiste en ce que l'hydrate de baryte produit par l'action précédente réagit sur une autre portion d'alcool donnant ainsi naissance à de l'hydrogène qui se dégage et à de l'acide acétique qui reste; la troisième enfin consiste dans la décomposition de l'acétate de baryte lui-même, et dans le dégagement du gaz des marais, qui en est la conséquence.

Le gaz obtenu au moyen de l'alcool sur la baryte n'est donc pas autre chose qu'un mélange, 1^o de gaz oléfiant

que le chlore transforme en liqueur des Hollandais; 2° de gaz des marais que le chlore transforme en C^4Ch^8 ; 3° de gaz hydrogène; et 4° probablement d'oxide de carbone.

La manière d'agir si différente de quelques composés alcooliques et de quelques composés méthyliques montre à quel point il faut être réservé, quand il s'agit de tirer une conclusion d'un fait isolé, en faveur de l'une quelconque des théories qui sont en circulation aujourd'hui dans le domaine de la chimie organique.

Ainsi par exemple, l'analogie qui existe entre les composés suivants :



devient plus intime que jamais, quand on voit comment la réaction d'une même matière sur ces trois produits se modifie par degrés insensibles. On sait, en effet, que le premier est décomposé par les bases, $C^{40}H^{32}$ étant mis en liberté, et qu'il peut se reproduire directement par l'action de l'acide hydro-chlorique sur ce corps; que le second est encore susceptible d'être décomposé par les bases, C^8H^8 étant mis en liberté, mais qu'il ne peut pas être reproduit directement; que le troisième, enfin, ne saurait être obtenu directement non plus et ne se décompose pas par les bases de manière à fournir C^4H^4 libre.

Le premier fait semble donner gain de cause à la théorie de l'hydrogène carboné; le second ne la dément pas; le troisième, au contraire, vient à l'appui de la théorie de l'éthyle.

En effet, dans la théorie de l'éthyle, il est aisé d'expliquer pourquoi la potasse ne dégage pas le méthylène de son hydro-chlorate, quand on sait que la potasse convertit

C^4H^6O en acide formique. Il est facile de prévoir qu'elle produira le même effet sur $C^4H^6Ch^2$, qu'elle convertira d'abord en C^4H^6O , de même qu'un chlorure quelconque est transformé en son oxide correspondant par l'action d'un alcali, etc.

Dans la théorie de l'hydrogène carboné, on pourrait dire, d'un autre côté, en s'appuyant sur des propriétés un peu différentes :

Que $C^{40}H^{32}$ peut exister libre, mais non à l'état d'hydrate $C^{40}H^{32}, H^2O$ ou $C^{40}H^{32}, H^4O^2$;

Que C^8H^8 peut exister libre, aussi bien qu'à l'état d'hydrate C^8H^8, H^2O ou C^8H^8, H^4O^2 ;

Que C^4H^4 enfin n'existerait pas libre; mais seulement à l'état d'hydrate C^4H^4, H^2O et C^4H^4, H^4O^2 .

Ces circonstances rendraient compte, dans les trois cas, des particularités qu'on vient de faire ressortir, et ramèneraient toutes ces anomalies à dépendre de simples conditions de stabilité.

Il ne s'agit point ici, on le comprend bien, de faire le procès à l'une ou à l'autre de ces deux théories, ou de les étayer sur de nouveaux arguments. On veut seulement montrer combien la même action se modifie, lorsqu'on l'envisage sur trois ou plusieurs corps, fort analogues sans doute, mais entre lesquels il existe néanmoins des différences de l'ordre de celles que l'on remarque entre les métaux les plus voisins.

Ne craignons donc pas d'entrer largement dans cette voie de la chimie comparée, qui seule peut donner de l'intérêt à tous ces faits de détail; qui seule aussi, par le lien qu'elle établit entre eux, peut conduire à des vues vraiment générales, fondées sur les bases solides d'une expérience à la fois étendue et approfondie.

Il est évident par l'enchaînement même des faits que nous venons d'étudier, que la plupart des alcools, que tous les vrais alcools peuvent engendrer un acide qui en est l'équivalent. Ce n'est pas aller trop loin d'ajouter que beaucoup d'acides se lient sans doute à des alcools qui seraient bientôt découverts, si nous savions transformer un acide en son alcool, comme nous savons convertir un alcool en son acide.

Nous n'entendons nullement énumérer ici tous les composés dans lesquels peuvent se transformer un alcool ou un acide donnés, nous avons voulu seulement faire voir la liaison qui existe entre les principaux d'entre eux. Les chimistes, à la simple inspection du tableau, apercevront les particularités qui en découlent, les rapports qu'il établit entre certains composés et des corps simples qui jouent le même rôle dans des réactions qui devront être envisagées d'une manière plus générale; ils noteront les fréquentes isoméries auxquelles il faut s'attendre entre les corps du type alcool et les corps du type aldéhyde, entre les corps du type oléfiant et les corps du type benzine, etc.

Un jeune chimiste plein d'espérance, qu'une mort prématurée vient de ravir aux sciences et à ses amis, M. Delalande, s'était chargé de poursuivre ces recherches sur des corps voisins des alcools ordinaires. Il avait découvert que le camphre donne avec la potasse un nouvel acide très remarquable par simple fixation d'eau, $C^{40}H^{32}O^2$ devenant ainsi $C^{40}H^{36}O^4$. Son travail, qui ouvre une voie nouvelle à ce genre d'études, sera publié dans un prochain Numéro.

	I ^{er} TYPE MÉCANIQUE.		II ^e TYPE MÉCANIQUE.			III ^e TYPE MÉCANIQUE.		
	Type alcool.	Type acétique.	Type éther.	Type aldéhyde.	Type acide.	Type oléfiant.	Type benzine.	Type acétone.
Série carbonique...	$C^4H^4O^2...$	$C^4O^4.....$	$C^4H^2O.....$	$C^4O^2.....$	»	$C^4.....$	»	»
— oxalique.	$C^4H^6O^2...$	$C^4H^2O^4...$	$C^4H^4O.....$	$C^4H^2O^2...$	$C^4O^3.....$	$C^4H^2....$	$H^2.....$	$C^2O.....$
— formique.....	$C^4H^8O^2...$	$C^4H^4O^4...$	$C^4H^6O.....$	$C^4H^4O^2...$	$C^4H^2O^3...$	$C^4H^4....$	$H^4.....$	$C^2OH^2...$
— acétique.....	$C^8H^{12}O^2...$	$C^8H^8O^4...$	$C^8H^{10}O.....$	$C^8H^8O^2...$	$C^8H^6O^3...$	$C^8H^8....$	$C^4H^8....$	$C^6OH^6...$
— butyrique. ...	$C^{16}H^{16}O^2..$	$C^{16}H^{12}O^4..$	$C^{16}H^{14}O...$	$C^{16}H^{12}O^2..$	$C^{16}H^{10}O^3..$	$C^{16}H^{12}..$	$C^{12}H^{12}..$	$C^{14}OH^{10}..$
— lightique.....	$C^{16}H^{20}O^2..$	$C^{16}H^{16}O^4..$	$C^{16}H^{18}O...$	$C^{16}H^{16}O^2..$	$C^{16}H^{14}O^3..$	$C^{16}H^{16}..$	$C^{12}H^{16}..$	$C^{14}OH^{14}..$
— phocénique...	$C^{20}H^{20}O^2..$	$C^{20}H^{16}O^4..$	$C^{20}H^{18}O...$	$C^{20}H^{16}O^2..$	$C^{20}H^{14}O^3..$	$C^{20}H^{16}..$	$C^{16}H^{16}..$	$C^{18}OH^{14}..$
— fusélique.	$C^{20}H^{24}O^2..$	$C^{20}H^{20}O^4..$	$C^{20}H^{22}O...$	$C^{20}H^{20}O^2..$	$C^{20}H^{18}O^3..$	$C^{20}H^{20}..$	$C^{16}H^{20}..$	$C^{18}OH^{18}..$
—	$C^{24}H^{20}O^2..$	$C^{24}H^{16}O^4..$	$C^{24}H^{18}O...$	$C^{24}H^{16}O^2..$	$C^{24}H^{14}O^3..$	$C^{24}H^{16}..$	$C^{20}H^{16}..$	$C^{22}OH^{14}..$
— caproïque.....	$C^{24}H^{24}O^2..$	$C^{24}H^{20}O^4..$	$C^{24}H^{22}O...$	$C^{24}H^{20}O^2..$	$C^{24}H^{18}O^3..$	$C^{24}H^{20}..$	$C^{20}H^{20}..$	$C^{22}OH^{18}..$
— benzoïque....	$C^{28}H^{16}O^2..$	$C^{28}H^{12}O^4..$	$C^{28}H^{14}O...$	$C^{28}H^{12}O^2..$	$C^{28}H^{10}O^3..$	$C^{28}H^{12}..$	$C^{24}H^{12}..$	$C^{26}OH^{10}..$
— cinnamique...	$C^{36}H^{20}O^2..$	$C^{36}H^{16}O^4..$	$C^{36}H^{18}O...$	$C^{36}H^{16}O^2..$	$C^{36}H^{14}O^3..$	$C^{36}H^{16}..$	$C^{32}H^{16}..$	$C^{34}OH^{14}..$
— naphthalique..	$C^{40}H^{20}O^2..$	$C^{40}H^{16}O^4..$	$C^{40}H^{18}O...$	$C^{40}H^{16}O^2..$	$C^{40}H^{14}O^3..$	$C^{40}H^{16}..$	$C^{36}H^{16}..$	$C^{38}OH^{14}..$
— camphorique..	$C^{40}H^{32}O^2..$	$C^{40}H^{28}O^4..$	$C^{40}H^{30}O...$	$C^{40}H^{28}O^2..$	$C^{40}H^{26}O^3..$	$C^{40}H^{28}..$	$C^{36}H^{28}..$	$C^{38}OH^{26}..$
— thérébique....	$C^{40}H^{36}O^2..$	$C^{40}H^{32}O^4..$	$C^{40}H^{34}O...$	$C^{40}H^{32}O^2..$	$C^{40}H^{30}O^3..$	$C^{40}H^{32}..$	$C^{36}H^{32}..$	$C^{38}OH^{30}..$
— pipéritique...	$C^{40}H^{40}O^2..$	$C^{40}H^{36}O^4..$	$C^{40}H^{38}O...$	$C^{40}H^{36}O^2..$	$C^{40}H^{34}O^3..$	$C^{40}H^{36}..$	$C^{36}H^{36}..$	$C^{38}OH^{32}..$
— cétique.....	$C^{64}H^{68}O^2..$	$C^{64}H^{64}O^4..$	$C^{64}H^{66}O...$	$C^{64}H^{64}O^2..$	$C^{64}H^{62}O^3..$	$C^{64}H^{64}..$	$C^{60}H^{64}..$	$C^{62}OH^{62}..$
— cédrique.....	$C^{64}H^{52}O^2..$	$C^{64}H^{48}O^4..$	$C^{64}H^{50}O...$	$C^{64}H^{48}O^2..$	$C^{64}H^{46}O^3..$	$C^{64}H^{48}..$	$C^{60}H^{48}..$	$C^{62}OH^{46}..$

MÉMOIRE SUR LA FÉCULE;

PAR M. V.-A. JACQUELAIN,

Préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

L'enchaînement des faits acquis à la science sur la nature physiologique et chimique de la substance amylacée, assure un secours puissant à ceux qui voudront suivre désormais quelques idées sur cette matière; aussi à ce titre doit-on une reconnaissance profonde aux hommes remarquables dont les efforts multipliés nous ont légué un si grand nombre de documents.

Je m'empresse de le dire, le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie n'est qu'une ébauche par laquelle j'ai essayé de prouver à M. Dumas toute ma reconnaissance, en mettant ses enseignements à profit; que l'on daigne me pardonner de ne l'avoir pas terminé, en raison de l'importance des faits qui s'y rattachent et qui peuvent intéresser déjà par leur énoncé.

Afin d'éviter des redites inutiles, afin de rendre plus faciles les conclusions, j'ordonnerai sous forme de tableaux toutes les expériences qui se rattachent à une même série.

Action de la chaleur sur la fécule hydratée. — M. Payen, dans le résumé de ses Mémoires sur l'amidon (*Annales des Sciences naturelles*, T. X, p. 82), dit avoir observé la désagrégation des fécules, en les chauffant à l'air libre à la dose d'un gramme entre 200° cent. et 220° cent., et même à 160° cent., à la condition cependant, pour ce dernier cas, de porter brusquement à ce degré la fécule à 4 atomes d'eau.

Il a vu qu'on facilite encore ces réactions en opérant

dans des tubes bouchés, sur 10 grammes de matière, et maintenant le tube à 200° de $\frac{1}{2}$ h à 1 heure.

Il était intéressant d'observer ce phénomène pour un plus grand nombre de points; c'est ce que j'ai entrepris de 10 en 10 degrés, depuis 100° jusqu'à 200°.

A cet effet, on a introduit dans des tubes 5 grammes de fécule à 4 atomes d'eau, on les a scellés solidement à la lampe, de manière à laisser le moins d'espace vide possible. Chaque tube fut exposé durant une heure à la température qu'il devait supporter. Pour que la transmission de la chaleur fût moins brusque, on avait suspendu le tube au moyen d'une toile métallique à la demi-profondeur du bain d'huile. Les expériences étant terminées, on a pris ensuite dans chaque tube le même poids de fécule, qu'on a délayée dans la même quantité d'eau. Les liqueurs éclaircies furent essayées par la solution aqueuse d'iode; quant à la fécule, on en fit l'examen au microscope, et voici le résultat de cette double comparaison :

TABLEAU N° 1.

TEMPÉRATURES supportées par la fécule pendant une heure.	INDICATIONS du microscope.	RÉACTION de la solution aqueuse d'iode.
100°.....	Hile faiblement apparent.	L'iode ne produisait rien sur l'eau surnageante.
110°.....	Hile faiblement apparent.	Idem.
120°.....	Hile apparent.	Idem.
130°.....	Hile plus appar. } commencement de déchirures aboutissant au hile.	Teinte violette à peine sensible.
140°.....	Hile très appar.	Teinte bleu foncé.
150°.....	Le hile fait place à de larges déchirures.	Teinte violette foncée.
160°.....	Grains déformés presque entièrement solubles.	Teinte violette très foncée.
170°.....	Matière molle, colorée, complètement soluble, acide au papier de tournesol, saveur excessivement amère et un peu sucrée.	Rien.
180°.....	Matière complètement ramollie, noire, tout-à-fait soluble, acide au tournesol, saveur très amère.	Rien.
190°.....	Complètement charbonnée, explosion du tube en l'ouvrant.	Rien.
200°.....	Explosion du tube dans le bain.	Rien.

Les grains de fécule peuvent donc céder à l'eau froide une matière soluble, dès l'instant que leur surface est sillonnée, par l'effet d'une température à 150° environ, d'ouvertures qui permettent l'introduction du dissolvant et l'épanchement de la matière dissoute.

M. Payen annonce qu'il a obtenu la liquéfaction de la fécule à 200°; on voit que l'altération complète de cette fécule peut se manifester à 20° au-dessous de ce point, différence qui peut tenir au diamètre des tubes.

L'eau dans laquelle on avait délayé la fécule, portée à 140° cent., ayant donné une réaction marquée par l'iode, il était naturel d'étudier l'effet des variations de temps pour cette même température, en faisant intervenir toutefois une certaine quantité d'eau.

Dans ce but, on a scellé trois ballons d'essayeur contenant chacun 10 grammes de fécule imprégnée de 3 grammes d'eau; tous trois ont été maintenus à 140° dans le même bain d'huile.

TABLEAU N° 2.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	PHÉNOMÈNES OBSERVÉS (10 parties amidon + 3 parties d'eau).
$\frac{1}{4}$ d'heure.	à 140°	{ Le produit est solide, légèrement coloré, faiblement soluble à froid. { Produit plus coloré, plus soluble à froid. { La coloration et la solubilité sont encore augmentées.
$\frac{1}{2}$ heure . .	à 140°	
1 heure . .	à 140°	

Ces trois expériences démontrent que le temps est un élément qui influe en cette circonstance; elles m'expliquent aussi la différence qui existe entre mes résultats et ceux de M. Payen, relativement à la température de la liquéfaction de la fécule, car il est fort possible que nous n'ayons pas opéré dans les mêmes conditions de durée.

Une troisième série d'expériences fut entreprise avec 7 grammes d'amidon et 21 grammes d'eau. Les trois ballons scellés furent maintenus pendant le même temps à des températures croissantes.

TABLEAU N° 3.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	PHÉNOMÈNES OBSERVÉS (7 parties d'amidon + 21 parties d'eau).
$\frac{1}{2}$ heure.	à 150°.....	Matière filante et opalescente à chaud ; à froid elle est d'un blanc d'émail. Dépôt floconneux ; la solution renferme du sucre de fécule coloré par de l'acide caramélisé, elle contient aussi de la dextrine et des granules d'amidon. Mêmes produits, si ce n'est une coloration plus grande du dépôt et de la solution.
$\frac{1}{2}$ heure.	à 180°.....	
$\frac{1}{2}$ heure.	à 185°.....	

La résistance de ces produits sous l'influence d'une température de 180° et plus, montre qu'il serait possible, avec une certaine proportion d'eau, d'atténuer les effets de désorganisation si manifestement démontrés par le tableau n° 1 : cette induction se trouve justifiée par ce qui suit.

Deux ballons d'essayer, contenant chacun 5 grammes d'amidon et 60 grammes d'eau, furent scellés et portés durant le même temps à des températures distinctes.

TABLEAU N° 4.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	OBSERVATIONS. (5 parties d'amidon + 60 parties d'eau).
1 heure.	à 135°.....	Au bout de ce temps la matière avait la consistance d'une solution gommeuse très épaisse, il ne s'était séparé aucun flocon. Cette espèce de mucilage se colorait en bleu par l'iode, se troublait par le refroidissement, et donnait par évaporation des plaques d'une matière translucide, incolore, ne se dissolvant bien dans l'eau que vers 100°.
1 heure.	à 150°.....	

Je reviendrai sur la matière soluble à chaud et à froid qui s'est présentée dans ces essais, et je termine par l'exposé d'une autre série d'expériences dont le but était de connaître les transformations que l'on ferait éprouver à un mélange de 1 partie de fécule et 12 d'eau, en prolongeant davantage la durée de l'expérience, et faisant varier également la température. Comme on avait besoin dans ce cas d'opérer sur une plus grande échelle, on s'est arrêté à l'emploi d'une marmite de Papin, afin d'empêcher l'évaporation. Cet appareil plongeait dans un vase de fonte rempli d'huile; un thermomètre à mercure servait à régler la température du bain.

TABLEAU N° 5.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	OBSERVATIONS. (1 partie fécule + 12 parties eau.)
3 heures d'exposition....	à 180°.....	Solution jaune brunâtre, acide au papier tournesol; de saveur amère, non précipitable par l'alcool, non colorable par l'iode; concentrée elle fournit une matière analogue au caramel.
2 heures d'exposition....	à 180°.....	Idem.
1 heure d'exposition....	à 180°.....	Solution légèrement ambrée, à peine acide au papier; de saveur sucrée, faible; précipitable par l'alcool; rougissant à peine par l'iode; concentrée à l'état mielleux, elle fournit une masse composée de cristaux rhomboédriques visibles au microscope et d'une petite quantité de dextrine.
2 heures d'exposition....	à 176°.....	Solution jaune-citron, à peine acide au papier, de saveur sucrée sans amertume; précipitant abondamment par l'alcool, passant au violet par l'iode; concentrée à l'état mielleux, elle a donné un mélange composé de cristaux rhomboédriques et d'une plus grande quantité de dextrine que dans le cas précédent.
2 heures d'exposition....	à 160°.....	Solution très faiblement ambrée, légèrement acide, de saveur fade, non sucrée; précipitant notablement par l'alcool, colorable en violet par l'iode; concentrée à siccité, elle fournit un mélange plus riche en dextrine, plus pauvre en sucre de fécule que dans l'opération précédente.

Deux conséquences découlent de ces résultats : la première, c'est que, pour une température de 180°, plus on

abrégé la durée de l'expérience, plus on augmente la proportion de dextrine; la seconde, c'est qu'un abaissement de 20° de température dans le bain d'huile, joint à une augmentation dans la durée d'exposition, donnent lieu également à la formation d'une très grande quantité de dextrine.

Voulant vérifier si la conversion de cette dextrine en sucre pourrait avoir lieu sous l'influence de la faible proportion d'acide provenant de la matière amylacée décomposée, j'ai fait une expérience qui me semble avoir décidé cette question.

On a préparé un empois avec 1 partie de fécule et 12 d'eau, on y a incorporé 15 grammes de marbre en poudre fine, puis on a conduit l'opération comme d'habitude dans la marmite de Papin.

2 heures d'exposition à 180°	}	Solution brune non acide au papier, de saveur amère, précipitable abondamment par l'alcool, et bleuissant par l'iode. Lorsqu'on l'a concentrée avec soin presque à siccité, elle n'acquiert aucune saveur sucrée. Enfin l'on n'y peut découvrir de cristaux à l'aide du microscope.
------------------------------	---	---

Desirant à la fois prévenir ce commencement d'altération de la fécule, d'où provenait la coloration en brun des liqueurs, et connaître la limite de température à laquelle il faudrait s'arrêter pour convertir la substance amylacée en sucre, on a exécuté les expériences suivantes, dans lesquelles on a fait usage d'une eau très légèrement acide.

TABLEAU N° 6.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	OBSERVATIONS. (1 p. fécula + 12 d'eau + un deux-centième du poids de la fécula en acide oxalique.)
3 heures.	à 150°.....	Solution légèrement ambrée, d'une faible réaction, acide sur le papier bleu, de saveur franchement sucrée, non précipitable par l'alcool, et sans action sur l'iode. Après saturation par la craie de l'acide oxalique qu'elle contenait, puis évaporation, il en est résulté un sirop franchement sucré.
2 heures.	à 150°.....	Liquor faiblement ambrée, et tous les résultats précédents.
2 heures.	à 140°.....	Saccharification aussi complète que les précédentes.
2 heures.	à 130°.....	Mêmes résultats (α).
2 h.)	à 130°.....	Saccharification complète de la fécula. Mais ici, malgré l'emploi d'un peu de craie pour saturer l'acide sulfurique, malgré l'emploi du noir pour décolorer la dissolution, le produit sucré qu'on a retiré par l'évaporation au bain-marie s'est fortement recoloré.
1 h.) (1)	à 130°.....	1 partie de fécula et 3 parties d'eau. Mêmes résultats.
2 h.)	à 130°.....	1 partie de fécula et 2 parties d'eau. Idem.
2 heures.	à 130°.....	1 partie de fécula + un deux-centième acide oxalique et 3 parties d'eau. Saccharification imparfaite au bout de la première heure, mais complète au bout de deux heures et surtout presque incolore.
2 heures.	à 130°.....	1 partie de fécula + trois millièmes d'acide oxalique et 3 parties d'eau, n'ont pu effectuer de saccharification manifeste.
2 heures.	à 130°.....	1 part. de fécula + un deux-centième acide oxalique et une part. d'eau. Mêmes résultats que pour l'expérience (α).

(1) On a remplacé l'acide oxalique par un deux-centième d'acide sulfurique.

Il est donc bien démontré,

1°. Que la quantité d'acide sulfurique ou oxalique doit aller jusqu'à $\frac{5}{1000}$;

2°. Que l'acide oxalique est préférable à cause de la facilité avec laquelle la craie peut éliminer cet acide ;

3°. Que la température absolument nécessaire à l'accomplissement de ce phénomène en vase clos, pour une marmite de Papin de 535^{cc} de capacité, est 130°, et la durée de l'expérience de deux heures au plus.

Granules de fécula.—Dans les numéros d'expériences 1 et 2, quatrième tableau, il a été question d'une substance en plaques, absolument semblable, pour le coup d'œil, à la dextrine, mais qui s'en distinguait par sa solubilité dans

l'eau vers 80° seulement, et par sa coloration en bleu avec l'iode. La solution de dextrine prend, au contraire, une teinte pourpre de Cassius par ce réactif, et même ne se colore pas du tout lorsqu'on a poussé le plus loin possible l'espèce de désorganisation de la substance amylacée.

Il s'agissait de fixer la température qui se prêterait le mieux à la transformation de la féculé en cette substance si voisine de la dextrine qui constitue ce que je nomme *granules d'amidon ou de féculé*, sauf à débarrasser ensuite ceux-ci par un lavage à froid de la dextrine dont on ne peut guère éviter la formation, à cause des difficultés qu'on éprouve à maintenir toute la masse d'une matière organique peu conductrice à une même température.

TABLEAU N° 7.

DURÉES des expériences.	TEMPÉRATURES.	OBSERVATIONS. (1 partie de féculé + 5, 12, 20 parties d'eau.)
2 heures.	à 130°.....	1 partie de féculé et 5 d'eau n'ont jamais donné qu'une masse fluide opalescente à chaud et de la consistance de l'empois après refroidissement.
	à 135°.....	
	à 140°.....	
2 heures.	à 145°.....	La matière fluide à chaud avec dépôt floconneux, se prend après le refroidissement en un magma blanc de lait, ayant presque la consistance de l'empois et pouvant se diviser par l'agitation avec de l'eau froide, de manière à être recueillie sur un filtre. Cette matière concentrée sous la forme de plaques redevient soluble à 70° dans l'eau pure.
	à 148°.....	
2 heures.	à 150°.....	Une solution incolore neutre au papier, de saveur fade, déposant par le refroidissement une masse considérable de matière pulvérulente, blanche opaque, entièrement composée de granules, qui, vus au microscope, paraissent parfaitement ronds, et n'offrent point la moindre apparence de ponctuation lumineuse ou obscure. Concentrée à siccité, cette masse opaque se dessèche sous forme de plaques translucides presque insolubles à froid, solubles à 70° en grande proportion et au-dessus.
2 heures.	à 150°.....	(1 partie féculé + 12 d'eau.) Reproduction de tous les phénomènes précédents; après le refroidissement dépôt moins abondant de granules, toujours solubles à 70° quand ce produit a été concentré en plaques minces.
2 heures.	à 150°.....	Réactions conformes à celle qui précède, mais présence d'une petite quantité de sucre dans le produit desséché en plaques.
6 heures d'exposition....	à 120°.....	(1 partie féculé + 20 d'eau) n'ont toujours donné qu'une masse opalescente de fluidité gommeuse à chaud; acquérant plus de consistance à froid et se colorant en bleu par l'iode, quel que soit l'excès de ce réactif.
	à 130°.....	
	à 140°.....	

Ces expériences établissent jusqu'à l'évidence que les proportions de 1 partie d'amidon et 5 d'eau, aidées d'une température de 150° maintenue pendant deux heures, sont les plus favorables pour isoler les granules d'amidon de la partie floconneuse que l'on voit constamment se déposer toutes les fois que le mélange a éprouvé la fluidification.

Elles prouvent aussi que les températures de 145° à 150° sont indispensables même au mélange de 1 partie d'amidon et 20 parties d'eau.

Il y a donc pour les limites d'observation que je viens de citer une époque invariable à laquelle la température, la tension de la vapeur d'eau et l'action dissolvante de ce liquide peuvent vaincre le mode d'agrégation des granules constituant les couches concentriques des grains de fécule.

Voici les caractères physiques et chimiques des granules d'amidon :

Vus au microscope avec un pouvoir de 200 diamètres, ils se présentent sous la forme de corps parfaitement circulaires ou même sphériques, transparents, de la dimension de $\frac{2}{1000}$ de millimètre. Desséchés, ils ont la blancheur de l'amidon, sans en partager l'éclat. Ils sont plus denses que l'eau, et se déposent au sein de ce liquide presque aussi promptement que la fécule.

A peine solubles dans l'eau à 0°, peu solubles à 12°, ils peuvent, au contraire, se dissoudre en grande proportion vers 70°, et en plus grande quantité à la température de l'ébullition.

L'alcool anhydre précipite complètement une solution de granules; la teinture aqueuse d'iode ne fait que la bleuir, pourvu que les granules soient bien exempts de dextrine, colorable en pourpre.

Une solution de ces granules préparée à 70°, brusquement refroidie à —10°, puis abandonnée jusqu'à liquéfaction de la glace, nous offre alors ces granules sous la forme de corps filamenteux, très déliés, très courts, d'un reflet soyeux qui les ferait confondre avec un précipité chatoyant de sulfate ou d'oxalate de chaux.

Cependant cet aspect de cristallisation, comme on peut le prévoir, est une illusion qui ne se soutient plus à l'approche du microscope; car on découvre alors de petits filaments sans forme géométrique plus ou moins sinueux, à la manière d'un brin de laine.

On me pardonnera d'émettre une hypothèse touchant cette configuration nouvelle de l'amidon; je l'appuie sur la conviction que m'ont donnée mes observations microscopiques, et elle pourra épargner quelques illusions dans des circonstances analogues. J'admettrai donc que ces corps déliés proviennent de la contiguité d'un certain nombre de granules emprisonnés dans les interstices des lames de glace; de telle sorte qu'au moment de la congélation de l'eau, la force expansive exercée sur les parois du vase et sur toutes les parties de la masse congelée interviendrait pour souder ces corpuscules, et donner ainsi naissance à des filaments d'amidon. Au milieu de ces fibres artificielles, on retrouve aussi beaucoup de granules avec toute la pureté de leur forme arrondie.

Quand on abandonne en couche très mince sous le microscope une solution concentrée de ces granules, on les voit s'agiter tant que l'évaporation de l'eau se continue, puis quand arrive la dessiccation de la matière, ils disparaissent en se soudant, et donnent lieu à une plaque transparente, au milieu de laquelle il n'est plus possible de rien apercevoir, même avec un pouvoir de 800 diamètres.

Une solution de ces granules, intacts ou accolés par congélation, après avoir été soumise une demi-heure à 160° dans la marmite de Papin, s'est transformée en un liquide incolore transparent, sans production de la plus légère trace de matière floconneuse (1), et à la suite d'une concentration à siccité, il m'est resté un produit solide en plaques diaphanes complètement soluble dans l'eau froide, et prenant la teinte pourpre de Cassius avec la solution d'iode.

Enfin, de la potasse ou de l'acide sulfurique en dissolution versés sur une goutte d'eau, dans laquelle on a déposé des granules, font instantanément disparaître ces derniers.

Avant de passer à l'analyse élémentaire des granules d'amidon et de la fécule, je dois dire en peu de mots quels procédés j'ai suivis pour amener ces deux matières dans un état convenable de pureté.

1°. La production des granules s'est faite comme l'indique d'abord la troisième expérience du tableau n° 7, après quoi la masse provenant de leur dissolution filtrée, puis refroidie, a été agitée avec de l'eau distillée, lavée enfin par décantation jusqu'à ce que l'eau surnageant ces granules, se colore en bleu pur par un excès d'iode. Alors, portant ce dépôt dans le vide sec, on l'en a retiré pour en sécher une quantité convenable dans un bain d'huile de 130° à 135° au moment de l'analyse.

Je dois à M. Biot d'avoir pu faire l'analyse d'une ma-

(1) Mais comme l'analyse des granules et leur coloration en bleu par l'iode démontrent qu'ils sont organisés et pourvus de matière azotée tout comme la fécule elle-même, il faut conclure de la transparence du liquide que cette matière azotée existe en dissolution, par conséquent avec la dextrine et probablement avec le sucre de fécule.

tière amylacée tout-à-fait semblable à la précédente. Ce produit s'était séparé au sein d'une dissolution de dextrine long-temps abandonnée à elle-même, et contenant encore l'acide sulfurique qui avait servi à la conversion de la fécule en dextrine. L'interprétation de ce fait est aisée. Il suffit de savoir qu'indépendamment des granules colorables en bleu par l'iode, il existe deux autres états du principe amylacé, la dextrine colorable en pourpre et la dextrine non colorable par ce même agent. Or, comme en chimie organique les réactions transitoires ne se passent jamais d'une manière tranchée pour toute la masse sur laquelle on opère, lorsqu'elle est considérable, on doit nécessairement s'attendre à voir une solution de dextrine parfaitement limpide à chaud abandonner, par le refroidissement ou par l'évaporation, des granules qui auraient échappé à la réaction qui devait les rendre solubles, surtout quand la réaction entre la fécule et l'acide sulfurique n'a pas été suffisamment prolongée.

2°. Quant à la purification de la fécule, voici le procédé que j'ai cru devoir adopter de préférence au procédé suivi et conseillé par M. Payen. J'exposerai ensuite les motifs qui m'ont fait abandonner sa manière d'opérer.

On a pris de la fécule de pomme de terre du commerce, on l'a passée à un tamis de soie qui peut retenir les débris de cellules nécessairement entraînés pendant l'extraction de la fécule. On l'a délayée six fois dans l'eau distillée chauffée à 30°, avec la précaution de laisser déposer les matières les plus lourdes et le sable qu'on y rencontre toujours, puis on a décanté rapidement. Après deux lavages semblables, on en exécuta d'autres en sens inverse, c'est-à-dire qu'au lieu de rejeter les parties déposées les premières on les a conservées; de cette ma-

nière les corps étrangers les plus ténus et les plus légers se trouvaient éliminés.

On sait que dans toute analyse organique la différence entre le poids de la matière employée et celui du carbone réuni à l'hydrogène représente précisément l'oxygène contenu dans la substance, lorsqu'elle ne renferme toutefois ni azote ni matière saline; il importait donc de fixer mes convictions à ce sujet.

On a incinéré, à cet effet, 1 gramme de granules desséchés à 130°, et l'on a trouvé 0^{gr},003 de cendres, c'est-à-dire 0,30 pour 100.

On a également incinéré 10^{gr},1 de fécule épurée; d'où l'on a retiré, après dessiccation à 130°, 0^{gr},035 de cendres équivalant, en centièmes, à 0,34 pour 100.

Voyons maintenant ce qu'apprend l'analyse qualitative de ce résidu salin. Dissous à la faveur de l'acide nitrique, et précipité ensuite par l'ammoniaque, il a fourni un dépôt floconneux blanc; ce n'était que du phosphate de chaux. Par la calcination avec le potassium, j'ai constaté d'une manière irrécusable la présence de l'hydrogène phosphoré, qui, après la combustion, donne un acide puissamment actif sur la teinture de tournesol. L'odeur qui est propre à ce gaz ne m'a pas échappé, non plus que sa manière d'agir sur le nitrate d'argent.

Quant à la base, on a vérifié quelle était sa nature, en calcinant un peu de ce phosphate avec du carbonate de soude pur, reprenant la matière par l'eau et dissolvant le résidu dans l'acide nitrique, sursaturant par l'ammoniaque, et précipitant par l'oxalate de la même base. Le précipité lavé, puis calciné, m'a laissé en définitive un oxide terreux, caustique et rougissant le papier de curcuma humecté.

Enfin la solution qu'on avait isolée du dépôt floconneux de phosphate de chaux, étant également traitée par l'oxalate d'ammoniaque, donna lieu aux réactions déjà mentionnées pour la chaux du phosphate.

Il est bien entendu que pour me livrer à ces essais analytiques, j'ai recommencé l'incinération sur une plus forte proportion de matières.

On a procédé ensuite à la détermination de l'azote, soit des granules, soit de l'amidon. Le tube d'analyse chargé à la manière accoutumée contenait, vers la partie effilée, du bicarbonate de soude de Vichy tout-à-fait pur, et en quantité suffisante pour chasser l'air de l'intérieur de l'appareil, soit avant, soit après la combustion.

Or, 1^{er},364 granules séchés à 130°, donnerait, tout corrigé. . . . 3^c.,34 d'azote.

Ce qui représente en poids p. % . . . 0 ,31
0^{er},72 de fécule dans les mêmes
circonstances donnent. 1^c.,44 d'azote.

Ce qui vaut en poids p. % 0 ,24

J'avoue que devant une aussi faible proportion d'azote, des doutes nombreux se sont emparés de mon esprit; j'ai dû les dissiper, et dans ce but, je fis une expérience bien simple ayant pour objet d'établir le degré de précision et de confiance que l'on doit attendre du procédé que je venais de suivre pour le dosage de l'azote. Disposant donc l'expérience comme il vient d'être dit, mais sans y introduire de matière organique, je conduisis l'opération avec la même précaution, celle surtout de placer la cloche à potasse dissoute lorsque l'acide carbonique est absorbé sans résidu. L'expérience étant terminée, il ne m'est resté qu'une bulle de gaz de 3 millimètres de diamètre.

Cependant, comme les proportions d'azote recueilli sont très faibles, je ne les ferai pas entrer en ligne de compte.

J'arrive enfin à la composition élémentaire de l'amidon et des granules. Voici ce que j'ai trouvé :

		Acide carbonique.	Eau.
Ex. I. Granules.....	0,345	0,559	0,207
Ex. II. Granules.....	0,355	0,576	0,212
Ex. III. Fécule.....	0,476	0,771	0,273
Ex. IV. Granules donnés par M. Biot....	0,433	0,700	0,249

Convertissant en centièmes il vient, si l'on tient compte des cendres seulement,

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	44,78	44,85	44,77	44,70
Hydrogène.....	6,34	6,65	6,37	6,38
Oxigène.....	48,58	48,20	48,56	48,62
Cendres.....	0,30	0,30	0,30	0,30
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Prenant la moyenne de ces expériences, on a

	Rapport des éléments.		Expérience.	Calcul.	
C.....	44,77	1,1716	12	44,90	44,91
H.....	6,43	1,0304	10	6,34	6,11
O.....	48,49	0,4849	5	48,76	48,98
	<u>99,69</u>			<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

A la seule inspection de ce tableau, on découvre suffisamment l'identité entre les parties granulaires de la féculé et la féculé elle-même.

J'ajouterai maintenant comme confirmation non moins importante de ce qui précède, que M. Biot a eu l'extrême bonté de constater avec moi que le sens de rotation vers la droite est le même, soit dans une solution de granules purs faite à 70°, soit dans une solution provenant de la féculé chauffée en présence de l'eau à 150°, soit enfin dans la li-

queur limpide surnageant le dépôt de granules qui s'était fait dans la précédente solution, un jour après son refroidissement.

Jusqu'ici nous sommes donc arrivés, en général, sauf la découverte des granules, à la vérification des conséquences auxquelles M. Payen avait été conduit par ses analyses nombreuses de l'amidon pris dans ses divers états d'agrégation, et à des sources différentes.

Mais de ce que l'analyse élémentaire est impuissante à nous dévoiler une différence entre les granules et la fécule, on ne peut assurément en conclure leur identité. Il n'est plus permis aujourd'hui de se prononcer avec cette exclusion, quand on voit d'une part avec Leeuwenhoeck, MM. Raspail, Biot et Persoz, Guérin-Varry admettre l'existence d'un principe enveloppant distinct de la partie intérieure du grain de fécule, et de l'autre MM. Beudant, Caventou, Guibourt et Payen soutenir que toute la substance de l'amidon ne forme qu'un seul et même principe immédiat. Tout ce que l'on sait de positif, c'est que les corps organisés sont des produits très complexes; encore les analyses nous manquent-elles pour décider si la présence de certains principes, en petite ou en grande quantité, doit être considérée comme un accident ou comme une nécessité de constitution.

Évidemment cette question de savoir si le grain de fécule possède la même composition dans toutes ses parties, n'aurait pas été le point de mire des plus habiles expérimentateurs, si les difficultés dont le sujet s'entourait n'eussent pas été sérieuses et son importance physiologique bien reconnue. Laissant donc à des hommes compétents le soin de clore ce débat, je me contenterai d'exposer ici les faits qu'il m'a été donné d'observer.

Membranes albuminiformes de la fécule. — Pour reconnaître la nature chimique et les caractères microscopiques des débris floconneux de la fécule, je me suis livré aux expériences suivantes.

Une certaine quantité de fécule ayant été fluidifiée au moyen de l'acide nitrique très dilué, porté deux heures à 100° par un courant de vapeur d'eau, il en est résulté un dépôt floconneux blanc qu'on a d'abord séparé du liquide sucré environnant, puis lavé avec l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que les eaux de filtration s'évaporassent sans résidu.

Étudiés au microscope, ces débris semblent se composer en totalité de membranes légèrement jaunâtres, plissées, ondulées, agglomérées en grand nombre. Tantôt ces flocons se présentent avec la configuration d'une enveloppe vidée; d'autres fois on retrouve encore dans leur intérieur des adhérences de quelques granules qui ont échappé à l'action du dissolvant.

Outre ces membranes tout-à-fait exemptes d'organisation, au moins pour un pouvoir de 300 et de 500, on rencontre çà et là quelques débris de fibres végétales et plus rarement encore des morceaux de quartz, quand la fécule n'a pas été suffisamment lavée.

Touchés avec une seule goutte de teinture aqueuse d'iode, ces débris floconneux prennent la teinte jaune de ce réactif, et ne se colorent en bleu que dans les parties où subsistent encore quelques granules, pourvu toutefois qu'on humecte d'avance ces surfaces d'un peu d'acide sulfurique.

Deux à trois gouttes de cet acide, ajoutées à ces masses de flocons baignés d'une à deux gouttes d'eau, opèrent leur désagrégation, leur donnent plus de transparence et

font apparaître en même temps une foule de cristaux aiguillés, groupés symétriquement autour d'un point central.

Les acides chlorhydrique, phosphorique produisent les mêmes effets, excepté la mise à nu de ces cristallisations.

La potasse enfin ne fait que déridier ces flocons et les rendre plus transparents.

Tenté de comparer cette substance à de l'albumine, on a battu un blanc d'œuf dans l'eau distillée, on a fait deux parts : l'une a été coagulée par la chaleur, puis mélangée à de l'acide phosphorique. Ces deux liqueurs d'essai étudiées au microscope, m'ont offert en suspension des membranes assez conformes aux précédentes ; de plus elles ont donné lieu aux mêmes phénomènes par les acides et la potasse ; les cristallisations n'apparurent point, mais la coloration en jaune par l'iode était la même que celle des flocons tout-à-fait privés d'amidon.

J'ai voulu m'assurer de la constance de tous ces faits, et je suis toujours parvenu à les reproduire soit avec des flocons provenant de la saccharification de la fécule par $\frac{1}{2000}$ d'acide oxalique, soit avec ceux qui se déposent d'une solution de granules préparée à la marmite de Papin, sans le secours d'un acide.

Attendu la nature très compliquée de ces flocons, l'on conçoit que je ne me suis pas arrêté à leur analyse. Mais il m'était possible, avec un peu de soin et de temps, de connaître la quantité que j'en retirerai d'un poids connu d'amidon.

Dans ce but j'ai fait réagir sur 164 grammes de fécule séchée à 130°, l'acide sulfurique étendu et la vapeur d'eau, comme cela se pratique pour la préparation du sucre de fécule. Les flocons recueillis et lavés avec la plus grande précaution, furent ensuite délayés dans l'eau dis-

tillée, puis portés dans un flacon qui pouvait entrer dans la marmite de Papin et s'y échauffer par l'intermédiaire d'une couche d'eau; après une heure d'une température soutenue à 140° , on a laissé déposer, on a décanté le liquide surnageant bien éclairci, et le remplaçant par de nouvelle eau, on a recommencé encore à chauffer pendant une heure à 150° . Ce n'est qu'après m'être assuré que la solution et les flocons eux-mêmes suffisamment lavés n'avaient aucune action sur l'iode, que je les ai mis dessécher dans le vide.

A l'état sec, ce résidu est d'un gris cendré, pulvérulent; sous cette forme, néanmoins, j'ai pu reproduire toutes les expériences dont j'ai fait mention plus haut pour les parties floconneuses. Son poids était de $0^{\text{sr}},06$, ce qui fait pour $\%$ $0,036$: Dans ces débris humectés d'eau, les groupes de cristaux ne se montrèrent plus à l'aide de l'acide sulfurique, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque l'eau distillée pure à 140° ou 150° jouit d'une propriété dissolvante plus grande, à l'égard des sels, lorsqu'elle n'est point saturée de granules, de dextrine ou de sucre.

Je ne prétends pas avancer qu'à l'égard de cette matière floconneuse, l'action de l'eau soit nulle pour des températures inférieures à 160° : non assurément; et je me suis convaincu qu'en vase clos, l'eau, en deux heures d'une température de 160° , réduit ces flocons grisâtres à un résidu composé en totalité d'une multitude de fibres végétales très courtes; c'est du moins ce que m'a laissé voir le microscope.

Cette suite de minutieuses recherches présente au fond une grande connexion avec les observations de M. Raspail, lesquelles sont mentionnées dans son ouvrage, édition de 1833, aux paragraphes 27, 20, 15 mais sur quelques

autres points les expériences que je viens de citer m'obligent à différer d'opinion.

Ainsi, 1^o puisque j'ai arrêté sur les détritits floconneux l'action de l'eau quand la liqueur surnageante cessait de se colorer par l'iode, il est très probable que les téguments dont parle M. Raspail, paragraphe 29, ne se confondaient pour l'aspect avec la gomme, que parce qu'ils contenaient encore des granules ou de la fécule fortement agrégée.

2^o. Je ne puis admettre non plus que la substance de ces téguments ne diffère pas sensiblement de la partie soluble dans la fécule, car des traces de mon résidu chauffées avec un très petit fragment de potasse dégagent de l'ammoniaque en quantité notable, tandis qu'il faudrait plus de cent fois le même poids en granules pour obtenir le même effet.

Sur les modifications de la fécule. — C'est ici, je crois, le lieu d'aborder quelques réflexions sur la cause des colorations diverses produites par l'iode sur la fécule, aux différentes époques de son passage à l'état de dextrine.

1^o. Lorsque, après une trituration prolongée de la fécule mêlée de sable pur, dans un mortier d'agate, on arrose d'eau le mélange, on voit aussitôt la masse pulvérulente se gonfler, acquérir la consistance et l'aspect visqueux d'un mucilage de gomme adragante; en continuant d'agiter, on peut y incorporer une certaine quantité d'eau, sans augmenter sensiblement la fluidité du mélange : à cette époque si l'on délaie le tout dans un demi-litre d'eau distillée *froide* ou *bouillante* et que l'on jette sur un triple filtre déjà mouillé, on obtient un liquide limpide, incolore, sans la plus légère trace en suspension de grains de fécule gonflés ou brisés; j'ai vérifié le fait avec soin au microscope.

Ce liquide peut donner par congélation des fibres amy-lacées, qui, à la température ordinaire, ne se dissolvent pas après liquéfaction de la glace; il se colore en bleu par la dissolution aqueuse d'iode.

La proportion de matière dissoute dans cette expérience ne s'élève pas à plus de un millième du poids de l'eau. Le résidu d'une évaporation faite à 100° se redissout à peine dans l'eau froide, et se présente en écailles ou plaques demi transparentes et incolores, si la dessiccation a été rapide.

2°. Les granules obtenus à 150°, tableau n° 7, et purifiés par le procédé mentionné plus haut, se dissolvent en quantités très notables à 70° ou à 100° dans l'eau pure; leur solution limpide incolore fournit aussi des fibres amy-lacées par congélation et se colore en bleu pur avec l'iode; quant au résidu d'évaporation faite à 100°, comme le précédent, il se redissout à peine dans l'eau froide.

3°. Les granules purs portés avec le quintuple d'eau, dans la marmite de Papin, durant une heure à trois quarts d'heure vers 160°, donnent un liquide qu'il faut mélanger d'alcool pour en précipiter la dextrine. Dans cet état, elle a besoin d'être plusieurs fois redissoute et précipitée de nouveau, si on veut l'avoir exempte de matière sucrée. Après quoi on la dessèche dans le vide; la dextrine est alors incolore, transparente et promptement dissoute par l'eau froide. Ce liquide, par congélation, dépose une poudre qui disparaît après liquéfaction de la glace. L'iode le colore toujours en pourpre de Cassius, et le résidu de l'évaporation faite à 100° conserve néanmoins sa solubilité primitive.

4°. En prolongeant d'une heure l'expérience qui précède, c'est-à-dire, jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus par l'iode; en exécutant comme on vient de le dire des pré-

cipitations par l'alcool et des dissolutions nouvelles, on se procure encore une dextrine pure, incolore, transparente, très soluble à froid, mais nullement colorable par l'iode. Le mélange réfrigérant, à -10° agissant sur une dissolution de cette matière, occasionne la formation d'un dépôt pulvérulent en tout semblable au précédent, c'est-à-dire qu'il ne persiste pas après la fusion de la glace. Enfin, cette même liqueur concentrée à siccité ne donne rien autre chose que la dextrine pure douée d'une parfaite solubilité.

La dextrine colorable en pourpre et celle qui ne se colore pas avec l'iode, peuvent encore être obtenues en faisant usage d'acide oxalique à la dose de $\frac{1}{200}$ du poids de la fécule. Sauf la neutralisation par la craie, tous les détails de purification sont les mêmes.

J'ai appris à la suite d'un grand nombre d'expériences que les conditions de temps et de température étaient les suivantes, lorsqu'il s'agit de se procurer ces différents produits avec ou sans l'intervention d'acide oxalique.

Je résume ici toutes ces données :

Sans acide.	{	5 p. eau + 1 fécule.....	2 ^h 0	à 150° = granules.
		5 p. eau + 1 granules.....	0 45 ^m	à 160° = dext. col. en pourpre.
		5 p. eau + 1 granules.....	1 ^h 45 ^m	à 160° = dext. non colorable.
Avec un acide.	{	1 p. eau + 1 fécule + $\frac{1}{200}$ acide oxal.	0 20 ^m	à 130° = dext. col. en pourpre.
		1 p. eau + 1 fécule + $\frac{1}{200}$ acide oxal.	1 ^h 0	à 130° = dext. non colorable.
		1 p. eau + 1 fécule + $\frac{1}{200}$ acide oxal.	2 ^h 0	à 130° = sucre de fécule incol

Voilà donc, pour la matière amylacée, quatre états bien distincts :

- Fécule... 1°. Solubilité excessivement faible à 100°, coloration en bleu par l'iode.
 Granules. 2°. Solubilité très notable..... à 100°, coloration en bleu par l'iode.
 Dextrine. 3°. Solubilité grande. à froid, coloration en pourpre par l'iode
 Dextrine. 4°. Solubilité grande. à froid, aucune coloration par l'iode.

Je ne puis me dispenser maintenant de mentionner deux expériences fort remarquables. La première c'est qu'avec des quantités égales de matière dissoute correspondante aux numéros ci-contre 1, 2, 3, la proportion d'iode dissimulée avant d'obtenir une coloration, marche dans le sens de la plus grande solubilité du principe amylicé dissous.

Ainsi, pour fixer les idées, je dirai que trois dissolutions faites avec le même volume d'eau et 0^s,5 des matières amylicées ci-dessus indiquées, ont exigé pour le n^o 1 au plus 10 gouttes de solution aqueuse d'iode; pour le n^o 2 environ 50 gouttes; et pour le n^o 3 au moins 110 gouttes avant d'acquérir une coloration qui était la teinte bleu naissant pour les n^{os} 1 et 2 et la teinte pourpre naissant pour le n^o 3.

La seconde épreuve fut tentée avec les produits indiqués sous les numéros d'ordre 2, 3, 4. On a donc pris 0^s,5 de chacun d'eux, on les a dissous dans 10^{centil.} d'eau distillée et l'on y a versé goutte à goutte au moyen d'une burette une suffisante quantité d'alcool à 40° afin d'occasionner dans chaque liquide le même degré d'opalescence. Or ces quantités sont exprimées par les nombres suivants : 9 divisions pour le n^o 2; 16 pour le n^o 3, et 54 pour le n^o 4. Quant aux particules flottantes elles nous ont paru de même dimension au microscope.

D'après les expériences comparatives que je viens de citer, je ne crois pas qu'on puisse rattacher ces particularités de solubilité, de coloration, à l'état de division de la matière dissoute.

Je suis très éloigné de penser qu'ici, la solubilité dans l'eau, la coloration par l'iode, soient des propriétés suffisantes pour caractériser l'individualité chimique et pour nous autoriser à rattacher ces faits aux phénomènes d'iso-

mérie, en admettant la fécule, les granules et les deux variétés de dextrine, comme quatre espèces chimiques distinctes.

Je ne comprendrais pas mieux qu'on fit ici une application du polymorphisme pour lever les difficultés, car les démonstrations matérielles nous échapperaient si l'on voulait asseoir une opinion sur la forme de la particule organisée, ou sur ses modifications.

L'interprétation la plus en harmonie avec les faits me paraît devoir être la suivante :

On sait que les vapeurs d'iode mélangées à beaucoup d'air nous paraissent violettes, tandis qu'elles se montrent d'un violet plus ou moins noir lorsqu'elles sont très intenses : ne se pourrait-il pas que l'état d'organisation plus dense et par conséquent plus contractile de la fécule et des granules que celui de la dextrine, déterminât une condensation, une fixation d'iode plus grande, ce qui nous ferait apparaître la substance colorée en bleu ou en pourpre selon que le milieu de l'élément organique coloré par l'iode serait lui-même plus ou moins dense, moins ou plus perméable à la lumière. Je reviendrai sur cette question plus loin.

Quoi qu'il en soit, les dissolutions aqueuses faites avec les granules ou la fécule, abandonnées longtemps à elles-mêmes dans des tubes scellés, finissent par laisser déposer une quantité notable de matière pulvérulente blanche, qui n'est pas sous la forme de granules, mais qui se montre comme une agglomération de ces petits corps. C'est là, en un mot, de la substance amilacée reconstituée, sauf la forme, mais possédant jusqu'à un certain point la cohésion caractéristique des grains de fécule. En effet, il m'a fallu l'intervention d'une température de 150° en vase clos,

pour la redissoudre dans le liquide dont elle s'était séparée, quand surtout elle a subi à l'air libre une dessiccation spontanée.

MM. Biot et Persoz avaient dans leur mémoire du 14 février 1833, déjà fait mention de cette précipitation de matière blanche. L'emploi d'une température de 150° pour la rendre soluble, n'a donc plus rien de surprenant puisque la fécule elle-même exige le concours des mêmes circonstances pour se subdiviser en granules; puisque la solution de granules concentrée dans le vide fournit des plaques translucides qui ne se redissolvent plus qu'à 70°, puisque enfin M. Guérin a constaté aussi qu'une solution d'amidon faite par broyage à froid et mise à concentrer dans le vide, lui a laissé un résidu qui se redissolvait imparfaitement même après une trituration nouvelle et prolongée.

Je crois avoir signalé plus haut, la véritable cause de cette précipitation; quant à ce retour des éléments organisés vers leur cohésion primitive par suite d'un abaissement de température ou bien encore de la concentration lente du liquide qui les maintenait dissous, je ne prétends pas en donner ici la théorie. Je me contenterai à cet égard d'émettre une opinion avec la réserve dont on a toujours besoin lorsque les preuves dont on dispose n'ont que le caractère de la probabilité.

On sait en général qu'une solution saline soumise à une évaporation très lente donne lieu à la formation des cristaux les plus nets, les mieux définis, les plus denses et conséquemment ceux qui présentent le plus de cohésion. Ne peut-on pas croire que les éléments d'une matière organisée placée dans les mêmes conditions, devront se réagréger avec force tant qu'ils auront conservé leur con-

tractilité? Or voici l'expérience sur laquelle j'ai réglé ma manière de voir.

On a placé dans un tube une petite quantité de granules et par-dessus l'on a versé de l'eau distillée en proportion plus que suffisante pour les dissoudre à 70° : on a scellé le vase et après quelques instants d'immersion dans l'eau à 70°, on a obtenu une dissolution très limpide. Cette transparence a duré dix jours, quoiqu'on ait dans l'intervalle fréquemment agité le vase : au bout de ce temps le liquide devenu opalescent s'est troublé de plus en plus et en un mois, il s'en est séparé des flocons volumineux qui semblaient augmenter de cohésion en tombant au fond du vase. Alors la dissolution qui les surnageait était redevenue tout-à-fait transparente.

Le dépôt et la dissolution avaient conservé la propriété de se colorer en bleu par l'iode.

Sauf l'arrangement moléculaire imprimé par la vie, ne serait-ce pas là une imitation de ce qui se passe dans la formation et le développement d'un tissu quelconque. S'il en était ainsi, la production artificielle des *fibres amilacées* par la congélation, serait un fait de quelque valeur, à côté de l'opinion émise par M. Edwards, sur la formation des tissus en général.

Des faits exposés dans ce Mémoire je crois pouvoir déduire les conclusions suivantes :

1°. La fécule se trouve composée intérieurement d'une matière *granulaire, organisée, azotée* comme la *fécule intacte*, mais incomparablement moins azotée que sa partie externe ; d'une seconde matière extérieure au grain de fécule, très *azotée, membraniforme*, car un grossissement de 500 diamètres n'y décèle aucune organisation cellulaire.

La première jouit seule de la propriété de faire empois, par broyage à froid, comme à chaud; elle est très soluble dans l'eau pure à 70° ou dans l'eau acidulée.

La seconde est très peu soluble, voilà pourquoi elle peut être isolée de la première à l'aide d'une température élevée.

Pour séparer la matière granulaire de la partie azotée, il suffit de porter la fécule et une certaine quantité d'eau à 150° dans la marmite de Papin. Au bout de 2 heures on a une solution qui, filtrée chaude, laisse sur le filtre les membranes azotées et abandonne par le refroidissement la majeure partie de la fécule, qui a été convertie en granules d'environ $\frac{2}{1000}$ de millimètre : purifiés et dissous ils se colorent en bleu par l'iode.

2°. L'apparition de ces éléments granulaires sous forme pulvérulente, rendue manifeste par le refroidissement de leur dissolution ou par sa précipitation au moyen de l'alcool, leur dimension constante, attestent suffisamment que ces granules sont des corps organisés; de plus, la dextrine colorable en pourpre et celle non colorable par l'iode sont des produits également organisés, mais qui ne diffèrent des précédents que par la solubilité.

3°. La concordance des analyses élémentaires de tous ces produits, appuyée de leur pouvoir rotatoire dans le même sens, démontre d'une manière positive l'identité chimique de la matière féculente dans ses différents états d'agrégation.

4°. La consistance mucilagineuse que prend la fécule porphyrisée quand on l'humecte d'eau froide est un phénomène intéressant en ce sens qu'il va nous permettre d'asseoir quelques idées sur l'existence tant de fois mise en doute d'une partie enveloppante pour le grain de fé-

cule. En effet, la partie extérieure de la fécule, quelle que soit sa nature, est extensible; c'est un fait démontré: elle résiste à l'action de l'eau froide, et ne jouit alors d'aucune propriété plastique avant la trituration; c'est encore un fait. Mais après son déchirement, la matière amilacée, imprégnée d'eau et brusquement gonflée, s'épanche et se soude à froid comme le feraient des granules broyés dans les mêmes conditions. Faisons maintenant réagir à la fois sur cette masse d'empois la pression, l'action dissolvante de l'eau et la température; évidemment les premiers effets se produiront encore sur les portions intérieures, les premières que l'eau froide avait déjà impressionnées; en résumé, ce premier phénomène accompli, il restera des flocons qu'on est bien forcé de considérer comme la partie extérieure des grains de fécule, quelle que soit sa nature, je le répète à dessein. Mais puisqu'en réitérant sur eux les mêmes expériences, il en résulte encore de la dextrine et une matière floconneuse très azotée, il faut nécessairement admettre qu'à la partie la plus externe des grains, il siège une matière tout-à-fait distincte du principe féculent lui-même.

J'ai avancé que sa quantité s'élevait à 0,036; mais je n'ai pas soutenu qu'il ne pourrait s'en être dissous une certaine quantité, par les traitements réitérés qu'on lui a fait subir; comment en serait-il autrement, puisque les granules eux-mêmes fournissent à l'analyse, de l'azote dont le chiffre seul dépasse celui du résidu azoté?

Comme on vient de le voir, la théorie de la formation de l'empois se trouve liée aux notions que l'on possède maintenant sur la configuration de l'organe appelé grain de fécule.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que l'action dés-

organisante ou dissolvante de l'eau seule en vase clos, m'a permis de reproduire tous les phénomènes de fluidification de la fécule si bien étudiés par MM. Biot et Persoz, quand ils faisaient réagir l'amidon et l'acide sulfurique dilué, à des températures variées. Ainsi, ce qui manque d'énergie à l'eau se trouve compensé par le secours de la pression et d'une température plus élevée. Indépendamment de ces faits, je crois pouvoir assurer dès à présent que ce moyen d'investigation appliqué avec discrétion à l'étude des corps organisés, peut conduire à des résultats intéressants en physiologie végétale. On se rend indépendant de l'action possible du métal de la marmite sur la matière organique, lorsqu'on se sert, comme je l'ai fait, d'un cylindre en porcelaine vernie, fermé d'un bout et s'emboîtant à l'aise dans le vase métallique, de manière à recevoir la température du bain extérieur par l'intermédiaire de ses parois, et, en second lieu, d'une couche d'eau qu'elle peut contenir.

5°. Sous le point de vue industriel enfin, il est à remarquer qu'on obtient à volonté des granules d'amidon, de la dextrine ou du sucre dans un état de concentration peu éloigné de celui qu'exige la consommation de ces matières, par conséquent avec économie de temps et de combustible. L'emploi du noir peut être exclus.

S'il s'agissait de substituer avec succès un corps à la dextrine commerciale, toujours hygrométrique, parce qu'elle contient toujours du sucre en pure perte, je conseillerais d'employer la solution faite à 70° des granules d'amidon ou bien encore la dextrine colorable en pourpre. Sous ces deux formes le produit, quand il est desséché brusquement en plaques, conserve de la transparence et surtout une souplesse remarquable; mais les granules se

préparent en moins de temps encore que la dextrine. Leur blancheur, leur état de neutralité, le faible résidu salin laissé après incinération, seraient un cachet suffisant de leur pureté.

Sous tous ces rapports, ce nouveau produit mériterait donc la préférence et sur les amidons torréfiés, produits brûlés auxquels on renonce déjà et sur la dextrine léi-ocome, car son acidité variable doit lui interdire un certain nombre d'applications.



Action de l'iode sur la fécule. — Pour suivre dans cette étude l'ordre le plus simple, je parlerai d'abord des nuances variées par lesquelles passe une solution ou dissolution d'amidon, en présence de l'iode. En second lieu, je discuterai d'une manière succincte les résultats numériques des différents procédés qui ont été suivis pour obtenir le produit auquel on a donné le nom d'*iodure d'amidon*. Enfin, je terminerai par l'exposition de quelques phénomènes nouvellement observés, lorsque la fécule bleuie par l'iode et séchée, se trouve dans un bain d'huile que l'on chauffe de 115° à 195° centigrades.

Quand on mêle à une dissolution aqueuse d'amidon quelques gouttes d'une teinture alcoolique, on détermine une coloration en bleu, qui disparaît à 90°, comme l'a reconnu M. Lassaigne, et qui reparaît avec son intensité primitive par le refroidissement. Cette décoloration aurait même lieu en présence d'un excès d'iode, d'après M. Payen.

Bien que Sérullas ait incomplètement étudié l'action de l'iode sur l'alcool, ses expériences nous ont appris qu'entre ces deux corps, il se passait des phénomènes très

complexes pour son époque. Mais le beau travail de M. Regnault sur l'éther chlorhydrique traité par le chlore, vient d'aplanir de beaucoup les difficultés, en nous laissant entrevoir des réactions du même ordre pour l'iode que pour le chlore. Je conclus de là que pour simplifier l'étude de cette étrange décoloration de la fécule bleuie à la température de 66°, il fallait d'abord éloigner l'alcool, comme dissolvant auxiliaire. Indépendamment de cette objection, il en survenait une autre. Était-il démontré dans l'expérience de M. Payen, comme dans celle de M. Lassaigne, qu'après le refroidissement, la dissolution reprenait intégralement sa couleur bleue primitive? J'ai dû faire quelques tentatives, moins pour contrôler les faits observés, que pour faire disparaître les doutes de mon esprit.

Dans ce but, on a préparé d'abord une solution d'amidon avec une partie de fécule, et 500 parties d'eau que l'on a portées à l'ébullition, puis jetées sur un triple filtre lavé à l'eau chaude. On a choisi quatre tubes bouchés d'un égal diamètre; dans le premier on a mis de l'iode pulvérisé, auquel on avait fait subir plusieurs lavages à l'eau distillée, et qu'on a recouvert de 3^{c.c} d'eau pure; dans le second, on a versé 15^{c.c} de solution d'amidon; dans le troisième et le quatrième 15^{c.c} de la même solution, plus 15^{c.c} de solution aqueuse saturée d'iode.

Ces dispositions étant prises, tous les tubes ont été scellés à la lampe, et sauf le dernier, appelé D, les trois autres, désignés par A, B, C, furent placés pendant 36 heures dans un bain d'eau bouillante.

Au bout de ce temps, et après le refroidissement, chaque tube fut ouvert, et voici ce que l'on a observé :

La solution A d'iode pur agitée avec de l'argent très

divisé, puis abandonnée au repos, fournit un liquide incolore transparent, sans action sur le nitrate d'argent, ni sur le papier bleu. Donc point d'acide iodhydrique formé, point d'eau décomposée. La teinte jaune de la solution était plus foncée à 100° qu'à 20.

La liqueur B, dissolution d'amidon pur, étant mêlée à 15^{c.c} de la solution aqueuse d'iode, s'est colorée en un bleu pur, de la même intensité que la solution normale D, non exposée à l'eau bouillante. Donc la solution d'amidon, après 36 heures d'exposition à 90°, n'avait éprouvé aucune modification appréciable par la teinture d'iode. C'est un résultat que les expériences retracées au commencement de ce Mémoire nous mettaient en état de prévoir.

Quant à la solution d'iodure d'amidon C, elle était entièrement décolorée : elle s'opalisait en jaune-serin par le nitrate d'argent, et le précipité d'iodure métallique n'apparaissait qu'en faisant bouillir quelques minutes en présence d'un peu d'acide nitrique. Cela se conçoit, puisqu'une solution de dextrine ou de sucre peut masquer la réaction entre les acides chlorhydrique, iodhydrique et le nitrate d'argent.

L'acide sulfurique affaibli, versé dans la solution C, fait reparaître la teinte bleue, mais avec une nuance dégradée de beaucoup, comparativement à celle de la liqueur normale D. La liqueur se trouble bientôt; des flocons bleus se déposent en même temps que la liqueur surnageante redevient incolore et parfaitement limpide.

D'un autre côté, si à la totalité de la dissolution C, décolorée après 36 heures d'immersion dans l'eau bouillante, on ajoute 15^{c.c} de la teinture aqueuse d'iode, la couleur bleue reparait, mais jamais avec son intensité primitive. Il y a donc une partie de l'iode qui a été convertie en

acide iodhydrique aux dépens de la matière amylacée.

Faisons remarquer maintenant que dès les premiers instants d'immersion du tube C dans l'eau bouillante, le liquide qu'il renfermait, quoique décoloré, conservait la teinte propre de la solution d'iode employée, tandis qu'au bout de 8 à 10 heures, déjà la nuance jaune n'existait plus.

Je dois rappeler enfin qu'une petite quantité de solution de fécule bleue, peut se décolorer complètement dans un certain volume d'une solution de fécule, et teindre cependant d'une manière sensible un volume d'eau égal à celui de cette dissolution.

Tous ces faits paraissent au premier abord indépendants les uns des autres, mais nous verrons bientôt qu'ils se lient intimement, et qu'on peut les coordonner entre eux.

Ces premiers résultats étant bien constatés, il s'agissait de vérifier s'ils se reproduiraient, en faisant figurer dans les épreuves précédentes un très grand excès d'iode. Tous les chimistes savent qu'en exagérant les proportions de l'un des corps mis en présence, on découvre presque toujours des incidents de réaction qui auraient échappé, si l'on eût continué les essais sur une trop petite échelle. On a donc pris 5 grammes de granules desséchés, on les a dissous dans 300 grammes d'eau; ensuite on a fait tomber dix grammes d'iode purifié dans le ballon à long col contenant cette solution amilacée, et l'on a fermé le vase à la lampe. Au moment du mélange, la liqueur était d'un bleu très pur et très foncé; mais au bout de 50 heures d'exposition dans un bain d'eau bouillante, la teinte bleue avait fait place à une très belle nuance de vert-émeraude, après une série de colorations diverses dont voici la succession :

Au bout de 8 heures d'immersion.....	teinte d'un bleu très foncé ;
16.....	violette ;
24.....	pourpre ;
27.....	noire ;
33.....	vert jaunâtre ;
39.....	vert foncé ;
48.....	vert-émeraude.

Arrivé à cette époque, la liqueur renfermait encore quelques traces d'iodure bleu qui, associé à la couleur de la dissolution d'iode, produisait la teinte verte. Cependant on a suspendu l'action du bain d'eau bouillante, parce que l'on s'est aperçu que la dernière nuance changeait peu, et l'on a ouvert le vase sous le mercure. Une petite absorption s'est opérée ; mais je l'attribue à l'expulsion d'une certaine quantité d'air au moment où le ballon a été scellé.

Avant tout essai, il a fallu décolorer la dissolution. En quelques secondes, on y est parvenu par l'agitation avec du mercure. Abandonnant alors le tout au repos, on a soutiré, au moyen d'une pipette, une portion de la liqueur éclaircie, et l'on a constaté qu'elle était acide au papier tournesol ; qu'elle précipitait abondamment le nitrate d'argent ; que le précipité n'était que de l'iodure d'argent ; on s'est assuré de plus que la teinte bleue ne se reproduisait plus dans cette dissolution, ni par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, ni par la congélation ; mais que la solution aqueuse d'iode, ou l'iode lui-même, pouvaient seuls régénérer la teinte bleue, quoique très affaiblie.

Une autre portion du liquide vert ayant été décolorée puis neutralisée par du carbonate d'argent, on a pu recueillir une solution contenant un sel d'argent que j'examinerai dans un prochain mémoire.

Avant de préciser la théorie que je me suis faite de la

coloration de l'amidon par l'iode, il importe de savoir que des solutions amilacées obtenues par broyage à froid, ou par quelques minutes d'ébullition d'une partie de fécule délayée dans 500 parties d'eau, donnent, après filtration, une liqueur qui, par la concentration à siccité, m'a laissé en matière solide un résidu équivalent à 8, à 10 et même à 17 parties pour 10,000 du poids de la solution amilacée.

D'un autre côté, les solutions d'iode que j'ai faites nombre de fois à 20°, en agitant de l'iode pulvérulent avec de l'eau distillée, m'ont donné à l'analyse, pour 10,000 de liqueur, 18 ou 20 et même 32. L'iode est donc un peu plus soluble que l'amidon.

Ceci posé, on sait, comme l'a démontré M. Payen, que la matière amilacée possède une très grande contractilité; elle se sépare avec facilité du liquide qui la tient en dissolution. Cette précipitation s'opère par l'addition de très faibles quantités de matières salines ou acides, mais elle s'accomplit avec plus de célérité par l'acide sulfurique que par le chlorure de sodium, etc.... L'iode étant doué d'une solubilité moins grande que ces derniers composés, il me paraît extrêmement probable que la matière amylicée ne bleuit avec ce corps que parce qu'elle éprouve une véritable contraction, à l'aide de laquelle l'iode serait condensé, fixé pour ainsi dire par les granules d'amidon.

Aussi, la solution de fécule ou de granules au contact d'un excès d'iode qui aurait dû se décolorer, comme l'ont cru voir MM. *Lassaigne* et *Payen*, n'a rien produit de tel. La raison toute simple en est que le liquide se trouve à toutes les températures saturé d'iode, ce qui maintient l'état de contraction *invisible* de l'amidon, et conséquemment la coloration en bleu de la dissolution. Bien entendu

que la teinte bleue pourra diminuer, ou même se détruire, à mesure que l'amidon sera décomposé par l'iode.

Composition de l'iodure d'amidon. — Jusqu'ici, dans les recherches relatives à la composition de ce corps, on avait mis en contact de la fécule hydratée avec une solution aqueuse d'iode, ou bien de la fécule en solution avec une teinture alcoolique d'iode, conditions peu favorables pour réaliser un maximum de saturation. J'ai donc essayé de faire agir ces deux corps à l'état de solution aqueuse. L'amidon a été préparé en portant à l'ébullition pendant deux minutes 1 gramme de fécule avec 500 grammes d'eau distillée, et passant au travers d'un triple filtre. Quant à l'iode, on l'a divisé grossièrement, lavé à l'eau, puis agité avec de l'eau distillée pendant plusieurs jours, et abandonné au repos. Par décantation on a séparé le liquide surnageant, qui était d'une transparence complète, pour le conserver dans un flacon bouché à l'émeri, et à l'abri de la lumière. Alors on a mesuré un volume de solution d'amidon; on y a versé un grand excès de solution aqueuse d'iode, c'est-à-dire jusqu'à l'apparition de la teinte verte; on a déterminé la précipitation du produit bleu par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique affaibli dans le mélange: dès que le dépôt a été bien tassé au fond de l'éprouvette fermée, dès que le liquide qui le surnageait fut tout-à-fait éclairci, on l'a soutiré dans un flacon bouché à l'émeri; le résidu étant ensuite lavé avec un peu d'eau distillée, on a jeté rapidement sur un très petit filtre, et réuni les eaux de lavage au liquide siphonné.

Connaissant donc par des essais préliminaires, et la proportion de matière amidonnée dissoute dans un certain volume de liqueur; et la quantité d'iode contenu dans un

volume de la solution aqueuse employée à la réaction, il ne s'agissait plus que de déterminer le poids de l'iode en excès resté dans les eaux de lavage et de décantation, pour en déduire celui de l'iode entraîné par l'amidon lors de sa contraction à l'aide d'un acide.

Le titrage de la solution amidacée s'est fait par évaporation dans le vide, dessiccation à 130°, et pesée de la petite capsule en porcelaine avant et après la concentration à siccité.

L'essai des liqueurs iodées s'est fait au moyen de l'argent métallique très divisé. Cette analyse, exécutée avec tous les soins qu'exige une opération de ce genre, a dû, par l'excès en poids de l'argent employé, me faire connaître rigoureusement les quantités d'iode dont chaque liqueur se trouvait chargée.

Suivent les résultats numériques :

A.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Titration de la solution d'amidon.

Solution employée.....	142 grammes,
donnant matière solide desséchée..	0,147 = $\frac{0}{100}$ 0,103 amidon dissous.

Titration de solution d'iode.

Solution employée.....	98 grammes.
Argent employé.....	2
Argent chargé d'iode.....	2,032 = $\frac{0}{100}$ 0,0326 iode dissous.

Solution d'amidon employée....	60 gram. = 0,062 amidon.	
Solution d'iode employée.....	850,7 = 0,2777	} Donc 0,1347 iode fixe par 0,0620 amidon.
Argent employé.....	4	
Argent chargé d'iode.....	4,143	
Iode excédant à celui fixé par l'amidon.....	0,1430	

B.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Titrage d'une autre solution d'amidon.

Solution employée.....	80 grammes
donnant matière solide desséchée..	0,067 = $\frac{6}{100}$ 0,0837.

Titrage d'une autre solution d'iode.

Solution employée.....	150 grammes.
Argent employé.....	2
Argent chargé d'iode.....	2,031 = $\frac{2}{100}$ 0,020 iode dissous.

Solution d'amidon employée...	60 gr. =	Amidon. 0,0502	} Done 0,0203 iode fixé par 0,0502 amidon.
Solution d'iode employée.....	800 =	Iode total. 0,1653	
Argent employé.....	4		
Argent chargé d'iode.....	4,145		
Iode excédant à celui fixé par l'amidon.....		0,1450	

D'où l'on tire, en centièmes, pour A..... 67,89 iode.
32,11 amidon.

100,00

pour B..... 28,79 iode.
71,21 amidon.

100,00

Il résulte clairement de ces résultats que l'iodure d'amidon possède une composition trop variable pour qu'on puisse y voir un véritable composé chimique.

Je termine par quelques faits relatifs à ce composé.

J'ai agité de la fécule épurée avec une solution aqueuse d'iode, jusqu'à ce que cette dernière cessât de se décolorer. Après l'avoir séchée dans le vide à froid, j'en ai porté une petite quantité dans un tube ouvert d'un bout, et de 3 millimètres de diamètre extérieur. Je l'ai sou-

mis à l'action d'une température croissante dans un bain d'huile, pendant toute la durée de l'observation; j'avais pris soin de laisser aussi une bande de papier tournesol plongeant jusqu'à moitié de la profondeur du petit tube, et j'ai pu constater les phénomènes suivants :

- A 115°. Vapeur d'eau non acide;
- A 135°. Coloration en rose du papier bleu;
- A 150°. Décomposition manifeste de la matière, changement de teinte.
- A 170°. Agglutination du produit, dégagement très sensible d'acide cyanhydrique, preuve irrécusable de la présence de l'azote dans la fécule;
- A 175°. Boursoufflement croissant jusqu'à 195°, et jusque-là dégagement d'acide cyanhydrique.
- A 195°. La matière reste poreuse, sa teinte est le jaune brunâtre, elle est brillante.

Dans cet état elle est entièrement soluble dans l'eau; cette solution fortement acide au papier, donne par le nitrate d'argent, un précipité notable d'iodure d'argent.

Pour m'expliquer une différence si tranchée entre les faits avancés par M. Payen, et ceux que je présente, je répétai la même série d'observations avec une plus grande quantité de matières, et j'opérai dans une cornue de 15 millimètres de diamètre. Alors le changement de la nuance bleue en jaune brunâtre, précédemment manifesté à 150°, ne s'est plus effectué qu'à 190°; aussi l'odeur d'acide cyanhydrique ne s'est-elle point fait sentir. Ces variations provenaient donc du peu de conductibilité des matières organiques et organisées, et nécessairement aussi du diamètre des vases employés.

Si l'iode ne se dégage pas sensiblement de la fécule bleuie à une température de beaucoup supérieure à celle où l'iode libre se volatilise, n'est-ce pas parce qu'il y a combinaison? Mais, en y réfléchissant, on se rappelle bientôt que les matières organisées retiennent plus fortement les liquides dont elles se sont imbibées, que les matières minérales ou organiques. Ainsi arrivé à 150°, l'iode se séparerait sans aucun doute, si à cette époque la chaleur ne déterminait pas une réaction profonde entre ces deux corps. C'est par une raison semblable que la fécule épurée par le procédé de M. Payen, c'est-à-dire traitée alternativement à froid par l'alcool, l'acide chlorhydrique étendu de 500 parties d'eau, la soude étendue de 2000 parties d'eau, puis complètement lavée à l'eau pure, retient des quantités appréciables d'acide chlorhydrique, qu'on ne peut décéler qu'après avoir détruit la matière organique au moyen de l'acide nitrique pur.

En dernière analyse, loin d'admettre la fécule bleuie par l'iode comme une combinaison, je crois demeurer dans le juste et dans le vrai, en cherchant à soutenir l'opinion contraire.

Ainsi, pour me résumer, j'adopterai les conclusions suivantes :

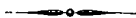
1°. La coloration en bleu ou en violet, du principe amylicé par l'iode, ne saurait être regardée comme un phénomène chimique : il est plus rationnel d'y voir le résultat d'une condensation d'iode plus ou moins dense, par les éléments de la matière amylicée dissous, selon que leur tissu intime aura été plus ou moins distendu par la température et la vapeur d'eau ; c'est-à-dire qu'il faudrait appeler cette coloration, une véritable teinture de matière organisée.

En un mot, le produit bleu, dont on peut hâter la précipitation par différents moyens, jusqu'ici ne mérite pas la dénomination d'iodure d'amidon qu'on lui avait prématurément assignée; du reste, cette opinion avait été soutenue par M. Raspail.

2°. L'iode en excès avec une solution de granules portée longtemps à 100° en vase clos, opère la décomposition du principe amilacé, de manière à produire de l'acide iodhydrique et à faire naître un autre acide organique que je me propose d'examiner.

Ces réactions entre la solution d'iode et d'amidon n'en subsistent pas moins lorsque l'iode n'est pas en excès dans le mélange, et dans ce cas seulement les liqueurs peuvent se décolorer à 100° ou un peu au-dessous.

3°. Enfin la production d'acide cyanhydrique, par suite de l'altération curieuse qu'éprouve la fécule (bleuie par l'iode et séchée), quand on la chauffe entre 170° et 175° dans un tube de 3^{mm} de diamètre, est une preuve de la présence de l'azote dans la fécule.



RECHERCHES
SUR
L'ACIDE ULMIQUE ;
PAR EUGÈNE PÉLIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 22 juillet 1839.)

La plupart des matières organiques non volatiles, soumises à l'action des agents chimiques doués des affinités les plus puissantes, subissent avant d'arriver à une décomposition ultime un genre d'altération particulier qui les transforme en des substances colorées, brunes ou noires, solubles dans l'eau ou dans les alcalis. L'action de la chaleur, convenablement dirigée, transforme le sucre en caramel, le tannin en acide métagallique, et fait subir à l'amidon, à la gomme, aux acides tartrique et citrique des altérations du même genre ; la potasse chauffée avec le ligneux le change en un acide noir soluble dans les alcalis ; l'acide sulfurique concentré noircit à froid le sucre ordinaire, et, sous l'influence de l'eau et d'une ébullition prolongée, produit également, ainsi que la plupart des acides, une substance brune ; enfin la destruction spontanée des végétaux engendre un corps brun que la nature nous offre avec une grande profusion dans la tourbe, dans le terreau, dans le fumier, et dans les différentes substances qui, sous les noms de cachou, de terre d'ombre, de sépia, etc., sont employées comme matières colorantes.

Vauquelin, le premier, a attiré l'attention des chimistes sur la substance brune qu'exsudent les ulcères de certains

arbres, et particulièrement les ormes. M. Thomson a donné à cette matière le nom d'ulmine.

Dans le Mémoire si remarquable qu'il publia en 1819 sur les propriétés du ligneux, M. Braconnot fit connaître la transformation de ce corps en ulmine sous l'influence de la chaleur et de la potasse caustique. Il donna en même temps les principaux caractères de cette substance, qu'il regarda comme identique avec la matière observée par Vauquelin.

M. Polydore Boullay ajouta beaucoup, dans une dissertation sur l'ulmine qu'il publia en 1830, aux notions acquises sur cette substance : il mit hors de doute la propriété qu'elle possède de se combiner avec les bases et il lui assigna, en conséquence, le nom d'acide ulmique : de plus il entreprit la détermination de ses éléments constituants et de son poids atomique.

En continuant mes recherches sur les matières sucrées, j'ai été conduit à étudier de nouveau la matière brune qui se produit par le contact du sucre d'amidon avec les alcalis : j'ai montré dans un précédent Mémoire qu'elle contient plus de carbone que n'en renferme l'acide ulmique, d'après les analyses connues : en cherchant à étudier comparativement ces deux substances, j'ai cru m'apercevoir qu'il restait encore beaucoup à faire sur l'acide ulmique lui-même et que les substances qu'on désigne sous ce nom étaient loin de présenter toutes les mêmes caractères; il m'a semblé, d'ailleurs, que maintenant qu'il devient plus facile de suivre dans leurs différentes phases les diverses transformations que subissent les corps organiques, on ne peut pas admettre, à moins de preuves décisives, la formation d'une seule et même substance, par suite de circonstances aussi diverses, quelquefois aussi

opposées. Comment, en effet, expliquer la formation de l'acide ulmique, tantôt sous l'influence des alcalis caustiques, tantôt par l'action des acides les plus puissants, d'autres fois par le simple effet d'une sorte de fermentation, par une décomposition spontanée? Aussi, malgré la confiance si légitime qu'inspirent les noms des chimistes que j'ai cités, ai-je cru qu'il était opportun de tenter quelques expériences sur les différentes matières noires désignées ou confondues sous le nom d'ulmine et d'acide ulmique.

On se rappelle le procédé employé par M. Braconnot pour préparer l'ulmine artificielle : on chauffe dans un creuset d'argent parties égales de potasse caustique et de sciure de bois humectée d'un peu d'eau. A une certaine température le mélange qu'on agite sans cesse, devient mou, pâteux, en se boursoufflant beaucoup : vient-on à retirer aussitôt le creuset du feu, et à y verser de l'eau, la presque totalité de la matière se dissout et constitue une liqueur brune de laquelle un acide sépare l'acide ulmique, qui se précipite sous la forme de flocons bruns qu'on lave à grande eau, car cet acide est sensiblement insoluble dans l'eau.

A l'état sec, il est d'un noir brillant, comme la houille ; sa cassure est vitreuse ; il se dissout très facilement dans l'alcool ; il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, et neutralise complètement les propriétés alcalines de ces bases.

Le procédé de M. Braconnot produit facilement l'acide ulmique ; néanmoins, à cause de la tuméfaction du mélange à une certaine époque de la réaction, tuméfaction qui est due à un dégagement de gaz hydrogène, comme l'a observé M. Chevreul, on ne peut obtenir en une opé-

ration qu'une petite quantité d'ulmate de potasse. J'ai trouvé qu'il était infiniment plus commode de préparer ce corps dans un vase spacieux, tel qu'une bassine d'argent ou de fonte; on obtient ainsi, en peu d'instants, une grande quantité d'ulmate de potasse.

M. Braconnot admet que le bois, en se transformant en acide ulmique, laisse simplement dégager une partie de son oxygène et de son hydrogène à l'état d'eau, et se trouve ainsi changé en une substance dans laquelle le carbone seul devient prédominant. Ainsi, selon l'habile chimiste de Nancy, la composition de l'acide ulmique est représentée par celle du ligneux, moins une certaine quantité d'eau qui, selon lui, est le seul produit essentiel qui se forme dans la réaction. M. P. Boullay a déterminé la composition de l'acide ulmique préparé par le procédé de M. Braconnot, et a trouvé qu'il était formé de

56,7	carbone,	.
43,3	hydrogène et oxygène,	dans le rapport de l'eau;
100,0		

La formule $C^{60}H^{30}O^{15}$ représenterait le poids atomique de cet acide.

Depuis les expériences de M. Braconnot, M. Chevreul a montré que le ligneux et la potasse donnent avec l'eau, après avoir été chauffés, une dissolution qui ne devient bonne que sous l'influence de l'oxygène atmosphérique: on a conclu de cette expérience que la présence de l'air était nécessaire à la formation de l'acide ulmique.

J'ai cherché à constater, avec tout le soin possible, les résultats que je viens de rappeler, et je suis obligé de dire que mes expériences sont souvent en désaccord avec les

notions actuelles sur la formation et la composition de l'acide ulmique.

Pour obtenir l'acide ulmique qui a servi à mes observations, j'ai employé de la sciure de bois très fine et dépouillée par des traitements alternatifs à l'aide de l'eau, de l'alcool, des acides et des alcalis, des différentes substances solubles dans ces agents et étrangères à la constitution du ligneux. En précipitant, au moyen d'un acide minéral, l'acide ulmique de sa combinaison avec la potasse obtenue directement avec les doses et les précautions indiquées par M. Braconnot, je n'ai pas tardé à m'apercevoir qu'il existait des différences très sensibles dans la couleur des acides fournis par diverses opérations successives. Le produit obtenu était en effet tantôt noir, tantôt brun, d'autres fois d'un gris jaunâtre.

J'ai dû rechercher les causes de cette variation de couleur. J'ai cru d'abord qu'elles dépendaient uniquement de l'absorption plus ou moins complète de l'oxygène pendant la formation de l'ulmate de potasse; mais cette opinion ne paraît pas fondée, car j'ai constaté que le temps pendant lequel dure l'opération au contact de l'air n'a pas d'influence bien sensible sur la couleur du produit qu'on veut obtenir.

Cette différence de nuance tient à la température plus ou moins élevée à laquelle le mélange de potasse et de sciure de bois se trouve exposé. En partant de ce fait, j'obtins à volonté, avec les mêmes matières, un produit d'un jaune chamois très clair, ou un acide ulmique noir comme de la houille.

Veut-on produire la substance presque incolore : il faut chauffer lentement à une chaleur ménagée la potasse et la sciure de bois humectée d'eau, en ayant soin d'agiter

sans cesse, afin d'éviter une répartition trop inégale de la chaleur; quand la matière commence à se ramollir, on la soustrait à l'action ultérieure du feu, tout en continuant à la brasser avec une spatule de fer. En traitant ensuite par l'eau froide, une partie du ligneux reste inattaquée; une autre a formé avec la potasse une combinaison qui, bien que brune quand elle est dissoute et exposée à l'air, fournit par sa décomposition au moyen d'un acide minéral un précipité jaunâtre qu'il faut alors laver à l'eau froide ou tiède, car ce corps est fusible dans l'eau bouillante, et une fois fondu devient très difficile à laver ultérieurement.

On parvient d'ailleurs à obtenir ce produit avec plus de facilité encore, en employant deux parties de sciure de bois pour une partie de potasse, au lieu de parties égales: la fusion du mélange devenant plus lente, on se trouve plus à portée de maîtriser l'opération, et il devient même difficile de dépasser cette première phase d'altération du ligneux.

L'acide ulmique véritable, c'est-à-dire le plus noir, s'obtient toujours identique en opérant d'une manière inverse. Il faut chauffer fortement le mélange de potasse et de sciure, et même prolonger l'action de la chaleur, assez pour décomposer une portion de l'ulmate de potasse produit: la dissolution aqueuse du résidu fournit alors, par un acide, un précipité qui doit être noir. Dans le cas où la couleur ne serait pas telle, il faudrait chauffer derechef l'acide obtenu avec une nouvelle dose de potasse, puis l'isoler et le purifier de la même manière.

Ainsi préparé, l'acide ulmique noir desséché à 120° dans le vide, a fourni à l'analyse les résultats suivants:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Carbone.	72,3	71,5	72,1	72,1	72,3	72,0
Hydrogène.	6,2	6,1	5,8	6,3	6,0	6,4
Oxigène.	21,5	22,5	22,1	22,6	21,7	21,6
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Il est bien entendu que ces analyses ont été faites sur des produits résultants de diverses préparations.

Si ces analyses sont exactes, elles tendent à faire admettre pour l'acide ulmique une composition élémentaire et une constitution bien différentes de celles qu'on avait déduites des expériences antérieures aux miennes.

En effet, cet acide contient, selon les analyses qui précèdent, 14,7 p. 100 de carbone de plus que n'en a trouvé M. P. Boullay.

En outre, il renferme beaucoup plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour faire de l'eau avec son oxigène : la théorie de sa production, donnée par M. Braconnot, devient alors tout-à-fait inadmissible.

Il est démontré pour moi que les différences très grandes

(1) Matière employée.	0,308
Acide carbonique.	0,805
Eau.	<u>0,374</u>
(2) Matière employée.	0,296
Acide carbonique.	0,765
Eau.	<u>0,164</u>
(3) Matière employée.	0,340
Acide carbonique.	0,886
Eau.	<u>0,178</u>
(4) Matière employée.	0,322
Acide carbonique.	0,840
Eau.	<u>0,183</u>
(5) Matière employée.	0,387
Acide carbonique.	1,012
Eau.	<u>0,212</u>
(6) Matière employée.	0,205
Acide carbonique.	0,534
Eau.	<u>0,119</u>

qui existent entre les analyses de M. P. Boullay et les miennes tiennent surtout à l'impossibilité de brûler complètement l'acide ulmique dans les appareils analytiques employés par lui lorsqu'il fit ce travail. Je ne pense pas qu'il y ait dans tout le règne organique une substance plus difficile à brûler par l'oxide de cuivre que l'acide ulmique : dans les tubes de verre de mauvaise qualité qu'employaient forcément les chimistes il y a quelques années, cette combustion devait être incomplète, de toute nécessité. Le tube devait fondre avant la fin de l'expérience, ou bien celle-ci ne pouvait pas s'achever. Ce n'est que depuis que nous possédons des tubes de verre infiniment moins fusibles, que les analyses de ce genre sont devenues possibles. Je ne prétends pas d'ailleurs qu'elles soient faciles ; car l'addition du chlorate de potasse mélangé avec la matière à analyser m'a paru tout-à-fait indispensable pour arriver avec sûreté au terme de la combustion : sans cette addition, l'analyse de l'ulmate d'argent fournit elle-même presque constamment une perte de 3 à 4 pour 100 de carbone.

Quant aux 2 pour 100 d'hydrogène que j'ai obtenus de plus que M. Boullay, on s'en rend compte facilement en se rappelant que l'oxigène étant dosé par perte, sa quantité se trouve surchargée de celle du carbone non brûlé et peut atteindre alors le rapport des éléments de l'eau avec l'hydrogène obtenu directement. Aussi, bien que nous soyons à peu près d'accord sur cette détermination directe de l'hydrogène à l'état d'eau, il n'en résulte pas moins de mes analyses que l'acide ulmique contient moitié plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour constituer de l'eau avec son oxigène.

Il est possible aussi que M. Boullay ait analysé un mélange des deux produits qui peuvent prendre naissance dans le traitement du ligneux par la potasse : or le produit jaune contient 7 à 8 pour 100 de carbone de moins que

celui qui vient de nous occuper, comme cela résulte des analyses suivantes :

Acide jaune chamois desséché à 100°,			
Carbone	65,8	67,6	65,9
Hydrogène	6,3	6,2	perdu.
Oxigène	28,9	26,2	
	100,0	100,0	

Je ne pense pas d'ailleurs qu'on doive considérer ce produit tel que je l'ai obtenu comme une substance pure : aussi je n'insiste pas ici sur son analyse et sur ses propriétés ; la basse température à laquelle ce corps prend naissance peut y laisser encore en partie les substances diverses qui résultent de l'action de la chaleur sur le ligneux ; les belles observations de M. Payen sur ce dernier corps ont de plus démontré qu'il était de nature complexe et formé de plusieurs substances bien distinctes qu'il faudrait sans doute traiter séparément par la potasse pour obtenir dans un plus grand état de pureté un corps d'une dérivation aussi immédiate.

Pour l'acide ulmique noir, je pense qu'il en est autrement : à la température très élevée à laquelle se produit et se maintient l'ulmate de potasse, il ne paraît pas qu'il puisse exister d'autres produits organiques, et les différentes variétés de ligneux doivent produire le même corps, lequel précède d'ailleurs leur ultime décomposition : j'ai d'ailleurs obtenu un acide toujours identique en employant du ligneux qui provenait d'origines très diverses.

Après avoir déterminé la composition de cet acide, j'ai cherché à fixer son poids atomique ; mais cette fixation est encore bien autrement difficile que son analyse élémentaire : je n'ai pas pu arriver, malgré des essais très multipliés, à obtenir d'une manière sûre des sels offrant une quantité de base constante. Cependant, en interprétant la compo-

sition de divers sels d'argent et de potasse, je regarde comme très probable la formule suivante comme représentant l'acide ulmique libre ou combiné avec les bases :

C^{54}	2066,0	72,3
H^{28}	174,7	6,1
O^6	600,0	22,6
	2840,7	100,0

Cette formule s'accorde bien avec mes analyses de l'acide libre.

En préparant avec les plus grands soins l'ulmate d'argent par double décomposition, au moyen du nitrate d'argent et de l'ulmate d'ammoniaque contenant un léger excès d'ammoniaque, j'ai obtenu, par la calcination du sel bien lavé et desséché :

	I.	II.
Argent.....	31,3	31,5

I. 0,781 ulmate d'argent donnent 0,151 argent;

II. 0,633 ulmate d'argent donnent 0,200 argent.

Or la formule $C^{54}H^{28}O^6, AgO$ donne par le calcul 31,6 argent; l'analyse élémentaire de ce sel paraît indiquer que l'acide libre ne perd pas d'eau en se combinant avec les bases.

L'ulmate de potasse que j'ai analysé a été préparé avec de la potasse pure et de l'acide ulmique en excès : la combinaison soluble a été évaporée dans le vide et desséchée à 120° ; elle a fourni 16,8 p. 100 de potasse; la formule $C^{54}H^{28}O^6, KO$ en suppose 17,1.

Les difficultés que j'ai rencontrées dans la préparation des ulmates comme corps définis et constants, tiennent, selon moi, d'une part à l'insolubilité de l'acide ulmique dans l'eau; d'autre part, à son peu d'énergie comme acide : ce corps se comporte d'ailleurs à tous égards, comme une véritable matière colorante. Il s'attache à tous les corps qu'on lui présente, et tend à former des sortes de laques avec les divers oxides métalliques; les ulmates alcalins

eux-mêmes, bien que solubles dans l'eau pure, deviennent insolubles dans l'eau salée : ce qui explique pourquoi, dans les doubles décompositions formées par ces sels, on obtient des sels différents avec les mêmes liqueurs, selon qu'elles sont plus ou moins concentrées. On sait combien le poids atomique des matières colorantes est difficile à déterminer.

Il me reste à chercher à expliquer la manière dont se forme l'acide ulmique par le contact du ligneux avec la potasse. J'ai fait sur ce sujet des expériences qui me paraissent jeter beaucoup de jour sur cette question, toute compliquée qu'elle paraît.

On sait que la production de l'ulmate de potasse est constamment accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. On vient de voir que l'acide obtenu renferme beaucoup plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour représenter de l'eau avec l'oxygène qu'il contient. Enfin on admet que le contact de l'air est nécessaire à la réaction qui nous occupe.

J'ai dû chercher à vérifier ce dernier point, et les expériences suivantes me paraissent de nature à le faire révoquer en doute. J'ai chauffé dans un matras de verre parties égales de potasse et de ligneux, humecté d'une forte proportion d'eau : le matras était muni d'un tube plongeant dans le mercure. Comme la réaction ne commence que bien après le dégagement de l'eau à l'état de vapeur, j'ai admis que l'air avait été chassé du matras par la vapeur d'eau ; et cependant, en continuant à chauffer, l'ulmate de potasse s'est formé. Mais cette manière de faire l'expérience laisse à désirer, à cause de l'impossibilité de brasser le mélange, et d'obtenir une température à peu près uniforme dans la masse. Aussi ai-je cherché à éviter cette cause d'erreur, en introduisant dans le matras, avec la potasse et le ligneux humecté d'eau, un

à deux kilog. de mercure. Ce métal, recevant directement la chaleur du foyer, la transmettait avec plus d'égalité au mélange employé; en chauffant peu à peu et de manière à faire entrer le mercure en ébullition, il se dégage de l'air et de la vapeur d'eau d'abord, puis de l'hydrogène en grande abondance. Le produit qui reste dans le matras est entièrement soluble dans l'eau: c'est de l'ulmate de potasse.

Cette expérience, répétée plusieurs fois, m'a toujours fourni des résultats très nets; le produit précipité par un acide était d'ailleurs brun ou noir, selon que la température à laquelle le mélange est soumis est plus ou moins intense.

Indépendamment de l'hydrogène, il se produit des substances huileuses qui restent en partie dans le matras et qu'on retrouve, dans cette circonstance, avec l'acide ulmique: on remarque, en outre, la formation d'une grande quantité d'esprit de bois qui distille avec de l'eau.

L'acide ulmique noir se forme donc sans que l'oxygène de l'air intervienne dans la réaction: cette conclusion n'est nullement en désaccord avec l'expérience de M. Chevreul rapportée plus haut; car cet illustre chimiste paraît avoir étudié l'un des premiers les produits d'altération du ligneux par la potasse, lequel a formé par l'eau une dissolution incolore qui s'est colorée à l'air. Je ne pense pas que M. Chevreul ait examiné la nature de l'acide rendu libre, et j'ai tout lieu de croire que cet acide n'était pas noir comme celui qui a été étudié dans ce travail.

En partant de la composition du ligneux et en considérant l'excès d'hydrogène que l'acide ulmique renferme relativement à ce corps, il devenait probable qu'il se forme en même temps une substance complémentaire renfermant relativement plus d'oxygène que n'en contiennent le ligneux et l'acide ulmique.

Je me suis assuré que ce corps complémentaire subit lui-même des transformations successives et qu'il consiste selon la température à laquelle il a été produit, en formiate, en oxalate ou en carbonate de potasse.

Si, en effet, on distille avec de l'acide sulfurique la liqueur de laquelle on a séparé le produit jaune insoluble qui précède la formation de l'acide ulmique, il passe à la distillation un acide qui réduit les sels d'argent et de mercure avec la plus grande facilité : c'est de l'acide formique.

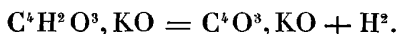
Quand on opère de manière à obtenir l'ulmate de potasse réel, si l'on évapore convenablement la liqueur brune obtenue sans en précipiter l'acide ulmique par un acide, on obtient une très abondante cristallisation d'oxalate de potasse.

M. Gay-Lussac a depuis longtemps signalé la formation de l'acide oxalique dans des circonstances analogues.

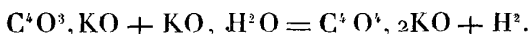
Enfin si la température a été trop élevée, il se produit et il reste du carbonate de potasse.

L'existence de ces produits complémentaires étant constatée, il est facile d'expliquer le dégagement d'hydrogène qui préside constamment à la réaction. Il est lié à la transformation successive du formiate en oxalate de potasse et de l'oxalate en carbonate de la même base.

L'expérience directe m'a en effet démontré qu'en chauffant du formiate de potasse avec excès d'alcali, à une température modérée, on le transformait en oxalate avec dégagement d'hydrogène, comme l'exprime cette formule :



Si l'on chauffe à son tour l'oxalate de potasse avec de l'hydrate de potasse, on obtient du carbonate de cette base et encore un dégagement d'hydrogène :



On voit donc clairement d'où vient ce dégagement d'hydrogène dans le cours de la transformation du ligneux, sous l'influence de la potasse, d'abord en un produit jaune et en acide formique, ensuite en acide ulmique et en acide oxalique, enfin en charbon ou en matières indéterminées, et en acide carbonique. L'ulmate de potasse peut d'ailleurs exister encore à la température à laquelle l'acide oxalique passe à l'état d'acide carbonique.

La production de deux acides distincts dans cette action de la potasse, rentre d'ailleurs dans la nature des altérations ordinaires produites par cette base sur les substances organiques non volatiles.

Il est évident qu'il me serait facile d'établir par des formules atomiques, les réactions qui précèdent ; mais je crois devoir m'abstenir de ces équations chimiques, ne connaissant pas assez bien la formule du ligneux d'une part, et d'autre part n'ayant pas pu déterminer les quantités relatives des deux produits de la réaction, à cause des passages successifs et continus que je viens de faire connaître.

Tels sont les résultats que m'a fournis l'étude de l'acide ulmique. Dans la discussion à laquelle je me suis livré sur la composition de cet acide, on a pu remarquer que je n'ai pas parlé du travail récent de M. Malaguti sur la formation de l'acide ulmique par le sucre et les acides étendus ; dans son travail, M. Malaguti donne cependant une analyse qui s'accorde avec les résultats de M. P. Boullay, et qui s'écarte par conséquent beaucoup des miens : je n'ai pas eu en effet à me préoccuper beaucoup de cette divergence, ayant constaté que le produit noir étudié par M. Malaguti n'est pas de l'acide ulmique : ce produit est en effet insoluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique s'y dissout immédiatement en très grande quantité. M. Malaguti, d'après mes observations, se livre d'ailleurs

à de nouvelles recherches sur la composition de l'acide qu'il a obtenu dans cette circonstance.

Je suis en outre en mesure de démontrer que les corps bruns très nombreux qu'on confond actuellement sous le nom d'acide ulmique, sont tout-à-fait distincts de cet acide. L'étude comparée des propriétés et de la composition de ces différentes substances fait le sujet d'un travail que j'aurai l'honneur de présenter très prochainement à l'Académie.



Sur la composition de l'iodure d'azote,

PAR R.-F. MARCHAND.

L'auteur rend compte des tentatives qu'il a faites pour déterminer *directement* la composition de l'iodure d'azote, ce qui n'avait pas encore été fait, même dans le travail de M. Millon, où ce chimiste a cherché à démontrer que les combinaisons détonantes azotées du chlore, brome, etc., renfermaient de l'hydrogène et ne devaient pas être considérées comme des composés binaires; mais il avoue n'être arrivé qu'à un résultat douteux, relativement au dosage de l'hydrogène en cherchant à brûler l'iodure d'azote par le chrômate de plomb, le mélange ayant été fait avec les matières humides, puis desséché dans le tube à combustion même, par un courant d'air très longtemps prolongé.

Il a donc dû recourir à un dosage indirect; pour cela, il a pris de l'iodure d'azote préalablement desséché dans le vide, et il l'a fait détoner sous une cloche de verre; il indique la nécessité de ne pas employer une cloche trop petite, laquelle serait infailliblement brisée par la violence du choc. L'expérience étant dangereuse, on ne saurait d'ailleurs trop multiplier les précautions. On fait détoner l'iodure à plusieurs reprises en opérant sur 0^g,05 environ

à la fois, et recouvrant au moment même la plaque de porcelaine avec la cloche. Ayant recueilli une certaine quantité du dépôt qui se forme sur les parois de la cloche, l'auteur l'a examiné et il a trouvé qu'il renfermait, de la manière la moins douteuse, de l'hydriodate d'ammoniaque, ce qui démontre l'existence de l'hydrogène dans ce composé.

La formule $J^2 Az^2 H^4$ étant d'ailleurs tout aussi vraisemblable que $J^3 Az$, il convient de bannir cette dernière des traités de Chimie.

Calculée en centièmes, la formule $J^2 Az^2 H^4$ donne

J ²	1579,50	88,66
Az ²	177,07	9,94
H ⁴	24,96	1,40
	<hr/>	<hr/>
	1781,53	100,00

On voit combien la quantité d'hydrogène est faible; on ne s'étonnera donc pas que le dosage direct offre tant d'incertitude. L'auteur, qui s'est occupé de recherches sur les composés détonants, annonce l'intention d'examiner le platine fulminant, parce qu'il croit cette combinaison très propre à fournir des éclaircissements sur cette classe de matières, bien que la combinaison de platine diffère de ces combinaisons azotées fulminantes par son mode de préparation.

L'auteur avait commencé ses recherches par l'examen de l'or fulminant; l'analyse de cette substance lui avait présenté beaucoup de difficultés et de graves dangers; il a pu se convaincre néanmoins que, conformément aux expériences de M. Dumas, l'or fulminant contient de l'hydrogène. Quant à la présence ou à l'absence de l'oxygène dans le composé, il n'ose rien affirmer.

(*Journal d'Erdmann*, tome XIX, page 1.)

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1840.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	744,19	+ 5,2		742,36	+ 6,8		742,22	+ 8,3		742,61	+ 7,1		+ 8,3	+ 4,0	Convert.....	S.
2	747,84	+ 4,6		745,57	+ 6,0		747,95	+ 7,2		746,53	+ 5,2		+ 7,9	+ 3,3	Convert.....	S. S. O.
3	743,33	+ 4,3		742,56	+ 6,3		742,34	+ 6,5		747,84	+ 5,0		+ 6,5	+ 2,4	Convert.....	S. S. O.
4	731,70	+ 4,8		731,83	+ 7,6		732,40	+ 7,4		734,90	+ 6,2		+ 7,8	+ 3,9	Convert.....	S. S. O.
5	740,31	+ 5,5		741,49	+ 8,1		742,26	+ 7,3		747,20	+ 6,7		+ 8,9	+ 5,5	Convert.....	O. N. O.
6	754,08	+ 6,8		754,35	+ 8,1		754,19	+ 8,6		754,86	+ 7,8		+ 8,9	+ 5,5	Convert.....	O. N. O.
7	753,62	+ 8,5		753,79	+ 10,9		750,92	+ 11,2		747,83	+ 11,5		+ 11,3	+ 6,9	Convert.....	O. S. O.
8	751,14	+ 6,6		752,03	+ 9,2		751,53	+ 9,3		752,72	+ 4,8		+ 9,9	+ 4,8	Beau.....	O. S. O.
9	754,78	+ 5,0		755,52	+ 8,2		755,67	+ 9,7		756,70	+ 5,8		+ 10,2	+ 2,3	Beau.....	O. S. O.
10	756,83	+ 8,8		756,02	+ 9,3		755,62	+ 10,2		756,20	+ 8,0		+ 10,3	+ 3,5	Convert.....	S. O. S. O.
11	760,01	+ 7,1		760,28	+ 11,1		750,96	+ 10,4		750,68	+ 6,8		+ 11,7	+ 4,9	Quelques nuages.....	S. O. S. O.
12	755,74	+ 6,9		754,89	+ 10,4		754,06	+ 12,0		755,17	+ 8,3		+ 12,4	+ 2,6	Convert.....	S. O. S. O.
13	755,94	+ 7,2		753,95	+ 8,5		753,95	+ 9,3		753,78	+ 7,0		+ 9,3	+ 3,1	Convert.....	S. O. N. O.
14	755,15	+ 5,0		755,01	+ 6,7		754,44	+ 7,5		755,16	+ 4,3		+ 6,0	+ 1,8	Convert.....	S. O. N. O.
15	756,37	+ 3,0		756,05	+ 4,7		755,80	+ 4,8		755,66	+ 7,5		+ 9,1	+ 3,1	Convert.....	S. O. N. O.
16	754,09	+ 6,4		754,00	+ 8,2		754,50	+ 8,8		755,18	+ 4,5		+ 6,0	+ 1,8	Convert.....	S. O. N. O.
17	756,73	+ 7,4		756,44	+ 10,0		756,70	+ 9,5		757,72	+ 8,4		+ 10,4	+ 3,5	Convert.....	S. O. N. O.
18	759,11	+ 2,0		759,75	+ 3,8		759,56	+ 4,6		760,66	+ 0,1		+ 4,7	+ 1,3	Beau.....	N. E.
19	762,03	+ 0,8		763,37	+ 1,4		762,19	+ 0,6		763,59	+ 0,8		+ 1,8	+ 0,8	Nuageux.....	N. E.
20	765,76	+ 2,4		765,66	+ 1,7		765,46	+ 1,4		766,11	+ 3,3		+ 1,2	+ 4,0	Nuageux.....	N. E.
21	763,27	+ 1,6		763,41	+ 0,8		764,37	+ 1,4		761,35	+ 2,6		+ 0,0	+ 3,0	Beau.....	N. E.
22	763,27	+ 3,7		763,05	+ 1,4		764,42	+ 0,6		761,33	+ 2,6		+ 0,1	+ 3,7	Beau.....	N. E.
23	760,91	+ 3,9		760,51	+ 0,9		760,00	+ 0,3		761,35	+ 1,8		+ 0,3	+ 6,0	Beau.....	N. E.
24	764,97	+ 3,0		765,76	+ 3,3		766,00	+ 3,2		768,25	+ 0,2		+ 3,2	+ 5,5	Beau.....	N. E.
25	771,31	+ 2,2		771,00	+ 3,3		770,30	+ 6,3		770,79	+ 2,1		+ 6,6	+ 3,0	Beau.....	N. E.
26	769,73	+ 1,0		768,73	+ 1,4		767,69	+ 3,2		767,21	+ 0,8		+ 3,6	+ 4,0	Quelques nuages.....	N. E.
27	763,84	+ 1,4		764,80	+ 1,5		763,58	+ 2,9		763,62	+ 0,2		+ 3,0	+ 4,0	Beau.....	N. E.
28	762,51	+ 2,1		761,61	+ 3,4		760,40	+ 3,5		761,95	+ 0,0		+ 3,7	+ 4,5	Beau.....	N. E.
29	762,74	+ 0,7		762,68	+ 3,4		761,65	+ 5,7		762,76	+ 0,7		+ 5,8	+ 3,6	Beau.....	N. E.
1	747,78	+ 6,2		747,85	+ 8,0		747,52	+ 7,9		747,74	+ 6,7		+ 8,9	+ 4,0	Moy. du 1 ^{er} au 10.	Puie en centim.
2	758,10	+ 4,3		757,91	+ 6,3		757,74	+ 6,6		758,24	+ 4,5		+ 7,2	+ 2,0	Moy. du 11 au 20.	Cour. 1,3-4
3	765,27	+ 2,0		764,73	+ 1,0		763,93	+ 2,6		764,52	+ 0,0		+ 2,9	+ 4,4	Moy. du 21 au 29.	Torr. 1,069
	759,02	+ 2,9		758,76	+ 5,3		758,34	+ 5,9		758,76	+ 3,9		+ 6,6	+ 0,6	Moyennes du mois.....	+ 3,6

EXTRAIT D'UN MÉMOIRE

SUR LES

MODES DE DIVISION DES PLAQUES VIBRANTES,

PAR M. FÉLIX SAVART (1).

§ 1^{er}. *Considérations générales. Impression des figures acoustiques.*

Les modes de division des plaques planes qui sont le siège de vibrations normales ont été vus et étudiés, pour la première fois, par Chladni, dont les belles découvertes ont été le point de départ de toutes les recherches qui ont été faites ultérieurement sur les vibrations des corps solides.

Ce célèbre physicien a plus particulièrement étudié les modes de division des plaques rectangulaires et ceux des plaques circulaires : ce n'est en quelque sorte qu'accessoirement qu'il a parlé de ceux des plaques triangulaires, hexagones, octogones, etc. Plusieurs causes l'ont empêché de donner plus d'extension et de généralité à son travail : d'abord la préférence qu'il accordait aux plaques de verre à vitre, et la répugnance qu'il avait à employer des plaques métalliques, par exemple en laiton ; ensuite la difficulté de faire et de conserver des dessins exacts des figures qu'il obtenait. A ces deux causes, il faut encore en ajou-

(1) Tout ce qui a rapport, dans ce travail, aux modes de division des plaques carrées et des plaques circulaires a été donné au cours d'acoustique que j'ai fait au Collège de France, en 1838 et 1839. Un extrait de ce travail a été inséré, avec planches, dans le journal intitulé *l'Institut*, où il a été rendu compte du cours que j'ai fait en 1839.

ter une troisième, dont l'influence sur les recherches de ce physicien a peut-être été plus grande encore. Chladni s'étant attaché plus particulièrement à l'étude des modes de division des plaques carrées et rectangulaires, il lui avait été possible de rapporter tous ces modes à des systèmes de lignes nodales parallèles aux côtés de la plaque, soit qu'il y eût des lignes dans les deux sens, soit qu'il n'y en eût que dans un seul sens. Il lui suffisait, pour ramener à ces types généraux toutes les figures qu'il obtenait, de supposer que, tantôt les lignes de repos s'infléchissaient en dedans de la plaque, et tantôt en dehors : par exemple, il disait que deux lignes parallèles sur une plaque carrée pouvaient exister de deux manières, qu'en s'infléchissant en dedans elles formaient la figure composée de deux lignes diagonales ; qu'en s'infléchissant en dehors elles formaient la figure qui présente l'aspect d'un carré inscrit. Mais cherchant ensuite à appliquer cette manière de voir aux plaques polygonales d'un autre contour, il n'a pu y réussir, et il s'est trouvé arrêté dans sa marche parce qu'il était parti d'une supposition qui n'est point en harmonie avec les faits, comme nous allons le voir.

Dans ce Mémoire nous étudierons successivement les modes de division des plaques carrées, triangulaires, pentagones, hexagones, heptagones, octogones, dodécagones, circulaires, elliptiques, rectangulaires et losanges.

Les figures acoustiques des plaques de ces divers contours étant extrêmement nombreuses, susceptibles d'affecter des aspects différents, de se transformer les unes dans les autres, on ne pouvait pas espérer de saisir une marche générale dans ces phénomènes si variés et si compliqués, sans avoir sous les yeux, et à la fois, un nombre considé-

nable de figures produites par chaque polygone. D'abord on a tenté de dessiner ces figures au fur et à mesure qu'on les obtenait ; mais , outre qu'en lui-même c'était un travail assez difficile , surtout lorsqu'on voulait arriver à une grande exactitude , on a bientôt été forcé d'y renoncer , à cause du temps considérable qu'il aurait fallu y consacrer. Alors on a pensé que si l'on substituait au sable une poudre colorante hygrométrique , réduite en grains , et que si l'on appliquait ensuite , sur la plaque même , une feuille de papier mouillé , on obtiendrait très facilement un fac-simile de chaque figure , reproduisant jusqu'aux plus petites particularités de l'arrangement de la poudre , sous l'influence du mouvement vibratoire.

Le succès a couronné ces prévisions : on a pu ainsi obtenir de chaque genre de plaques un grand nombre de figures acoustiques , et c'est alors seulement qu'il a été possible de coordonner toutes ces figures par séries et de découvrir le système de lignes auxquelles il fallait réellement les rapporter. Plus de 1800 figures ont été ainsi successivement imprimées.

Le pain de tournesol , tel qu'on l'emploie dans les laboratoires , convient très bien comme poudre colorante. Il suffit de le pulvériser , puis de l'humecter avec de l'eau gommée , de le faire évaporer jusqu'à siccité , de le pulvériser de nouveau , et enfin de le faire passer , d'abord dans un tamis à mailles assez écartées , pour extraire les grains trop gros , et ensuite de l'agiter dans un tamis à mailles fines , pour en faire sortir la poussière la plus ténue , dont la présence rendrait les figures confuses. Par ce procédé , on obtient une poudre d'un grain égal et d'une densité telle , qu'elle trace des figures d'une netteté et d'une finesse de trait admirables.

Quant au papier, il ne doit pas être trop fort; il faut le faire tremper dans une eau légèrement gommée, et, quand on veut s'en servir, le faire égoutter d'abord, puis ensuite le placer entre des linges, sur une table, pour enlever la portion de liquide qui ruissèle à la surface, en prenant garde cependant de ne pas trop le dessécher. Alors on place la plaque sur une table où l'on a fait des repères, afin d'appliquer, dans une direction convenable, la feuille de papier, qu'il faut ensuite tamponner avec un linge; puis enfin, presser avec un corps plan et un peu lourd, de manière à écraser et à faire adhérer les grains de pain de tournesol.

Par ce procédé on obtient, en peu de temps, un grand nombre de figures qu'on peut ensuite réduire au pantographe, à une échelle convenable pour qu'on puisse facilement saisir les rapports qu'elles ont entre elles et les classer par séries. Les empreintes originales sont d'ailleurs extrêmement utiles lorsqu'on veut refaire les mêmes figures, parce qu'elles fournissent le moyen de retrouver avec une suffisante exactitude la position des points à fixer.

Il faut noter que ces figures imprimées sont toujours un peu plus petites que la plaque qui les a produites, parce que le papier, en se séchant, se retire, et, même assez souvent, plus dans un sens que dans l'autre; de sorte que si l'on avait des mesures très exactes à prendre, il faudrait le faire sur la plaque même, ou bien il faudrait tirer une contre-épreuve de la figure à l'instant où elle vient d'être imprimée, ce qui se fait facilement en plaçant l'épreuve même sur une surface plane, et en la recouvrant d'une feuille de papier sèche qu'on presse dessus pendant quelques instants, et qu'on enlève avant qu'elle ait pu de-

venir humide, par conséquent avant qu'elle se soit allongée. La contre-épreuve qu'on obtient ainsi est encore suffisamment marquée, et elle est une représentation fidèle de la figure tracée sur la plaque.

Dans le cas où l'on veut obtenir des séries complètes de modes de division, c'est-à-dire des séries composées des modes les plus simples et des modes les plus compliqués, il faut employer plusieurs plaques de même contour et de mêmes dimensions transversales, mais d'épaisseur différente : les plaques les plus épaisses donnant facilement et avec plus de pureté les modes les plus simples, et les plaques les plus minces les modes les plus compliqués.

Les plaques dont on a fait usage avaient en général de grandes dimensions, au moins 30 à 40 et même 50 cent., soit de diamètre, soit de côté ou de longueur : elles étaient toutes en laiton laminé, choisi avec soin, et dressées sur une table de fonte plane et épaisse, au moyen d'un maillet de bois. D'abord on les faisait recuire pendant un quart d'heure avant de les dresser ; ensuite on les a dressées et essayées avant de les faire recuire, et, le plus souvent, il est arrivé qu'elles allaient très bien sans être recuites, ou, que, si elles allaient mal, le recuit ne les rendait pas meilleures. Il arrive souvent aussi que des plaques qui ne vibrent d'abord qu'avec peine finissent, après un certain temps, par résonner parfaitement, soit que le temps, soit que les vibrations elles-mêmes, ou bien ces deux causes réunies apportent des modifications dans l'arrangement des molécules qui les constituent. Mais il arrive aussi que des plaques préparées avec tout le soin possible ne peuvent jamais produire de figures bien régulières.

L'épaisseur des plaques employées a varié de 1^{mm} jusqu'à 3^{mm}.

§. II. *Des modes de division des plaques carrées.*

Chladni, comme nous venons de le dire, avait rapporté toutes les figures acoustiques des plaques carrées à des systèmes de lignes parallèles aux côtés des plaques; et il n'est nullement douteux que ces figures, quelque compliquées qu'elles soient, ne puissent en effet être ramenées soit à des lignes parallèles, dans un seul sens, soit à des lignes parallèles, dans les deux sens. Mais, cependant, jamais on n'obtient de ces figures composées de lignes droites ou de lignes qui se coupent perpendiculairement, comme Chladni en a représenté dans son traité; et, quand on cherche à en produire, en multipliant les points d'appui, les lignes se redressent un peu, il est vrai, mais le son devient sourd et rauque, et aussitôt qu'on abandonne la plaque à elle-même, elle produit avec une régularité extrême, avec une grande pureté de son, le mode de division distordu qu'on avait cherché à régulariser. Les modes de division composés du même nombre de lignes, dans les deux sens, sont les seuls qui présentent une sorte de régularité, encore ne sont-ce que les plus simples : tous les autres, quelque précaution qu'on prenne, sont toujours plus ou moins déformés.

On pourrait penser que ces déformations dépendent de quelque irrégularité de structure, ou bien de ce que les plaques ont été mal dressées; mais il n'en est point ainsi, car les mêmes altérations se reproduisent dans toutes les plaques pour les mêmes modes de division. Ainsi, il est impossible d'obtenir réguliers les modes de division $1|2$, $2|3$, $3|4$, $4|5$, où le nombre des lignes, dans un sens, diffère d'une unité du nombre des lignes dans l'autre sens; il en est de même des modes $0|3$, $1|4$, $2|5$, $3|6$, etc., tandis que, au contraire, ces mêmes modes de division

altérés d'une certaine manière, d'une manière analogue pour tous, se montrent avec beaucoup de régularité. Il semble, en un mot, que, dans les figures que Chladni a désignées sous le nom de distorsions, les lignes nodales soient dans un état d'équilibre stable, tandis que, dans celles qui approchent de former un réseau composé de lignes parallèles ou perpendiculaires, ces lignes soient dans un état d'équilibre instable.

D'après ce simple aperçu, on serait donc conduit à regarder les figures que Chladni appelait régulières, comme des distorsions, des transformations, des modifications, et à regarder au contraire celles qu'il prenait pour des distorsions, comme étant les figures véritablement régulières. Et en effet, les modes de division où il y a une ou bien deux diagonales nodales, soit seules, soit avec un carré inscrit, un ou plusieurs rectangles dont les côtés sont parallèles à la direction des diagonales; en un mot les modes composés de lignes diagonales ou parallèles aux diagonales sont, avec les modes composés du même nombre de lignes parallèles, dans les deux sens, les seuls qui sortent avec pureté et sans effort, ce qui conduit à penser que, pour que les figures soient fixes et régulières, il faut que les lignes de repos soient disposées par rapport aux plus grandes et aux plus petites dimensions de la plaque.

Lorsqu'on considère un certain nombre de ces figures soi-disant altérées, on ne tarde pas à reconnaître qu'il en est qui ont de l'analogie entre elles, qui sont susceptibles d'être disposées par séries, et enfin que toutes celles dans lesquelles le nombre des lignes, dans un sens, diffère de la même quantité du nombre des lignes dans l'autre sens, présentent le même caractère : ainsi, en nous servant toujours de la notation de Chladni, 2|4, 3|5, 4|6, etc., 0|4,

1|5, 2|6, etc., ont une physionomie commune. En conséquence, nous coordonnerons toutes ces figures par séries que nous désignerons par le chiffre qui indique la différence entre les nombres des lignes dans les deux sens.

Lorsque cette différence est un nombre pair, les figures peuvent exister de deux manières, dans lesquelles elles sont également fixes, attendu que, dans l'une, il y a toujours deux diagonales nodales, et que, dans l'autre, les lignes principales sont parallèles aux diagonales. Nous désignerons ces doubles séries par les numéros 1 et 2, en regardant comme la première celle qui présente des diagonales nodales.

La *Pl. II* renferme les sept premières séries avec les doubles des deuxième, quatrième et sixième séries. On voit, au premier coup d'œil, qu'une figure quelconque de chaque série horizontale se compose toujours de la première figure qui est à gauche, sur laquelle se trouvent entées un plus ou moins grand nombre d'autres lignes, dont la disposition a un caractère analogue dans toutes les figures de la même série. Ainsi 0|2, deuxième série, n° 1, se retrouve dans 1|3, 2|4.....; 0|2, deuxième série, n° 2, se retrouve dans 1|3, 2|4..... Il est une observation à faire pour la série n° 1 : 0|1, qui en est la figure caractéristique, peut bien être produit, au moins sur des plaques très petites, mais alors le nombre des vibrations est indéterminé et dépend uniquement de la manière dont l'archet accroche le bord de la plaque. On peut également noter que 0|0 correspond au cas d'une plaque carrée qui se meut parallèlement à elle-même et dont le nombre des vibrations est également indéterminé.

Maintenant, si l'on considère successivement toutes les figures d'une même série verticale, par exemple, 1|1, 1|2, 1|3, 1|4, ... 2|2, 2|3, 2|4, 2|5...., on reconnaît que la figure

la plus élevée, $1|1$, $2|2$, etc., se retrouve dans toutes les figures situées au-dessous. Ainsi une figure quelconque présente toujours en même temps le caractère propre à la première figure de la série horizontale à laquelle elle appartient, et le caractère propre à la première figure de la colonne verticale dans laquelle elle se trouve ; mais de plus elle n'est jamais formée que de la réunion de ces deux figures, sans addition d'aucune ligne étrangère ; seulement les lignes des deux figures qui la composent peuvent être plus ou moins infléchies ou déformées. Par exemple, dans $6|12$, sixième série, n° 1, on retrouve d'abord $0|6$ qui n'est point altéré, ensuite $6|6$ dont les carrés en se désunissant sont devenus des cercles qui se sont placés dans les carrés de $0|6$. Avec un peu d'attention, il est facile de distinguer, dans les figures les plus compliquées et qui paraissent le plus éloignées de leurs figures composantes, ces dernières figures, malgré les altérations quelquefois très grandes dont elles sont affectées.

Dans la *Pl. II* on a représenté par des lignes pleines, ce qui appartient à l'une des séries de figures composantes, et par des lignes ponctuées ce qui appartient à l'autre série. Lorsqu'on conserve du doute sur la manière dont une figure est engendrée, il suffit de construire, sur un même carré, les deux figures composantes supposées réduites à des lignes droites parallèles aux diagonales ou aux côtés, pour voir que le canevas qu'on forme ainsi renferme constamment toutes les lignes de la figure dont il s'agit.

Les figures acoustiques des plaques carrées peuvent donc être divisées en figures élémentaires ou génératrices, et en figures composées ; et, les premières étant données, on peut en déduire les secondes, sinon dans leurs particula-

rités, au moins dans leur ensemble. Or, comme les figures élémentaires sont très simples, que celles de la colonne horizontale sont formées de lignes qu'on peut supposer être droites, et se coupant perpendiculairement; que celles de la colonne verticale sont alternativement composées d'une ou de deux diagonales, de rectangles et de carrés dont les côtés sont parallèles aux diagonales, et dont la disposition peut être déterminée par analogie, il s'ensuit qu'on peut assigner, à *priori*, le caractère général d'une figure quelconque, si élevée qu'on puisse supposer la série à laquelle elle appartient.

Les remarques suivantes, qu'on peut tirer de l'examen attentif de la *Pl. II*, achèveront de montrer qu'en effet, on peut prévoir ainsi le caractère général d'une figure quelconque.

Premièrement. Lorsqu'il y a une seule diagonale nodale, dans l'une des figures génératrices, ce qui a lieu toutes les fois que la différence entre les nombres des lignes dans les deux sens est un nombre impair, elle se retrouve toujours, et sans altération, dans toutes les figures composées.

Deuxièmement. Lorsqu'il y a deux diagonales nodales dans l'une des figures génératrices, elles restent toujours intactes dans les figures composées.

Troisièmement. Lorsque, dans l'une des figures génératrices, il y a deux lignes qui tombent perpendiculairement sur le milieu des côtés, elles se retrouvent sans altération, quand, dans l'autre figure génératrice, il y a deux diagonales, ou quand il n'y en a point; elles se déforment, au contraire, s'il y a une seule diagonale.

Quatrièmement. Toutes les fois que le nombre des lignes dans un sens est double du nombre des lignes dans

l'autre sens, comme dans 2|4, 3|6, etc., la figure est un composé de carrés dont les côtés sont parallèles aux diagonales, dans chacun desquels se trouve un cercle; et ces cercles résultent de la déformation de la figure élémentaire qui se compose de lignes parallèles aux côtés de la plaque; l'autre figure génératrice n'est jamais altérée.

Cinquièmement. Lorsque le nombre des lignes dans un sens est triple de celui des lignes dans l'autre sens, comme dans 2|6, 3|9, etc., il y a toujours de semblables cercles renfermés dans des carrés, mais dont les côtés sont parallèles à ceux de la plaque; et c'est alors la figure génératrice formée de lignes parallèles aux côtés de la plaque qui reste sans altération, tandis que l'autre génératrice forme les cercles. La différence entre les nombres des lignes de la figure composée étant toujours alors un nombre pair, il faut noter que cette disposition particulière de lignes nodales n'est dévolue qu'aux numéros 2 de chaque série paire.

On s'est borné, dans la *Pl. II*, à représenter les sept premières séries de figures, afin de ne pas accroître démesurément la grandeur de cette planche; mais ces recherches ont été poussées beaucoup plus loin: on a obtenu les sept premières séries jusqu'à 10|10 combiné avec 0|6, ainsi que les 7^{me}, 8^{me}, n^o 1 et 2, 9^{me}, 10^{me}, n^o 1 et 2; de sorte qu'on a pu constater que jusqu'à 0|10 combiné avec 10|10, et même beaucoup plus loin, au moyen de quelques figures isolées, tous les caractères généraux qui viennent d'être décrits persistaient constamment.

La possibilité de coordonner toutes ces figures par séries, la disposition des lignes de repos par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, ne peuvent laisser dans l'esprit aucun doute sur

la nature même de ces figures : il est impossible maintenant de les regarder comme des distorsions.

Les figures composées de lignes parallèles ou de lignes qui se coupent perpendiculairement ne peuvent être considérées que comme des limites dont les lignes nodales, par leurs modifications, peuvent s'approcher, mais qu'elles ne peuvent jamais atteindre. Ainsi, *Pl. III*, 2|4 peut se présenter comme *fig.* 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, mais jamais comme *fig.* 5. Il est possible, par des modifications dans la position des points fixés, de faire passer la figure par les phases, *fig.* 1, 2, 3, 8, 7, 6; mais sans qu'on puisse obtenir la *fig.* 5.

De même, 3|7, *fig.* 12, peut se rapprocher, par des transformations successives, *fig.* 11 et 10, de 3|7 composé de lignes qui se coupent rectangulairement, *fig.* 9, mais cette dernière figure ne peut jamais être obtenue. 5|7, deuxième série, n° 1, *fig.* 13, passe facilement à 5|7, deuxième série, n° 2, *fig.* 16, par des intermédiaires tels que les *fig.* 14 et 15, et cependant on ne l'obtient jamais composé de lignes droites. 4|8, quatrième série, n° 1, *fig.* 17, passe graduellement, *fig.* 18, à 4|8, *fig.* 19, composé de lignes qui n'approchent pas plus d'être droites; et de là cette même figure passe à 4|8, quatrième série, n° 2, *fig.* 20 et 21. 5|9, quatrième série, n° 1, *fig.* 22, passe par la *fig.* 23 à la *fig.* 24, formant un réseau dont l'ensemble approche plus d'un système de lignes droites, mais cependant qui est bien loin de la régularité géométrique que Chladni avait attribuée à ces sortes de figures.

Les modes de division où il n'y a qu'une seule diagonale nodale, c'est-à-dire tous ceux des séries impaires, n'étant point symétriques, par rapport aux quatre côtés, il s'ensuit qu'ils peuvent affecter deux positions différentes; or

le même mode peut passer de l'une de ces positions à l'autre par des modifications graduelles dans la disposition des lignes nodales, et, par conséquent, il semblerait que ces lignes devraient devenir droites et parallèles aux côtés de la plaque, lorsqu'elles sont amenées entre les deux positions extrêmes. Cependant, n'importe comme on s'y prenne, elles ne le deviennent jamais, elles ne se coupent jamais perpendiculairement, au moins d'une manière permanente, et on les voit se couper tantôt à une place, tantôt à l'autre, mais seulement pendant un instant très court. Les *fig.* 36 à 40 représentent une suite de transformations de cette espèce, pour le mode de division 4|5. Pour produire ce phénomène, il faut fixer la plaque par son centre de figure, poser les bouts de deux doigts sur l'un de ses bords, en deux points où aboutissent deux lignes nodales voisines, puis ébranler avec l'archet appliqué entre ces deux points; et, quand on tient bien le son, faire glisser les doigts lentement le long du bord de la plaque, en maintenant entre eux un écart convenable. En s'y prenant avec adresse, on voit la figure passer graduellement d'une position à l'autre, et l'on peut même la faire tourner tout autour de la plaque plusieurs fois de suite.

En résumé, lorsqu'on considère que les figures, telles que les représente la *Pl. II*, sont stables, qu'elles sortent comme spontanément, qu'elles sont formées de lignes qui sont parallèles, les unes aux diagonales, les autres aux côtés de de la plaque, c'est-à-dire aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, il est impossible de ne pas admettre que ces figures sont les véritables figures types, et que toutes les autres ne sont que des transformations ou des passages d'une figure à une autre.

Mais s'il pouvait rester encore quelque doute à ce sujet, il serait détruit, ce nous semble, par les observations suivantes relatives à plusieurs particularités que présentent les lignes nodales. Par exemple, ces lignes offrent souvent des inflexions en certains points de leur étendue, comme en n, n', n'', n''' , dans 1|5, deuxième série, n° 4, *Pl. II* et *fig. 25, Pl. III*. On ne sait comment expliquer cette particularité dans l'hypothèse de Chladni; mais si l'on admet que cette figure est formée, d'une part, de deux lignes perpendiculaires entre elles aa', bb' , tombant sur le milieu des côtés de la plaque, et de l'autre de quatre lignes parallèles à chaque diagonale, $cc', dd', ee', fg, de, cg, cf, d'e'$, on conçoit que ces inflexions sont produites par l'intersection de celles des diagonales qui passent par ces mêmes points n, n', n'', n''' . Il est peu de figures où ne se rencontrent des particularités du même genre. Il arrive souvent aussi qu'il existe des inflexions sur des lignes qui, au premier abord, sembleraient devoir être des parallèles aux côtés de la plaque, et dont la production s'explique avec une égale facilité. Par exemple 2|8, sixième série, n° 1, *Pl. II*, et *fig. 26, Pl. III*, présente en n, n', n'', n''' , des inflexions bien prononcées; or le canevas de cette figure, indiqué par des lignes ponctuées, se compose d'abord de deux lignes parallèles aux côtés, dans les deux sens, ensuite de quatre lignes parallèles à chaque diagonale et des diagonales elles-mêmes; il est facile de voir qu'en inscrivant dans ce canevas la figure acoustique expérimentale, elle doit présenter des inflexions aux points n, n', n'', n''' . Une autre particularité dont l'hypothèse de Chladni ne saurait non plus rendre compte, c'est qu'il existe souvent, dans certaines figures, des espaces assez étendus où les lignes se tracent mal, ou même pas

du tout, et où le sable paraît immobile, comme dans 3|9, sixième série, n° 1, *Pl. II*, et *fig. 27, Pl. III*. Or si l'on fait la construction de cette figure, en la supposant formée de trois lignes parallèles aux côtés, dans les deux sens, et de cinq lignes en diagonale, aussi dans les deux sens, comme on l'a indiqué par un réseau de lignes ponctuées, on voit qu'aux points où le sable reste immobile, il y a plusieurs lignes qui se coupent et qui forment entre elles des angles aigus, et què, par conséquent, l'amplitude des oscillations doit y être trop petite pour que le sable puisse s'y mouvoir.

Enfin, il n'est aucune particularité d'inflexion, de direction des lignes nodales qui ne puisse s'expliquer dans la nouvelle manière d'envisager le phénomène de la génération des figures acoustiques : on peut choisir, au hasard, une figure de la *Pl. II*, et si l'on en fait le canevas, ou construction géométrique, on verra que, non-seulement elle peut être inscrite dans ce canevas, mais que de plus, ses irrégularités, si elle en présente, s'expliquent parfaitement bien. Pour rendre ceci plus frappant, par des exemples, on a représenté, *fig. 28 à 35, Pl. III*, quelques-uns des modes de division de la *Pl. II*, avec les lignes de construction qui constituent le canevas de chacun d'eux. Il est facile, avec un peu d'attention, de distinguer ce qui, dans chaque mode, appartient à l'une ou à l'autre des figures génératrices; et ensuite de voir comment les lignes qui se coupent dans la construction se désunissent pour former des cercles isolés, des triangles dont les angles sont arrondis, et une infinité d'autres figures d'un aspect en général gracieux.

On peut remarquer que dans aucun mode de division on ne voit de lignes qui se coupent, et que souvent une même ligne marche en serpentant à travers toute la figure,

dont elle forme à elle seule une grande partie; c'est ce qu'on voit très bien *fig.* 34.

Nous admettrons donc que toutes les figures acoustiques des plaques carrées sont composées de lignes parallèles aux côtés, toujours en nombre égal pour les deux sens, et de lignes parallèles aux diagonales, en nombre égal ou inégal pour les deux sens, et que ces deux systèmes de lignes, en se combinant, engendrent toutes les figures.

Cette conclusion, tirée de l'examen des faits, paraîtra bien plus rigoureuse lorsqu'on verra, par la suite de ce travail, que, pour tous les polygones réguliers, la disposition des figures se trouve ainsi liée avec les directions de moindre et de plus grande résistance à la flexion.

En conséquence de ce qui précède, la notation de Chaldni doit être changée entièrement : les figures génératrices formées de lignes parallèles aux côtés de la plaque devront être désignées ainsi : 0|0P, 1|1P, 2|2P, et ainsi de suite; ce qui voudra dire : point de lignes parallèles, une ligne, deux lignes parallèles dans les deux sens, etc. Les figures génératrices composées de lignes en diagonale pourront être désignées ainsi : 0|1D, ou 0|1 diagonale, 1|1D, 2|2D, 3|3D... Quant aux figures composées, leur notation devra nécessairement se former des notations réunies des deux figures génératrices; par exemple, 6|6P + 4|4D indiquera que la figure se compose de six parallèles aux côtés et de quatre lignes en diagonale, dans les deux sens : ce sera donc la figure 6|10, deuxième série, n° 2, *Pl. II*. Il est clair que, avec cette notation, les doubles séries se trouvent tout naturellement supprimées.

Toutes les plaques dont le contour est un polygone ré-

gulier, présentent, comme les plaques carrées, des figures acoustiques de deux espèces, les unes qui sont symétriques par rapport à tous les côtés du polygone, les autres qui ne le sont pas. Dans la suite de ce travail, on ne parlera que des premières, les autres feront l'objet d'un travail subséquent. On se bornera à dire ici que les figures qui ne sont pas symétriques par rapport à tous les côtés sont soumises aux mêmes lois de formation que les autres, et que, si on les laisse de côté, pour l'instant, c'est que le temps a manqué pour les coordonner.

Pour ne pas augmenter, outre mesure, le nombre des planches, on se bornera également, pour les polygones dont on va parler, à ne donner que les figures indispensables à l'exposition des phénomènes.

§ III. *Des modes de division des plaques triangulaires.*

Lorsqu'on considère attentivement un grand nombre de figures acoustiques de plaques triangulaires, on ne tarde pas à reconnaître qu'il y en a qui sont simples et d'autres qui sont composées : que les premières doivent être divisées en deux classes, les unes formées de lignes parallèles aux côtés de la plaque, les autres de lignes perpendiculaires à ces mêmes côtés; et enfin que, comme pour les plaques carrées, toutes les autres figures sont des combinaisons des figures de ces deux premières classes.

Les *fig. 1, 2, 3, 4, 5, Pl. IV*, représentent les modes de division les plus simples, composés de lignes parallèles aux côtés de la plaque. La formation des deux premières figures est facile à saisir; pour la troisième, la quatrième et la cinquième, il est également facile de voir que si l'on fait passer, dans les trois sens, des droites parallèles, disposées comme celles qui ont été ponctuées dans chacune

de ces figures, il en résultera une construction, un canevas, dans lequel la figure sera comprise. Il suffira de supposer, pour avoir ces figures telles qu'elles sont, que ces lignes de construction se sont désunies à leurs intersections, de manière à former des triangles isolés, des hexagones dont les angles se sont arrondis. Les aspects variés sous lesquels ces mêmes figures se montrent dans leurs transformations, justifient pleinement cette supposition ; car il arrive souvent que, dans une partie de la figure, la désunion ne s'opère pas complètement et que les triangles, les hexagones ne s'arrondissent qu'imparfaitement.

Les *fig.* 6, 7, 8 et 9, représentent les modes de division les plus simples, composés de lignes nodales perpendiculaires aux côtés de la plaque. Les lignes de construction ont été ponctuées, et les lignes nodales sont en lignes pleines : il est facile de suivre la génération de ces dernières.

La *fig.* 10 est un exemple du mode de division composé. Si l'on suppose que la *fig.* 6 s'ajoute à la *fig.* 5, on aura la *fig.* 10, où avec quelque attention on distingue ce qui appartient à chaque génératrice.

Les figures génératrices formées de lignes parallèles aux côtés peuvent être désignées ainsi: 1|1|1 P, 2|2|2 P, etc. ; celles qui sont formées par des lignes normales aux côtés peuvent l'être de cette manière: 1|1|1 N, 2|2|2 N, etc. Enfin les figures composées seront désignées par la réunion de ces deux notations : ainsi, par exemple, la *fig.* 10 aura pour notation 1|1|1 N + 5|5|5 P.

On conçoit donc que toutes les figures des plaques triangulaires peuvent être disposées par séries, comme celles des plaques carrées : et, en effet si l'on place, sur une même colonne horizontale, toutes les génératrices formées

de lignes parallèles aux côtés du triangle, en les arrangeant par ordre; et sur une même colonne verticale, toutes les génératrices formées de lignes normales, on dispose ainsi un tableau à double entrée dans lequel chaque figure composée trouve naturellement sa place, à l'intersection des deux colonnes horizontale et verticale, qui renferment ses génératrices. A un petit nombre d'exceptions près, on a obtenu toutes les figures comprises sous les génératrices 1|1|1 P à 6|6|6 P, 1|1|1 N à 9|9|9 N.

Dans un triangle équilatéral, les axes de symétrie, ou perpendiculaires abaissées des sommets sur le milieu des côtés, sont les directions de plus grande résistance à la flexion; les côtés sont les directions de moindre résistance à la flexion; il suit de là que les lignes nodales sont, pour ce polygone, disposées comme pour le carré, puisque, dans l'une des séries de génératrices, elles sont parallèles aux côtés, et que dans l'autre, elles sont perpendiculaires aux côtés ou parallèles aux axes de symétrie.

En général les figures acoustiques des plaques triangulaires sont plus compliquées que celles des plaques carrées, et il est plus difficile de saisir au premier coup d'œil, dans les figures composées, ce qui appartient à l'une et à l'autre génératrice; néanmoins on a pu faire le canevas ou la construction géométrique de toutes les figures qui ont été obtenues.

On observe entre ces figures et celles des plaques carrées, des analogies qui sont sans doute encore plus réelles qu'apparentes: c'est ainsi que les génératrices formées de lignes parallèles aux côtés paraissent analogues pour les plaques de ces deux contours, non pas au premier coup d'œil, mais après un examen attentif; en effet, dans les plaques carrées, ces lignes par leurs rencontres, engen-

drent des carrés dont les angles se désunissent, et qui se transforment en cercles, dans les figures composées; et de même aussi, dans les triangles, l'entrecroisement des lignes parallèles aux côtés produit des triangles qui en se désunissant et en s'arrondissant par les angles, deviennent également des cercles. On peut faire des rapprochements analogues, pour les génératrices formées de lignes normales aux côtés. Par conséquent, les figures composées doivent aussi avoir une certaine analogie dans les deux polygones, et en effet on retrouve dans les triangles, des séries de figures qui ont une analogie frappante avec celles des plaques carrées; seulement ce qui, dans ces dernières, existe sur les quatre angles ou sur les quatre côtés, s'observe sur les trois angles ou les trois côtés dans les premières. Par exemple, les figures 1|3, 3|5, 5|7, *Pl. II*, se retrouvent aussi dans les triangles. On pourrait établir beaucoup d'autres rapprochements du même genre.

§ IV. *Des modes de division des plaques pentagones et de ceux des plaques heptagones.*

Les modes de division des plaques de ces deux contours ont une telle analogie entre eux, qu'il serait inutile de les examiner séparément. En effet, pour les uns comme pour les autres, on trouve d'abord une série de figures génératrices composées de lignes parallèles aux côtés, ensuite une seule figure génératrice composée de lignes normales aux côtés, ces lignes se réduisant aux axes de symétrie du polygone, *fig. 15* et *fig. 22*. Mais ce qui est remarquable, c'est que dans les figures composées uniquement de parallèles aux côtés, le même nombre de lignes peut se disposer de plusieurs manières différentes, qui donnent naissance à des figures compliquées à des degrés divers, selon que ces

lignes sont plus près d'un angle, d'un côté ou du centre de figure de la plaque.

Dans les pentagones, une ligne nodale parallèle peut exister de trois manières; deux lignes parallèles peuvent se placer de quatre manières; trois lignes, de cinq manières; quatre lignes, de six manières.

Dans les heptagones, une ligne nodale peut occuper quatre positions; deux, cinq positions; trois, six positions; quatre, sept positions. Les *fig.* 11, 12 et 13 représentent pour les pentagones, les trois modes de division composés d'une seule ligne parallèle à chaque côté, avec la construction ponctuée. La *fig.* 14 est de tous les modes de division composés de deux lignes parallèles celui qui est le plus simple. La *fig.* 16 représente un mode de division composé résultant de la combinaison de la *fig.* 12 avec la génératrice formée d'une ligne normale sur chaque côté, *fig.* 15.

Les *fig.* 17, 18, 19, 20 représentent, pour les heptagones, quatre modes de division formés d'une seule parallèle à chaque côté; et la *fig.* 21, le mode le plus simple de tous ceux qui résultent de l'entrecroisement de deux lignes parallèles. La *fig.* 23 est un mode de division composé, résultant de la combinaison de la *fig.* 17 avec la génératrice formée d'une ligne normale sur chaque côté, *fig.* 22.

Ces exemples suffiront pour montrer comment le même nombre de lignes parallèles peut donner naissance à des figures plus ou moins compliquées, selon que ces lignes occupent telle ou telle position.

D'après ce que nous venons de dire, on conçoit que pour ces deux sortes de polygones, les figures acoustiques ne peuvent former que deux séries, la première renfer-

mant des figures formées de lignes parallèles aux côtés, la seconde des figures résultant de la combinaison de celles de la première série avec une seule normale sur chaque côté.

Dans le pentagone et dans l'heptagone, les axes de symétrie sont les directions de plus grande résistance à la flexion : les directions de moindre résistance à la flexion, dans le pentagone, sont les droites qui passent par deux angles opposés ; dans l'heptagone, ce sont les plus grandes transversales qu'on puisse faire passer dans ce polygone : dans l'un et l'autre cas, ces directions de moindre résistance sont parallèles aux côtés. En conséquence, les lignes nodales sont encore, pour ces deux polygones, disposées par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, comme dans le carré et le triangle équilatéral.

En suivant toujours le même genre de notation que précédemment, les génératrices formées de lignes nodales parallèles aux côtés doivent être désignées, pour les pentagones, par $\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{P}....$, pour les heptagones, par $\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{P}....$; la figure génératrice composée d'une seule normale à chaque côté, doit l'être par $\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{N}$, pour le premier polygone, et par $\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{1}|\mathbf{N}$, pour le second. La notation des figures composées se formera de la réunion des notations des figures génératrices.

§ V. *Des modes de division des plaques hexagones.*

De même que pour les polygones précédents, les modes de division des plaques hexagones se rapportent tous à deux séries de figures génératrices, l'une formée de lignes parallèles aux côtés, l'autre de lignes normales aux côtés. Lorsque le nombre des lignes parallèles aux côtés est pair, *fig. 25* et *27*, les entrecroisements de ces lignes produisent des

triangles et des hexagones dont les sommets opposés se désunissent et qui se transforment en un plus ou moins grand nombre de cercles, selon le nombre des lignes qui se croisent; c'est comme dans les triangles. Lorsque le nombre de ces lignes est impair, les phénomènes se rapprochent plus de ce qui a lieu dans les carrés, *fig.* 24 et 26.

Les génératrices composées de lignes normales aux côtés, *fig.* 28, 29, 30, 31 et 32, présentent deux particularités remarquables: d'abord, le même nombre de lignes peut produire des figures différentes, selon que ces lignes sont plus loin ou plus près du centre de figure de la plaque. Ensuite, si elles sont en nombre pair, il en résulte toujours des cercles, comme dans les plaques triangulaires, *fig.* 29 et 30; et, si le nombre des lignes est impair, il en résulte toujours des triangles, *fig.* 31 et 32. Les *fig.* 29 et 30 sont produites par deux perpendiculaires, les *fig.* 31 et 32 par trois perpendiculaires, bien entendu dans les trois sens. Une seule ligne normale, pour les trois directions, ne peut exister que d'une seule manière. On obtient facilement 2, 3, 4, 7, 8 lignes nodales perpendiculaires sur chaque côté, et sous les deux aspects qui viennent d'être indiqués; mais cinq perpendiculaires n'ont pu être obtenues que d'une seule manière, sous la forme la plus simple; et cependant on a obtenu une figure composée, dans laquelle entrent cinq normales disposées de la seconde manière. Six lignes perpendiculaires n'ont pu être obtenues que de la seconde manière. A ce petit nombre d'exceptions près, toutes les figures composées résultant de la combinaison de 1 à 6 parallèles aux côtés et de 1 à 8 normales ont pu être produites et imprimées. La *fig.* 33 est un exemple de mode de division composé, résultant de la combinaison de la *fig.* 25 et de la *fig.* 31.

Les modes de division des plaques hexagones seront donc susceptibles, comme ceux des polygones précédents, d'être coordonnés par séries constituant un tableau à double entrée. Il suffira pour cela de placer, sur une même colonne horizontale et par ordre de complication, les génératrices formées de lignes parallèles aux côtés ; et, sur une même colonne verticale, les génératrices formées de lignes normales ; toutes les autres figures prendront naturellement place à l'intersection des colonnes horizontale et verticale qui comprennent leurs génératrices.

La notation des modes de division des plaques hexagones doit être la même que celle des triangles équilatéraux, attendu que, dans un hexagone, les côtés étant parallèles deux à deux, les lignes nodales se rapportent de même à trois directions. Ainsi les génératrices formées de lignes parallèles aux côtés seront désignées par $1|1|1 P$, $2|2|2 P$, etc. ; les génératrices formées de lignes normales aux côtés, le seront par $1|1|1 N$, $2|2|2 N$, etc. Mais comme ces dernières génératrices sont doubles, à l'exception de la première, celle des deux où les lignes nodales sont le plus éloignées du centre de figure, prendra le n^o 1, et l'autre le n^o 2.

Les figures composées des plaques hexagones, figures qui sont quelquefois d'une complication extrême, ont, les unes, une grande analogie avec celles des plaques triangulaires, les autres avec celles des plaques carrées ; et enfin, il en est qui commencent à ressembler aux figures les plus simples des plaques circulaires.

Les figures génératrices formées de normales aux côtés offrent une particularité remarquable, dans leur passage à d'autres figures : si elles sont formées de lignes en nombre pair, ce qui donne naissance à des cercles, *fig.* 29 et

30, ces cercles, engendrés par des triangles résultant de l'entrecroisement des normales, peuvent se transformer en triangles; mais alors la figure n'est plus symétrique pour chacune de ses moitiés, *fig. 34*, modification de *fig. 30*. Au contraire, si le nombre des lignes normales est impair, ce qui engendre un réseau de lignes nodales formé de triangles, ces triangles pourront se transformer en cercles, et alors la figure deviendra également dissymétrique. Voyez *fig. 35*, qui est une modification de *fig. 31*.

Dans l'hexagone, les axes de symétrie qui tombent perpendiculairement sur les milieux de deux côtés parallèles sont les directions de plus grande résistance à la flexion; les bissectrices, qui sont aussi des axes de symétrie, sont les directions de moindre résistance à la flexion; elles sont d'ailleurs parallèles aux côtés: il suit de là que pour ce polygone, les lignes de repos sont encore disposées par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, puisque les unes sont parallèles et les autres normales aux côtés.

§ VI. *Des modes de division des plaques octogones.*

Les figures acoustiques des plaques octogones sont plus compliquées que celles des hexagones; néanmoins elles se divisent encore en figures simples ou génératrices et en figures composées. Les génératrices sont formées, les unes de lignes parallèles aux côtés, les autres de lignes qui sont les bissectrices ou des parallèles aux bissectrices. Selon que les lignes parallèles aux côtés sont en nombre pair ou en nombre impair, les figures acoustiques qui résultent de leurs entrecroisements présentent un aspect différent, comme on peut le voir *fig. 36* à *40*. De plus le même nombre de lignes engendre deux

figures, selon que ces lignes sont plus loin ou plus près des bords de la plaque. Ainsi les modes de division, *fig. 37* et *fig. 38*, sont engendrés par deux lignes parallèles aux côtés, s'entrecroisant dans les quatre directions; de même les modes, *fig. 39* et *40*, sont formés par trois lignes parallèles aux côtés. Il est clair qu'une ligne parallèle ne peut exister que d'une seule manière, *fig. 36*.

Les génératrices composées des bissectrices ou de lignes qui leur sont parallèles, *fig. 41* à *44*, ont aussi deux manières d'être dépendantes de la position du même nombre de lignes placées plus ou moins loin du centre de figure de la plaque. Les modes de division, *fig. 42* et *43*, sont formés par deux lignes parallèles aux bissectrices; de même les modes, *fig. 44* et *45*, résultent de l'entrecroisement dans les quatre sens de trois lignes dont l'une est une bissectrice, et les deux autres des lignes qui lui sont parallèles.

Les lignes ponctuées tracées sur chaque figure sont les lignes de construction qui composent le canevas de chaque mode de division.

La *fig. 46* est un exemple de mode de division composé résultant de la combinaison des deux génératrices, *fig. 40* et *fig. 42*.

Quant à la notation à assigner aux figures acoustiques des plaques octogones, il est facile de la déterminer: pour les génératrices formées de lignes parallèles aux côtés, on aura $1|1|1|1$ P, $2|2|2|2$ P, n^o 1 et 2; $3|3|3|3$ P, n^o 1 et 2, etc., puisque les côtés d'un octogone étant parallèles deux à deux, on a des lignes dans quatre directions. Pour les génératrices formées de lignes ayant la direction des bissectrices, on aura $1|1|1|1$ B, $2|2|2|2$ B, n^o 1 et 2, etc. La notation des figures composées sera

toujours formée de la réunion des notations propres à chaque figure génératrice.

Les modes de division des plaques octogones ne se produisent pas avec facilité; ils sont souvent irréguliers; et, quoiqu'on ait opéré sur trois plaques d'épaisseur différente, dressées avec soin, on n'a pu obtenir qu'une soixantaine de modes de division symétriques sur tous les côtés; et presque tous ces modes ne dépassent pas les combinaisons de 3|3|3|3 B avec 3|3|3|3 P : quelques modes plus élevés, qui ont pu être obtenus, sembleraient indiquer que quatre lignes ayant la direction des bissectrices pourraient exister de trois manières différentes; mais ce point ne pourra être éclairci que par des expériences subséquentes.

Pour l'instant, les faits qui précèdent suffisent pour montrer que les lignes nodales des plaques octogones sont disposées comme celles des autres polygones réguliers, c'est-à-dire qu'elles sont coordonnées par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, puis qu'elles sont parallèles, les unes aux axes de symétrie, qui sont les directions de plus grande résistance à la flexion, et les autres aux bissectrices qui sont les directions de moindre résistance. Il est clair aussi que les modes de division des plaques octogones peuvent être coordonnés en un tableau à double entrée, comme cela a lieu pour les polygones que nous avons jusqu'ici examinés.

Plusieurs figures des plaques octogones ont une grande analogie avec certaines figures des plaques circulaires; mais cependant les inflexions que présentent les lignes de repos permettent encore de faire la construction ou le canevas de ces figures; toutefois, il en est qui offrent de grandes difficultés.

§ VII. *Des modes de division des plaques dodécagones.*

Quand on examine les modes de division des plaques dodécagones, il est facile de voir que tous ils se rapportent à deux séries de figures génératrices, comme cela a lieu pour les autres polygones réguliers; il est également facile de distinguer des figures composées ces figures génératrices; mais il est en général difficile de savoir à laquelle des deux séries de génératrices appartient une figure donnée.

La première série se compose de lignes parallèles aux côtés de la plaque, ou aux axes de symétrie; la seconde, de lignes parallèles aux bissectrices. Or les axes de symétrie, dans un dodécagone, différant peu en longueur des bissectrices, la différence de résistance à la flexion, pour ces deux sortes de directions, est peu considérable; par suite les inflexions des lignes nodales sont peu caractérisées, et presque tous les modes de division sont analogues à ceux des plaques circulaires. Aussi les figures des deux séries de génératrices peuvent-elles souvent se construire de deux manières, indifféremment.

Ainsi le mode de division, *fig.* 54, peut résulter de la combinaison de deux parallèles aux côtés, pour les six directions, ou bien de deux parallèles aux bissectrices. Il est cependant beaucoup de modes de division pour lesquels cette alternative n'est pas possible, mais il suffit qu'elle le soit dans un certain nombre de cas, pour que le classement définitif des figures acoustiques de ce polygone ne soit pas possible pour l'instant; car, selon qu'on reporte une figure dans une série de génératrices, ou dans l'autre, il en résulte d'un côté des génératrices doubles, triples et

même quadruples, tandis que, de l'autre côté, le nombre des génératrices est diminué d'autant.

Les *fig.* 49 à 55 représentent quelques-uns des modes de division générateurs. La *fig.* 56 est un exemple de figure composée résultant de la combinaison de la *fig.* 49 et de la *fig.* 55.

La notation des modes de division des plaques dodéca-gones doit être analogue à celle des plaques octogones, avec cette différence que, comme les lignes de repos se rapportent à six directions différentes, elle doit se composer de six chiffres.

Maintenant, si l'on résume tout ce qui vient d'être dit sur la nature des figures acoustiques des plaques dont le contour est un polygone régulier, on arrive aux résultats suivants :

1°. Les figures acoustiques des polygones réguliers sont de deux ordres : les unes sont simples et les autres composées ;

2°. Les figures simples ou génératrices sont formées, les unes de lignes parallèles aux directions de plus grande résistance à la flexion, les autres de lignes parallèles aux directions de moindre résistance à la flexion ;

3°. Les figures composées se forment de la réunion de deux figures génératrices, sans addition de lignes nodales étrangères : elles se composent donc de deux systèmes de lignes de repos, les unes qui sont parallèles à la direction de plus grande résistance, les autres à la direction de moindre résistance à la flexion ;

4°. Enfin, les figures acoustiques d'un même polygone peuvent être coordonnées en un tableau à double entrée,

dans lequel chaque figure, si compliquée qu'on la suppose, a sa place déterminée, place qui indique sa composition.

§ VIII. *Des modes de division des plaques circulaires.*

Chladni a avancé que les modes de division des plaques circulaires se composent ou de lignes nodales circulaires seules, ou de lignes diamétrales seules, ou enfin de lignes circulaires et de lignes diamétrales réunies. Cette assertion est confirmée par l'expérience, malgré les observations ultérieures de Paradisi et de Haüy qui ont avancé que les modes de division que Chladni regardait comme composés de diamétrales seules n'existaient pas, et qui croyaient, parce que le sable, dans leurs expériences, ne traçait ces lignes que jusqu'à une petite distance du bord de la plaque, que les parties vibrantes étaient disposées comme en festons, et que le centre même de la plaque ne vibrerait pas. Mais ces physiciens n'ont pas fait attention que la profondeur de ces festons varie avec l'énergie de l'ébranlement, et que, quand même on ne pourrait pas faire que le sable fût chassé de toute l'étendue des secteurs vibrants, il en faudrait simplement conclure que l'amplitude des oscillations étant nécessairement très petite au sommet de ces secteurs, surtout quand leur nombre est grand, il est naturel que le sable y reste sensiblement immobile.

En rapprochant les résultats de Chladni de tout ce que nous avons dit jusqu'ici sur la coordination et la génération des figures acoustiques des plaques polygonales, on voit que, si l'on considère les modes de division formés de une, deux, trois... lignes nodales circulaires comme une série de figures génératrices, qu'on place ces figures par ordre, sur une ligne horizontale, et qu'ensuite on dispose, sur une même ligne verticale, les figures formées

de lignes nodales diamétrales seules, on composera un tableau dans lequel viendront naturellement se ranger, dans leur ordre respectif, toutes les figures formées à la fois de lignes circulaires et de lignes diamétrales. En un mot, on construira, pour les figures des plaques circulaires, un tableau analogue à celui de la *Pl. II*, pour les figures des plaques carrées.

La notation des figures des plaques circulaires est plus simple que celle des polygones réguliers. En effet, si l'on désigne par $1C$, $2C$, $3C$,... les lignes circulaires, et par $1D$, $2D$, $3D$,... les lignes diamétrales, les figures composées seront désignées par la réunion de ces deux notations, et l'on aura, par exemple, $1C+1D$, $1C+2D$, etc.

Pour donner une idée exacte de la disposition des lignes nodales des plaques circulaires, on a représenté, *fig. 57*, un mode de division composé, $3C+5D$, tel que l'expérience l'a produit. On voit que, de même que pour les polygones réguliers, les lignes nodales des deux systèmes ne se coupent pas, qu'elles sont disposées de telle sorte, qu'à la rigueur on pourrait dire que ces figures ne sont pas formées de lignes diamétrales et de lignes circulaires. Mais ici, comme pour les figures des polygones réguliers, un système de lignes nodales, disposé avec la rigueur géométrique, doit être considéré comme une limite dont les figures obtenues par l'expérience peuvent s'approcher, mais qu'elles n'atteignent jamais.

Les modes de division des plaques circulaires, tels que Chladni les a vus, et tels que nous venons de les décrire, paraissent beaucoup plus simples que ceux des polygones réguliers; toutefois cette simplicité n'existe réellement que pour les modes de division les moins compliqués, pour les modes de division qu'on peut obtenir sur des pla-

ques d'un petit diamètre, comme celles que Chladni, Haüy et d'autres expérimentateurs ont employées. En effet, avec des plaques de 30 à 40 centimètres de diamètre et de 1 à 2^{mm} d'épaisseur, on obtient facilement des modes de division tels que ceux qui sont représentés *fig.* 58, 59, 60 et qu'il est impossible, au premier coup d'œil, de classer dans les séries dont nous avons admis plus haut l'existence. Ainsi le mode de division, *fig.* 59, présente à sa partie centrale seulement douze rayons, tandis qu'à sa circonférence il en a vingt-six; à sa partie centrale il y a des lignes circulaires, et à son pourtour il n'y en a point.

En examinant attentivement ces modes de division compliqués, et surtout en déterminant avec soin les nombres de vibrations qui conviennent à chaque figure acoustique des séries simples décrites plus haut, on reconnaît que les figures compliquées dont nous parlons ici résultent de la combinaison de deux et quelquefois trois modes de division dont les nombres de vibrations sont dans des rapports simples, comme 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:3, etc.; et que la partie centrale de la plaque est occupée par la partie centrale de la figure la moins compliquée, tandis que le pourtour est occupé par la partie extérieure de la figure la plus compliquée.

Cette superposition de deux et même de trois modes de division s'explique facilement lorsqu'on a égard aux amplitudes relatives des oscillations de chaque mode coexistant. En effet, par exemple, le mode 5C + 6D et le mode 13D peuvent coexister, *fig.* 59; mais le mode 13D a vingt-six rayons, par conséquent l'amplitude de ses oscillations au sommet de chaque secteur vibrant est excessivement petite, et insuffisante pour que le sable trace des lignes par suite de ce mouvement. Au contraire, le mode

de division $5C + 6D$ n'a que douze rayons, par conséquent l'amplitude de ses oscillations au sommet des secteurs vibrants est beaucoup plus grande; c'est pourquoi ce mode se marque à la partie centrale de la plaque, plus facilement que le mode $13D$; au pourtour de la plaque c'est l'inverse qui a lieu, parce que, comme on ébranle en un point du pourtour et de manière à produire le mode de division qui s'y trace et qui est le plus compliqué, nécessairement l'autre ne peut pas y être aperçu. La *fig.* 60 est la combinaison de $6C + 9D$ avec $21D$. La *fig.* 58 est la combinaison de $11D$ avec $4D + 2C$.

L'exactitude de cette manière d'envisager le phénomène est d'ailleurs établie par une particularité remarquable, qui consiste en ce que, là où une partie d'un mode de division s'efface, il en reste souvent des traces aux points d'intersection des lignes des deux systèmes. C'est ce qu'on voit clairement *fig.* 59, où les lignes nodales circulaires les plus extérieures de $5C + 6D$ sont disparues, mais où elles restent marquées par des points sur les rayons de $13D$ à toutes les places où elles les coupent.

Enfin une preuve non moins convaincante que, dans les cas de cette nature, deux modes de division existent simultanément, c'est que souvent on entend les sons qui conviennent à chacun d'eux.

Le tableau suivant indique les combinaisons de modes de division qu'on a obtenues le plus fréquemment sur des plaques circulaires d'un grand diamètre.

Désignation des figures.	Rapports des nombres de vibrations.	Intervalles.	Désignation des figures.	Rapports des nombres de vibrations.	Intervalles.
5 D 1 C + 2 D	2,67 2,80	Unisson.	16 D 5 C + 6 D	21,80 42,60	Octave.
7 D 2 C + 1 D	4,75 4,69	Unisson.	17 D 4 C + 4 D	24,30 24,10	Unisson.
8 D 2 C + 2 D	6,20 6,40	Unisson.	19 D 6 C + 1 D	29,90 29,80	Unisson.
9 D 4 C + 1 D	7,60 14,40	Octave.	19 D 5 C + 3 D	29,90 29,50	Unisson.
10 D 2 C + 7 D	9,20 18,35	Octave.	18 D 2 C + 10 D 3 C + 7 D	27,10 28,10 26,80	Unisson
11 D 5 C + 1 D	10,70 21,60	Octave.	19 D 6 C + 1 D	29,90 29,80	Unisson.
11 D 4 C + 3 D	10,70 20,65	Octave.	20 D 4 C + 6 D	33,00 31,85	Unisson.
11 D 2 C + 4 D	10,70 10,67	Unisson.	21 D 6 C + 9 D	36,25 72,43	Octave.
12 D 4 C + 4 D	12,85 24,10	Octave.	22 D 6 C + 3 D	39,50 39,40	Unisson.
12 D 2 C + 5 D 5 C + 2 D	12,85 13,10 25,50	Unisson et octave.	23 D 5 C + 6 D	42,80 42,60	Unisson.
13 D 4 C + 1 D	14,90 14,40	Unisson.	24 D 2 C + 15 D	46,45 47,55	Unisson.
13 D 5 C + 6 D	14,90 42,60	Douzième.	25 D 4 C + 10 D	49,95 50,20	Unisson.
14 D 13 C + 1 D	16,90 16,90	Unisson.	27 D 5 C + 9 D	57,70 57,60	Unisson.
14 D 6 C + 5 D	16,90 49,95	Douzième.	28 D 7 C + 5 D	61,70 61,50	Unisson.
15 D 5 C + 5 D	19,20 38,30	Octave.	21 D 6 C + 9 D 3 C + 9 D	36,25 72,43 34,40	Octave et unisson.

Toutes les coexistences indiquées dans ce tableau ne se produisent pas avec une égale facilité, sur une même plaque; il arrive souvent que telle coexistence qui est possible sur une plaque est impossible sur une autre, ce qui provient, comme nous le verrons plus loin, de ce que les sons des diverses séries de modes de division ne sont pas toujours exactement les mêmes sur des plaques différentes.

Il faut noter aussi que deux ou même trois modes de division peuvent coexister quoique les nombres de vibrations qui leur sont propres ne soient pas exactement dans les rapports 1 : 1, 1 : 2 . . . , lorsqu'on les détermine chacun à part, les mouvements réagissant l'un sur l'autre, par suite de leur coexistence, comme nous l'avons fait voir ailleurs.

Les lignes nodales sont encore disposées, dans le cercle, par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion : en effet, quand il n'y a que des lignes nodales diamétrales, c'est la circonférence qui s'infléchit; tandis que quand il n'y a que des lignes nodales circulaires, les inflexions ont lieu suivant les rayons. Or, pour la première direction, la résistance à la flexion est beaucoup plus petite que pour la dernière.

§ IX. — *Des modes de division des plaques elliptiques.*

Les figures acoustiques des plaques elliptiques sont, en général, d'une régularité remarquable; elles présentent encore, comme celles des polygones réguliers, deux séries de figures génératrices, et des figures composées. L'une des séries de génératrices se compose de lignes nodales elliptiques, avec ou sans grand axe; l'autre d'hyperboles avec ou sans le petit axe de l'ellipse. Il résulte

de là que, si l'on range par ordre, sur une ligne horizontale, les figures formées du grand axe seul, d'une ligne nodale elliptique seule, du grand axe avec une ligne elliptique, de deux lignes elliptiques, du grand axe et de deux lignes elliptiques, etc.; et qu'on range sur une même colonne verticale les figures formées du petit axe de l'ellipse, de deux branches d'hyperbole, du petit axe et de deux branches d'hyperbole, de quatre branches d'hyperbole, du petit axe et de quatre branches d'hyperbole, etc., on formera un tableau à double entrée, analogue à ceux des polygones réguliers, et dans lequel toutes les figures composées viendront se ranger à leur place, et seront des combinaisons des génératrices correspondantes.

Les *fig.* 62 à 65 représentent quelques-uns des modes de division d'une plaque elliptique dont les axes étaient dans le rapport de 4 : 5; la *fig.* 47 est un mode de division de plaque dont les axes étaient dans le rapport 1 : 2, et la *fig.* 48, de plaque dont les axes étaient dans le rapport 1 : 4.

Dans les figures qui viennent avec une grande pureté, les lignes nodales, quel qu'en soit le nombre, sont des ellipses ou des hyperboles d'une régularité qu'on pourrait appeler géométrique; et, ce qui est extrêmement remarquable, non-seulement toutes les ellipses nodales ont les mêmes foyers que l'ellipse qui forme le contour de la plaque; mais, de plus, les hyperboles ont aussi leurs foyers aux mêmes points. Les axes de la plaque sont donc en même temps les axes des ellipses et des hyperboles nodales, et ce sont aussi les directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion : par conséquent on peut dire que, dans les ellipses, les lignes nodales sont coordonnées par rapport à ces directions; mais cependant on peut se de-

mander si le contour de la plaque ne doit pas être pris, comme dans les cercles, pour la direction de moindre résistance. Alors l'arrangement des lignes nodales se rapporterait en même temps à trois directions différentes de résistance à la flexion.

Les figures formées de lignes en ellipse, ou de lignes en ellipse avec un petit nombre de branches d'hyperbole, ne se dessinent jamais bien vers les extrémités du grand axe de l'ellipse, *fig.* 62 et 63. Dans cette partie, le sable reste immobile, comme il le fait à la partie centrale des plaques circulaires, et par la même raison, parce que les lignes de repos étant très rapprochées, l'amplitude des oscillations est extrêmement petite.

Par la même raison aussi, on obtient quelquefois des figures où vers les extrémités du grand axe, il apparaît une portion d'un mode de division différent et coexistant, dont les lignes peuvent se tracer dans cette partie, parce que l'espace qu'elles laissent entre elles est plus grand; et que par suite, l'amplitude des oscillations est plus grande que celle du mouvement principal.

Les plaques triangulaires équilatérales présentent vers leurs angles, pour quelques modes de division élevés, un phénomène tout-à-fait analogue, surtout quand on les ébranle par le centre de figure; de sorte qu'il paraît que toutes les fois qu'un corps est configuré de telle manière que l'amplitude de ses oscillations devient très petite à certaines places de son étendue, il peut arriver que d'autres modes de division dont le nombre de vibrations est dans un rapport simple avec celui du mouvement principal, se produisent en même temps que lui, et acquièrent une grande amplitude d'oscillation, là où le mouvement principal n'en peut avoir qu'une très faible. D'après cela,

quand on considère la disposition du limaçon, chez les mammifères, et quand on fait attention qu'il est formé par une cloison qui n'est autre chose qu'une lame triangulaire très allongée, tournée en spirale rampante, on se demande s'il ne serait pas l'organe de l'harmonie, en même temps qu'il aurait pour fonction, comme nous l'avons avancé ailleurs, de rendre l'organe de l'ouïe plus susceptible d'entrer facilement en vibration. Comme les modes de division qui peuvent ainsi coexister s'accompagnent toujours de nombres de vibrations qui sont dans des rapports simples, cette circonstance expliquerait pourquoi l'accord *ut, mi, sol, ut* nous paraît le plus parfait, et l'on n'irait plus chercher la base de l'harmonie dans les corps sonores lorsqu'elle ne peut être que dans l'organe de l'ouïe lui-même.

§ IX. — *Des modes de division des plaques rectangulaires et de ceux des plaques losanges.*

Chladni a apporté tous ses soins à l'étude des modes de division des plaques rectangulaires : il a cherché à saisir les modifications graduelles qui doivent survenir dans les nombres des vibrations, lorsque d'une plaque carrée on passe à une verge, par des rectangles de plus en plus allongés. Malheureusement ce physicien s'est laissé entraîner à supposer que les modes de division des plaques rectangulaires étaient tous composés de lignes parallèles aux côtés des plaques, qu'il y eût des lignes dans un seul ou dans les deux sens. Mais l'expérience ne confirme pas plus cette manière de voir pour les rectangles que pour les carrés.

En effet, les plaques rectangulaires présentent des figures acoustiques de trois espèces bien distinctes.

1^o. Les unes sont composées de lignes parallèles aux

côtés, pour les deux sens ; et ces lignes, sans se couper rectangulairement, approchent assez d'un canevas géométriquement tracé pour qu'on ne puisse pas se méprendre sur leur nature. Une seule ligne longitudinale peut être coupée par une, deux, trois, etc., lignes parallèles aux petits côtés ; deux lignes longitudinales peuvent être traversées par une, deux, trois, etc., lignes parallèles aux petits côtés ; et ainsi de suite.

Les *fig. 66* et *67* représentent deux modes de division de cette espèce, pour une plaque rectangulaire dont les côtés étaient entre eux comme 1 : 2.

Ces modes de division composés de lignes, qu'on peut en général regarder comme parallèles entre elles et aux côtés, s'obtiennent avec une grande facilité, et ils sont beaucoup plus stables que sur les plaques carrées.

2°. Ces mêmes modes de division formés de lignes parallèles aux côtés de la plaque, peuvent se combiner avec un plus ou moins grand nombre de lignes obliques, d'une inclinaison variable, *fig. 68* à *70* ; et, dans le cas particulier où les côtés de la plaque sont entre eux comme 1 : 2, il peut arriver que ces obliques soient les diagonales ou des parallèles aux diagonales de chacun des deux carrés dont on peut regarder la plaque comme composée. Il résulte alors de cette combinaison des séries de figures qui sont analogues à celles des séries symétriques sur les quatre côtés, dans les plaques carrées : tel est le mode de division *fig. 68* qui est comme la réunion de deux figures analogues à 6 | 8, n° 1, *Pl. II*.

3°. Les modes de division composés de lignes parallèles aux petits côtés, peuvent se combiner avec les diagonales mêmes du rectangle ou avec des parallèles à ces diagonales, et il en résulte une troisième série de figures qui ont un

caractère tout particulier, qu'il est impossible de méconnaître. Tel est le mode représenté *fig. 71*.

Les modes de division des plaques losangés sont encore plus compliqués que ceux des rectangles : ils peuvent être composés de lignes parallèles aux côtés, normales aux côtés, parallèles à la grande diagonale, à la petite, et enfin obliques ; et, ce qui achève d'accroître la complication, c'est qu'il ne paraît pas que les lignes de chacune de ces espèces puissent exister seules et sous forme de figures élémentaires ou génératrices. On rencontre un grand nombre de figures formées à la fois de lignes affectant ces diverses directions, et il est fort difficile d'en faire la construction.

Néanmoins, les figures composées de lignes parallèles à la grande diagonale, et de lignes normales aux côtés sont faciles à coordonner, et l'on peut en faire un tableau à deux entrées, comme pour les polygones réguliers. Deux parallèles à la grande diagonale peuvent se combiner avec deux, trois et quatre normales sur chaque côté ; quatre parallèles à la grande diagonale se combinent avec cinq, six et sept normales ; six parallèles à la grande diagonale se combinent avec huit, neuf et dix normales, et ainsi de suite. Maintenant, si à chacune de ces figures on ajoute la petite diagonale, on aura une seconde série correspondante à la première, et il en sera de même si l'on y ajoute la grande diagonale, ou enfin, si l'on y ajoute à la fois la grande et la petite diagonale. Mais, comme on le voit, on forme ainsi un tableau qui est sans figures génératrices simples. Les *fig. 72 à 79* suffiront pour donner une idée de ces sortes de modes de division.

Il est encore d'autres modes de division qui semblent simples au premier coup d'œil, mais qui, en réalité, sont fort compliqués ; tels sont ceux qui sont représentés *fig. 80*

et 81, et qu'on pourrait supposer formés de lignes parallèles à la petite diagonale. Les uns peuvent être construits avec un canevas formé de lignes parallèles aux côtés, les autres avec des lignes normales aux côtés, ou même de ces deux manières indifféremment. Ces modes peuvent être arrangés par ordre de complication; et comme ils sont susceptibles de se combiner avec la grande diagonale nodale, ils forment aussi un tableau à double entrée. Les losanges sont encore susceptibles de produire un grand nombre d'autres modes de division dont le canevas n'a pu être trouvé; tel est celui qui est représenté *fig.* 82 et qui est loin d'être un des plus compliqués.

Les diagonales de la plaque dont on s'est servi pour ces expériences étaient entre elles dans le rapport 1 : 2 : il faudrait, pour trouver la clé de ces phénomènes, examiner les modes de division de plaques dont les diagonales seraient dans d'autres rapports, afin de voir comment les modes de division des plaques carrées passent à ceux des plaques losanges. En outre, la nature des modes de division des plaques losanges ne pourra être complètement déterminée que quand on connaîtra exactement les modes de division des plaques triangulaires quelconques; car il n'est pas douteux que, de même que les rectangles présentent des modes de division qui sont la réunion des modes de plaques carrées, de même aussi, les losanges doivent présenter des figures nodales qui sont la réunion de figures de plaques triangulaires.

Dans les polygones réguliers, en y comprenant le cercle, les lignes de repos étant coordonnées par rapport aux directions de plus grande et de moindre résistance à la

flexion, il semble naturel de penser que, pour des plaques d'un contour quelconque, ces lignes doivent se rapporter sinon à deux directions de résistance, au moins à certaines lignes de résistance à la flexion. Les faits que nous venons de décrire conduisent à penser que, pour l'ellipse, ces directions sont les axes et la circonférence; que pour le rectangle, ce sont les axes de symétrie parallèles aux côtés, les diagonales et des lignes obliques dont l'inclinaison est liée avec le rapport de longueur des côtés; enfin que pour le losange, ces directions sont la grande et la petite diagonale, des parallèles et des normales aux côtés, et certaines lignes obliques. Mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour éclaircir ce point important de la coordination des figures de plaques qui ne sont point des polygones réguliers: pour l'instant nous avons seulement voulu montrer que les polygones réguliers sont dans des conditions toutes particulières, et que, pour la disposition des lignes nodales, et par conséquent des parties vibrantes, il y a loin d'un carré à un rectangle, d'un carré à un losange, d'un cercle à une ellipse.

§ X. *Sur les nombres de vibrations qui conviennent aux divers modes de division.*

Il y a à considérer, dans le phénomène des plaques vibrantes, non-seulement la génération et la coordination des modes de division; mais il faut en outre, étudier les lois que suivent les nombres de vibrations qui conviennent à chaque série de modes de division. Chladni n'a pas manqué d'envisager le phénomène sous ces deux points de vue, et il a apporté beaucoup de soins à la détermination des nombres de vibrations des plaques carrées, rectangulaires et circulaires. Mais cette détermination pré-

sente une grande difficulté, à laquelle Chladni n'a pas pu avoir égard, et qui consiste dans l'hétérogénéité physique des substances qu'on peut employer pour faire des plaques.

Ainsi, si l'on construit plusieurs plaques circulaires de laiton, exactement de mêmes dimensions, qu'on les mette à l'unisson pour un même mode de division, qu'ensuite on détermine pour chacune, les séries des sons pour les diverses séries de modes de division, on trouve des différences considérables entre les sons d'une même série pour les différentes plaques. De plus, si l'on construit géométriquement les résultats, on obtient des courbes qui sont loin d'être superposables, et qui le plus ordinairement s'écartent l'une de l'autre, avec une certaine régularité, après avoir coïncidé en un point.

Pour rendre ceci plus frappant par un exemple, nous dirons que deux plaques circulaires qu'on avait amenées exactement au même ton pour le mode de division $1C+3D$ ne se sont trouvées à l'unisson pour aucun autre mode; et qu'ensuite ayant été mises à l'unisson pour le mode $9D$, elles n'y étaient plus pour tout autre mode. Cette expérience ayant été répétée plusieurs fois avec d'autres plaques, elle a toujours donné le même résultat.

Il suit de là que, tant qu'on n'opérera pas sur des corps plus homogènes que ceux qui ont jusqu'ici servi aux expériences, on ne pourra pas espérer d'arriver à des résultats exempts d'incertitude. Nous nous abstiendrons donc, pour l'instant, de publier les tableaux que nous avons formés des nombres de vibrations des modes de division de plaques de divers contours, attendu que ces nombres, quoique déterminés avec beaucoup de soins, ne pourraient être considérés que comme des cas particuliers, et ne

pourraient qu'indiquer la marche générale des phénomènes, ce qui résulte déjà des recherches de Chladni, pourvu, bien entendu, qu'on substitue à la coordination qu'il avait adoptée pour les modes de division, celle que nous avons adoptée dans ce travail.

Nous ferons observer en outre que le temps influe beaucoup sur l'état élastique des plaques de laiton, surtout quand elles viennent d'être recuites, et que cette influence est assez grande pour qu'on ne doive pas la négliger. Ce fait peut être mis en évidence au moyen de deux plaques circulaires de laiton, de même épaisseur, prises ou non dans la même planche, à peu près de même diamètre, percées d'un petit trou à leur centre, de manière qu'on puisse les monter, l'une sur un pied, *fig.* 61, et l'autre sur un manche. Si l'on amène ces deux plaques exactement à l'unisson, pour un même mode de division, par exemple pour $1C + 4D$, ce qui peut se faire facilement en diminuant peu à peu sur le tour, le diamètre de celle qui donne le son le plus grave, qu'on les recouvre de sable toutes les deux, et que, tandis qu'on fait vibrer l'inférieure A, on en approche la supérieure B, celle-ci entrera aussi en vibration et elle affectera le même mode de vibration $1C + 4D$, qu'on fait produire à A en l'ébranlant directement. Dans ce cas le mouvement est propagé par l'air, mais pour que B vibre avec une grande énergie, l'unisson doit être parfait; or, après quelques jours, l'amplitude des oscillations de B diminue, et après quelques semaines il peut arriver qu'il ne vibre plus sensiblement, et que ce soit un autre mode de division de A, qui ne le faisait pas vibrer d'abord, qui l'ébranle alors fortement.

§•XI. *De la production des figures acoustiques.*

Jusqu'ici on n'a donné aucune règle générale sur les moyens à employer pour produire les figures acoustiques. Chladni pensait que, pour obtenir telle ou telle figure, il suffisait de rendre immobiles certains points faisant partie des lignes de repos du mode de division cherché ; mais cela ne suffit pas, et ce n'est pas parce que certains points ont été rendus immobiles que la figure apparaît, c'est parce que la plaque, à raison de ces points fixés, est forcée à se tordre, à se courber d'une manière déterminée. Il faut, pour produire les figures, d'une part que les plaques reposent sur des points d'appui convenablement disposés, d'une autre part qu'un point de la face supérieure des plaques soit pressé ; et même il est quelquefois utile de comprimer deux et même trois points, afin de déterminer plus exactement les dimensions de la partie vibrante qu'on ébranle directement.

Maintenant si l'on considère que les lignes nodales sont coordonnées, dans les polygones réguliers, par rapport aux axes de symétrie, aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion, on concevra facilement que la position des points d'appui devra être subordonnée à cette circonstance. S'il s'agit de modes de division dans lesquels il entre des lignes nodales qui passent par le centre de figure, on peut fixer le polygone par ce centre même et l'appuyer par deux angles voisins, ou bien par le milieu de deux côtés adjacents à un même angle, ou bien par un angle, et par le milieu de l'un des côtés adjacents à cet angle, et, dans les trois cas, ébranler entre les deux points d'appui. Quant à la position du point qui doit être comprimé, il est impossible de l'assigner à l'avance, au moins

d'une manière rigoureuse ; on peut seulement dire qu'il doit être placé entre les deux points d'appui près du lieu de l'ébranlement, soit sur le bord même de la plaque, soit à une petite distance du bord, vis-à-vis du point ébranlé. En suivant cette marche, et après quelques tâtonnements, on obtiendra facilement des séries entières de modes de division.

On peut employer pour points d'appui, du liège un peu ferme, taillé en cônes obtus, fixés sur un système de verges convenablement disposé pour le polygone qu'on fait vibrer. Dans certains cas on peut substituer, avec avantage, des cônes ou des pointes de bois tendre aux cônes de liège.

Il ne faudrait pas penser néanmoins que les figures nodales, dans lesquelles il y a des lignes qui passent par le centre, ne puissent être obtenues que par l'une ou l'autre de ces trois dispositions : beaucoup d'autres dispositions des points d'appui peuvent conduire au même résultat. Par exemple, on peut se dispenser de fixer le centre, pourvu que l'on appuie les extrémités d'un même axe de symétrie, et, en outre, un autre point, soit un angle, soit le milieu d'un côté. Pour avoir une idée nette des dispositions des points d'appui et de pression, il suffit de jeter un coup d'œil sur les figures de la *Pl. II* ; on y a indiqué les points d'appui par la lettre *a*, les points pressés par la lettre *a'*, et le lieu de l'ébranlement par la lettre *e*.

Tous les modes de division où il n'y a point de lignes qui passent par le centre de figure de la plaque s'obtiennent très facilement en ébranlant la plaque par son centre même, ce qui peut se faire de deux manières, ou avec une mèche de crins, ou avec une petite verge qu'on fait vibrer longitudinalement. Pour cela, il faut pratiquer, au centre de la plaque, un trou de trois ou quatre millimètres de diamètre

dont le bord soit bien arrondi et poli, et, s'il s'agit de l'ébranlement par la mèche de crins, il faut faire tenir la plaque par une autre personne qui la saisisse avec les bouts des doigts, placés sur une même diamétrale, en des points également distants du centre, où l'on suppose que doivent passer des lignes nodales, et ensuite introduire la mèche de crins dans le trou, et en froter le bord, en tenant la mèche par les deux bouts. Ce procédé d'ébranlement exige de l'adresse et de l'habitude.

L'ébranlement par le moyen d'une petite verge ne présente pas les mêmes difficultés. Pour le pratiquer il faut poser la plaque sur trois petits cônes de liège, formant les angles d'un triangle équilatéral dont les côtés puissent s'agrandir à volonté, ce qui se fait facilement au moyen d'un appareil composé de trois verges cylindriques de fer emmanchées dans un petit moyeu en bois, comme les raies d'une roue, formant entre elles des angles de 120° , et sur lesquelles les cônes de liège, préalablement percés d'un trou perpendiculaire à leur axe, peuvent glisser, en manière de curseurs, et s'arrêter à telle distance du centre qu'on le desire. Quant aux petites verges, elles doivent être de bois légers, de sapin bien de fil et à mailles serrées, de tilleul ou de peuplier; leur diamètre doit être un peu plus grand que celui du trou de la plaque, dans lequel il faut les fixer à frottement rude, et suivant une direction verticale, la plaque étant placée horizontalement sur les trois cônes de liège. L'ébranlement de la verge se fait au moyen d'un petit morceau de drap recouvert de poudre de colophane, mais il faut fixer et comprimer légèrement la plaque, au moyen d'une pointe de bois dur ou de cuivre, posée près du centre, sur un point par où doit passer une ligne nodale. La plaque entre si facilement en vibra-

tion par ce procédé, que n'importe comme on s'y prenne, on obtient toujours un son et une figure acoustique.

Il est à noter que les sons qui sortent, avec une verge donnée, dépendent jusqu'à un certain point du poids et de la longueur même de la verge. Si la verge est courte, on n'a que des modes de division élevés; si elle est longue on peut obtenir les modes les plus simples, mais il est possible aussi d'en avoir de compliqués. Il est nécessaire d'avoir à sa disposition dix à douze verges variant de longueur depuis 0^m,1 jusqu'à 1^m. En général la disposition des points d'appui influe peu sur la nature des figures qui se produisent; il arrive souvent qu'ils se trouvent au milieu des parties vibrantes, sans gêner le mouvement, pourvu qu'ils ne soient pas trop éloignés du centre de la plaque. Leur influence ne se fait sentir que pour les modes de division les plus simples, c'est-à-dire quand l'amplitude des oscillations est très grande. C'est une nouvelle preuve que les points d'appui ont pour fonction principale de faire en sorte que la plaque soit préalablement incurvée d'une manière qui la prédispose à affecter tel mode déterminé de vibration.

Il est à noter encore que, par ce genre d'ébranlement, la verge et la plaque vibrant comme système, les modes de division peuvent être déformés, et d'autant plus que la verge est plus longue et qu'elle a plus de masse; enfin que le nombre de vibrations qui convient à chaque mode de division est toujours un peu plus petit qu'il ne devrait l'être. En conséquence, il faut chercher parmi toutes les verges qu'on emploie, celle qui donne chaque mode le plus correctement, et recourir à la mèche de crins lorsqu'on conserve des doutes, et aussi lorsqu'on veut obtenir les nombres de vibrations avec une grande exactitude.

Le plus ordinairement on emploie des archets quelconques de violon ou de basse, pour ébranler les plaques et les verges, sans faire attention qu'une longue expérience, à défaut de théorie, a appris à ceux qui jouent des instruments à cordes, que l'archet doit être proportionné à l'instrument qu'il s'agit de faire résonner. On ne peut pas jouer du violon avec un archet de basse, pas même avec un archet d'alto; la qualité du son, le timbre, l'intensité, la facilité de tirer le son, sont influencés par la nature et l'état de l'archet. J'ai fait usage, dans toutes ces recherches, tantôt de très bons archets de violon, tantôt d'archets de basse, en bois, ou en acier, tantôt d'archets de contre-basse. De même que pour le jeu des instruments à cordes, la nature de la colophane et la quantité qu'on en met sur les crins de l'archet ont une influence très grande: si l'on en met trop, elle se colle au bord de la plaque et l'on n'obtient plus que des sons sans pureté, qu'on ne peut pas soutenir; si l'on n'en met pas assez, l'archet glisse sur le bord de la plaque et il faut presser trop fort pour obtenir le son. En général, les crins noirs sont préférables aux blancs, et ils sont assez enduits de colophane quand ils ont une teinte très légèrement grisâtre. L'archet ne doit pas être conduit de la même manière selon qu'on veut obtenir un son grave ou un son aigu: dans le premier cas il doit être tiré lentement et pressé contre la plaque; dans le second il doit être tiré plus rapidement, mais avec une pression plus faible; dans tous les cas il doit être tiré suivant une ligne droite invariable, perpendiculaire à la plaque.

DE LA
PRÉEXISTENCE DE LA MATIÈRE COLORANTE
DANS LA RACINE DE GARANCE;

PAR M. ROBIQUET.

Cette question a déjà été souvent abordée, et des opinions fort diverses ont été émises; je ne pense pas cependant qu'on soit arrivé à une solution satisfaisante: je viens ajouter mon opinion à tant d'autres, ou plutôt répéter ce que j'ai déjà dit en différentes occasions.

Quand un même sujet ressort de plusieurs sciences, on le considère de chaque côté sous des points de vue particuliers et on l'explore avec des moyens différents. Les sciences, en général, se prêtent un appui mutuel et tendent vers une même fin; mais il n'est pas rare néanmoins de voir ces diverses routes se distribuer en rayons divergents ou former une espèce de labyrinthe où l'on ne trouve qu'obscurité. On est souvent trop enclin à croire à l'infailibilité de la science qu'on professe, ou à ajouter trop de confiance dans son propre jugement; dans ces sortes de conflits on ne peut atteindre à la vérité et arriver à bien s'entendre qu'à force de revenir de part et d'autre sur ces objets diversement interprétés.

Parmi les nombreux écrits qui ont été publiés sur le sujet de cette notice, je choisirai pour texte de mes remarques celui qui s'est acquis le plus de crédit dans le monde savant; je veux parler, comme on le prévoit, du très bon Mémoire de M. Decaisne, qui fut couronné, en 1837, par

l'Académie de Bruxelles. Je ne pense pas qu'il soit besoin de déclarer qu'il est bien loin de ma pensée d'attaquer un Mémoire dont les physiologistes font tant de cas, et à si juste titre, ce qui serait d'ailleurs tout-à-fait hors de ma portée; mais comme M. Decaisne traite dans ce Mémoire des questions qui sont aussi du ressort de la chimie, et que j'ai été conduit par mes propres expériences à concevoir autrement que ce jeune botaniste la manière d'être du principe colorant, c'est sous ce point de vue, et sous ce point de vue seulement, que je me permettrai d'appeler de nouveau l'attention.

Je ferai remarquer d'abord qu'à cet égard, l'idée dominante du Mémoire de M. Decaisne est que la matière colorante de la garance est primitivement jaune, et qu'elle ne redevient rouge que par son contact avec l'air, et par suite de son oxigénation. Ainsi, selon M. Decaisne (v. p. 19): « La coloration en rouge est un phénomène chimique » tout-à-fait indépendant de la vie; la coloration en jaune, » au contraire, paraît résulter d'une action vitale qui » empêche l'autre. » Il est d'autant plus essentiel de savoir à quoi s'en tenir à cet égard, que l'industrie se trouve intéressée dans la question, et qu'on ne doit rien négliger de ce qui peut éclairer la pratique et lui donner une meilleure direction.

En publiant nos premières recherches sur la garance, nous avons établi, M. Colin et moi, comme conséquence de nos observations, et contrairement à l'opinion de nos devanciers, que la principale matière colorante de cette racine était aussi inaltérable que celle de l'indigo, et que si par suite de fermentation ou d'altération quelconque des poudres de garance, leur qualité tinctoriale semblait disparaître, cela ne tenait nullement à la destruction de la

matière colorante de la garance , mais bien à l'anéantissement de certains produits qui l'accompagnent et qui favorisent sa solubilité dans le bain. Ce fut même par suite de ces premières données sur l'inaltérabilité de la matière colorante , que nous proposâmes , M. Colin et moi , de carboniser les poudres de garance , à l'aide de l'acide sulfurique , afin d'opérer la destruction de tous les produits organiques qui entrent dans leur composition et de n'épargner pour ainsi dire que la matière colorante qui , ainsi débarrassée de ce qui pourrait nuire à l'éclat de ses nuances , devait nécessairement donner de plus beaux résultats en teinture.

Loïn donc de considérer cette matière colorante comme pouvant se modifier sous les moindres influences , nous admettions qu'elle devait figurer au nombre des produits les plus inaltérables du règne organique , et que , quel que fût l'emploi qu'on en pût faire , on la retrouverait partout telle qu'elle avait été produite pendant la vie végétative de la plante. J'étais encore imbu de cette idée d'immuabilité , lorsque parut l'ouvrage remarquable de M. Decaisne. Je me proposais depuis longtemps d'étudier de nouveau la question , et d'examiner si l'auteur se fondait sur des données assez positives pour que je dusse adopter son opinion ; mais je dois avouer que je ne vois aucune raison pour ne pas persister dans la mienne , et je vais en exposer les motifs.

Tous ceux qui ont eu occasion d'observer des racines de garance fraîches ont pu s'assurer , en effet , qu'elles contiennent un suc jaune , limpide d'abord , et susceptible de se troubler peu après son extraction , comme l'a remarqué M. Decaisne , et c'est ce suc qu'il considère comme l'état primitif de la matière colorante. Il dit , à la page 5 de

son Mémoire, « qu'il résulte des observations les plus » simples, que *tous* les principes immédiats tirés des racines de garance ne sont que des combinaisons chimiques *d'un seul* produit répandu dans tout le végétal inégalement. » M. Decaisne n'a sans doute voulu parler que des matières colorantes, autrement on ne concevrait pas que tant de produits divers et de nature si différente que renferme cette racine, puissent dériver d'un seul et même principe. Mais la question étant ainsi restreinte, si nous cherchons d'où l'on a pu faire découler une conclusion aussi nette et aussi absolue, nous trouvons que les observations microscopiques ont appris que les vaisseaux dont se compose cette racine sont gorgés d'un suc jaune, puis qu'on aperçoit çà et là quelques cristaux incolores, quelques raphides; c'est là, dit-on, tout ce que cet instrument permet d'y découvrir. Certes les résultats que nous offre l'étude chimique de cette même racine sont bien autrement compliqués, et ce serait bien à tort qu'on prétendrait que la plupart des produits que nous retirons sont l'œuvre des réactions opérées. Les agents les plus simples, les moins énergiques suffisent pour isoler la plupart de ces principes; ainsi de simples macérations dans de l'eau froide, de l'alcool ou de l'éther, sont les seuls moyens auxquels il soit nécessaire d'avoir recours pour extraire tant de produits distincts; mais quand bien même on voudrait faire abstraction du sucre, de la pectine, de l'acide et de diverses combinaisons salines qu'on en retire cependant en quantités notables, et ne prendre en considération que les matières colorantes contenues dans cette racine, on ne pourrait se soustraire à en admettre au moins trois ou quatre. Il se pourrait sans doute qu'elles dérivassent les unes des autres, mais jusqu'à présent rien ne nous a fait apercevoir cette filiation

Parmi ces matières, il en est une qui domine par son importance et sa proportion, c'est l'*alizarine*; elle est désormais, je pense, reconnue par tout le monde. C'est un principe trop bien caractérisé et trop bien isolé pour qu'on puisse persister à en nier l'existence. M. Decaisne lui-même en donne la description. Puis il y en a une deuxième, qui, sans être aussi bien connue, n'en est pas moins manifeste; c'est celle que nous avons nommée, M. Colin et moi, *purpurine*. Il est impossible de la confondre avec la précédente; l'une, nous l'avons dit en maintes occasions, est la base de toute teinture solide en garance; l'autre n'offre pas la moindre résistances aux avivages, et cependant c'est elle qui, combinée à l'alumine, constitue ces belles laques roses si précieuses pour la peinture à l'huile. Il serait aisé de citer un grand nombre de caractères distinctifs qui établissent une ligne de démarcation bien tranchée entre ces deux principes colorants. Il existe en outre dans la même racine, mais en bien moindre proportion, une troisième matière signalée par plusieurs chimistes, et dont j'ai fait moi-même mention à diverses reprises; elle est d'un beau jaune, mais elle ne paraît pas susceptible de se fixer sur les mordants; à peine colore-t-elle les solutions alcalines, tandis que l'alizarine y développe une couleur pensée des plus intenses, et la purpurine une belle teinte rouge groseille. Enfin Runghe mentionne encore deux ou trois autres matières colorantes qui se trouvent également dans cette racine, mais qui ne sont d'aucune valeur en teinture. Il se peut sans doute, comme je l'ai dit, que toutes ces matières dérivent les unes des autres; mais je ne pense pas que dans l'état actuel des choses, il soit donné, ni aux chimistes, ni aux physiologistes, d'en assigner l'origine et d'indiquer par quelle série de modifications, elles passent

de l'une à l'autre. M. Decaisne nous dit bien que la matière colorante est primitivement jaune et qu'une simple oxigénation suffit pour la faire passer au rouge ; mais il semble ignorer qu'on peut facilement la faire repasser du rouge au jaune sans autre influence que celle d'un acide, et réciproquement. Que devient alors ce prétendu phénomène d'oxigénation ? Voyons d'ailleurs sur quoi l'auteur se fonde pour l'établir. Sa principale expérience consiste à faire passer quelques tranches minces de racines fraîches, dans une éprouvette placée sur le mercure et remplie d'oxigène ; mais il avoue que si le gaz est sec, il n'y a point d'action, bien que les tranches de racines soient fraîches, c'est-à-dire humides ; il faut en outre, et de toute nécessité, le concours d'une certaine quantité d'eau. Il y a plus, M. Decaisne convient, avec toute la bonne foi d'un homme qui cherche franchement la vérité, que ces tranches de racines plongées dans de l'eau oxigénée, n'y éprouvent aucun changement de coloration, et cependant il n'en persiste pas moins à considérer le passage du jaune au rouge comme le résultat d'une simple oxigénation ; et M. Decaisne en est tellement convaincu, que voici comment il s'exprime à la page 38 de son Mémoire : « Toutes les préparations auxquelles on soumet les racines de garance ont pour but, » sans qu'on s'en soit rendu compte, de multiplier les » points de contact entre l'air et ces parties, et par suite » d'opérer la conversion de la matière jaune en rouge. »

Tant de faits contraires à cette assertion peuvent être cités, qu'à mon sens elle ne saurait être admise ; et d'abord il est à remarquer que toutes les garances ne deviennent pas rouges par la trituration ; que celles du nord restent jaunes. J'ajouterai que le but réel qu'on se propose, en donnant plus de ténuité aux poudres de garance, est de les rendre

plus aptes à la teinture, en multipliant les points de contact et facilitant ainsi la solubilité de la matière colorante. Je dirai encore que cette plus grande division a, sinon pour but, du moins pour résultat, de rendre la fraude plus facile et même de donner à la poudre un reflet plus velouté, et de plaire davantage à l'œil. Il est d'ailleurs une observation pratique qui vient démentir cette prétendue coloration par l'oxigène : tous ceux qui apportent quelque intelligence à la préparation des garances, savent que toutes présentent le même aspect, si on les examine aussitôt l'arrachage, et qu'il est impossible d'établir aucune distinction entre elles, quel que soit le terroir où elles auront été récoltées. Toutes sont abreuvées intérieurement d'un suc abondant et d'un beau jaune; mais si l'on vient à faire sécher sur un même sol ces garances d'origines si diverses, on trouvera que les unes sont rouges, les autres rosées, et que certaines resteront jaunes, bien qu'elles aient été soumises pendant un temps égal aux mêmes influences de l'air, de l'humidité et de la lumière. Il y a plus, c'est que si la dessiccation en est achevée à l'étuve, de manière à pouvoir les pulvériser, elles conserveront leurs différences respectives sous le rapport de la coloration, et cela aura lieu quelque soin qu'on prenne pour leur pulvérisation et aussi quelle que soit la ténuité des poudres. Ces diverses poudres donneront en teinture des résultats différents. Veut-on enfin une dernière preuve que la coloration en rouge des garances n'est point la conséquence de leur oxigénation? je citerai un fait connu de quelques triturateurs, c'est que si au lieu de laisser ces diverses racines exposées sur le sol aux influences atmosphériques pendant un certain temps, on procède, aussitôt leur arrachage, à une dessiccation brusque en les enfermant dans une étuve bien chauffée et

où par conséquent elles se trouveront enveloppées de vapeurs aqueuses qui laisseront peu d'accès à l'air, ces racines d'origines diverses, et qui préalablement séchées à l'air libre auraient donné des poudres de nuances différentes, fourniront toutes, par cette dessiccation prompte, des poudres rouges entre lesquelles il serait difficile d'établir aucune distinction. Je ne pense pas qu'en présence de pareils faits il soit possible de soutenir que la coloration en rouge est due à une absorption d'oxigène, et si en outre on se rappelle que la plus légère influence alcaline suffit pour faire virer le jaune des garances au rouge, on sera bien obligé de reconnaître que la matière colorante primitive de la garance n'a pas besoin d'oxigène pour passer au rouge, et que du moment où on la soustrait à l'influence des acides, elle cesse d'être jaune. Ainsi les garances d'Alsace, qui sont plus acides que les autres, sont très jaunes, quoique pulvérisées, et pour les rougir il suffit de leur faire subir un simple lavage à l'eau froide qui enlève tous les principes solubles et entre autres l'acide libre. Une autre cause contribue aussi à cette coloration, et c'est probablement celle qui agit dans l'expérience de M. Decaisne : c'est la fixation de la matière colorante sur la fibre ligneuse. Tant que l'organisation naturelle de la racine de garance subsiste et que la matière colorante est retenue dans les cellules qui la contiennent, la fibre ligneuse du *meditullium* ne peut s'y combiner; mais du moment où ces vaisseaux sont brisés et la matière colorante mise en liberté et répandue dans un véhicule aqueux, alors il y a combinaison, c'est-à-dire teinture, et teinture d'autant plus solide, que la matière colorante est fixée par les sels calcaires contenus dans le ligneux. Ces sels servent de mordant. Il n'est aucun teinturier qui ne con-

naïsse la grande affinité qui existe entre la matière colorante et le ligneux, car ils savent que si on laisse refroidir un garançage sur le tissu teint, celui-ci baissera de ton, parce que la matière colorante se reportera en partie sur le ligneux. Je demeure donc convaincu que la matière colorante principale de la garance, l'*alizarine*, est produite par l'acte de la végétation, telle qu'elle se combine avec les différents mordants pour former cette grande variété de couleurs que le teinturier produit avec cette précieuse racine. N'en pourrait-on pas apporter encore pour preuve que certains teinturiers préfèrent employer les racines à l'état d'*alizari*, c'est-à-dire entières, et qu'ils n'en obtiennent pas moins des couleurs tout aussi solides, tout aussi éclatantes qu'avec les poudres. On est certain par ce moyen de se soustraire aux fraudes trop habituelles des commerçants, et je dirai même rendues presque nécessaires par les exigences du consommateur, qui veut toujours obtenir à trop bas prix.

M. Decaisne dit, à la page 11 de son Mémoire, « qu'il » est probable que les poudres de garance provenant de la » partie centrale ou vasculaire des racines, ne doivent » leur qualité supérieure à celle du tissu cellulaire qu'à » l'absence complète des matières étrangères. En effet, » ajoute M. Decaisne, jamais je n'ai observé de cristaux » entre les vaisseaux, et c'est la seule différence possible » à saisir entre les parties des deux tissus renfermant le » principe colorant. »

Je dois avouer que je suis encore fort loin de partager l'opinion de M. Decaisne à cet égard. Il est bien vrai que le *meditullium*, qui change fort peu à la dessiccation, fournit une poudre d'un aspect fort agréable : elle est rosée et possède un certain éclat; en un mot, elle plaît

d'avantage à l'œil et atteste qu'elle est exempte de fraude, tandis que la partie cellulaire ou corticale, naturellement brune, se fonce encore à l'étuve; la poudre en est terne et presque noirâtre, et c'est à la faveur de cette couleur sombre que l'addition d'une certaine proportion de billon (1) demeure inaperçue; mais il n'en est pas moins certain que quand cette partie corticale est bien préparée, elle contient plus de matière colorante. Je rapporterai à cet égard l'opinion d'un des hommes les plus compétents en pareille matière, que M. Decaisne cite lui-même. M. Édouard Kœchlin assure (*Bulletin de la Société industrielle*, p. 195) « que la partie charnue de la » racine contient presque toute la substance colorante, et » que sa partie ligneuse n'en renferme pas plus que les » tiges de la garance. »

Je ne pense pas que la différence soit aussi considé-

(1) Les triturateurs appellent ainsi les débris de la racine qui se composent principalement de l'épiderme, du chevelu, et même de la terre qui y est adhérente. Aussi avons-nous proposé, comme un moyen très prompt d'apprécier une qualité de garance, d'en soumettre un poids donné à la calcination. En général la garance est d'autant meilleure qu'elle laisse moins de cendres. Une bonne garance laisse environ 10 pour 100 de cendres; tout ce qui excède cette proportion doit être porté au compte de la fraude. Cette méthode est d'une si facile exécution, qu'on ne conçoit pas pourquoi elle n'est pas devenue usuelle. On pourrait objecter sans doute que, du moment où ce mode d'essai serait adopté, les fraudeurs changeraient de moyen, et qu'au lieu d'ajouter du billon ils emploieraient des corps qui ne laissent que peu ou point de cendres. Mais il est à remarquer qu'il faudrait se procurer ces autres corps, tandis qu'ils ont le billon sous la main. D'ailleurs on ne tarderait point à trouver d'autres moyens de constater l'altération, et il serait d'autant plus facile de la réprimer, qu'un grand nombre de triturateurs ne font ces mélanges que parce qu'ils y sont contraints pour soutenir la concurrence; ils n'hésiteraient point à livrer leur garance pure du moment où ils seraient certains qu'elle serait appréciée et payée à sa juste valeur.

nable, mais il est certain qu'il y en a une très notable. Il est cependant vrai de dire que le *meditullium* contient une moindre proportion de matières étrangères, et plus particulièrement de cette substance grasse résinoïde, de couleur brune, qui accompagne la matière colorante et la suit partout, et qui rend son épuration si difficile. Ainsi, en dernière analyse, le siège principal de la matière colorante est bien réellement dans la partie corticale ou cellulaire de la racine, mais elle y est accompagnée de plus de matières étrangères.

Il est encore un dernier point sur lequel je desire fixer l'attention. On sait qu'en général les racines de garance ne sont arrachées qu'après trois années de plantation. Il paraît qu'à cette époque elle a acquis toutes les qualités qu'on y recherche, et que l'augmentation qu'elles éprouveraient par un plus long séjour en terre n'indemniserait pas suffisamment le cultivateur du retard de la vente et de la rentrée de ses fonds.

M. Decaisne dit, à la page 12 de son *Mémoire*, « que » si l'on observe la racine à un âge beaucoup plus avancé, » on voit que la structure intime n'a pas varié, et que » l'organisation qu'il a signalée se retrouve exactement la » même. La seule différence appréciable, selon lui, con- » siste dans un accroissement proportionnel des tissus, » dont les diverses couches se sont épaissies par l'addition » de rangs nouveaux. »

Il y a ici une erreur assez grave : du moins voici ce que j'ai entendu affirmer par des personnes qui manient des garances depuis fort longtemps et qui savent observer. Chaque année on voit changer l'aspect extérieur de la racine jusqu'à ce que la partie corticale ait acquis plus de développement que le *meditullium*; puis celui-ci s'accroît

à son tour proportionnellement davantage, et à tel point qu'il finit par constituer presque entièrement la racine. En effet, je possède moi-même des échantillons de racines de six à huit ans, qui ont 12 à 15 lignes de diamètre, et dans lesquelles la partie corticale se distingue à peine. Au reste, si je ne me trompe, c'est la marche habituelle que suivent dans leur développement les racines de toutes les plantes, et ce ne serait que par exception qu'il en serait autrement pour celles de garance.

Mon intention est de traiter successivement différentes questions relatives aux matières colorantes de la garance; mais il m'importait d'établir avant tout que la première, l'*alizarine*, est produite par l'élaboration organique telle qu'elle se trouve dans les diverses combinaisons dont elle fait partie.

SUR LA COMPOSITION
DE
L'ACIDE PHOSPHORIQUE CRISTALLISÉ ;
PAR EUGÈNE PÉLIGOT.

Note présentée à l'Académie des Sciences, le 4 mai 1840.

L'assentiment unanime des chimistes a placé au nombre des plus belles recherches expérimentales dont la science se soit enrichie depuis longues années, le travail de M. Graham sur la composition des phosphates et sur les modifications de l'acide phosphorique.

On sait combien depuis 1833, époque de la publication de ce travail, les vues nouvelles et fécondes qui y sont développées sur le rôle basique de l'eau dans les composés chimiques, ont trouvé d'applications importantes, et combien de faits mal compris ou mal étudiés ont été expliqués ou rectifiés, par suite de ces précieuses recherches.

M. Graham a expliqué, en effet, avec une merveilleuse facilité, les changements que la calcination fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates, changements qui avaient vainement exercé la sagacité des chimistes les plus habiles et à propos desquels l'un des plus illustres avait créé prématurément le mot d'*isomérisation* : l'acide phosphorique, d'après M. Graham, forme des sels dans lesquels l'eau occupe la place d'une base véritable, susceptible d'être remplacée par une base minérale, en quantité équivalente, lors d'une double décomposition ; les modifications, produites par la chaleur, deviennent

alors faciles à comprendre : l'eau étant volatile, se trouve séparée des bases fixes qui, unies comme elle à l'acide phosphorique, constituaient le phosphate; et le sel calciné présente désormais un groupement moléculaire nouveau, qui se maintient intact quand une base vient se substituer au système basique conservé par l'acide phosphorique.

En considérant que cet acide, séparé des trois classes de sels qu'on appelait autrefois *phosphates*, *méta-phosphates* et *pyro-phosphates*, conserve encore au moins pendant un certain temps, les propriétés *originelles* qu'il possède lorsqu'il est en combinaison avec les diverses quantités de bases qu'il peut prendre, M. Graham admet que l'acide phosphorique peut se combiner avec l'eau en trois proportions : « Je soupçonne, dit-il dans son Mémoire (1), » que les modifications de l'acide phosphorique que nous » appelons à l'état libre, sont encore en combinaison » avec leur proportion habituelle de base, et que cette » base est de l'eau : ainsi les trois modifications de l'acide » phosphorique seront composées comme il suit :

Acide phosphorique $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$,

Id. pyro-phosphorique . . . $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$,

Id. méta-phosphorique . . . PhO^5, HO ,

» ou bien elles sont respectivement un triphosphate, un » biphosphate et un phosphate d'eau.

» Maintenant, lorsqu'un de ces composés est traité par » une base puissante, l'eau est déplacée en partie ou en » totalité, mais la somme de la base en combinaison avec » l'acide reste inaltérée. »

(1) *Transactions philosophiques de la Société royale de Londres*, 1833, 2^e partie, page 81.

M. Graham rend compte ensuite de quelques expériences qu'il a faites pour isoler ces trois hydrates d'acide phosphorique ; en plaçant dans le vide, à des températures déterminées, l'acide phosphorique dissous dans l'eau, il a obtenu des nombres qui s'écartent beaucoup trop de ceux qu'exige la théorie pour qu'il ait pu admettre que celle-ci était vérifiée par l'expérience dans les essais qu'il décrit.

Ainsi l'existence de ces trois hydrates, toute probable qu'elle est par les réactions diverses de l'acide phosphorique et des phosphates, ne peut pas être regardée comme évidente et démontrée ; non-seulement l'acide phosphorique combiné avec 3 et avec 2 équivalents d'eau n'a pas été isolé, mais même l'acide phosphorique à un équivalent, qui doit être l'acide vitreux, ne paraît pas avoir été analysé, sinon obtenu, à l'état de pureté : car, ainsi que le rappelle M. Graham, M. Dulong a trouvé que 100 d'acide anhydre étaient unis à 20,6 d'eau, et M. H. Rose que 100 d'acide anhydre contenaient 10,42 d'eau seulement, dans l'acide vitrifié : or la théorie indique 12,61 d'eau pour 100 d'acide anhydre.

Le hasard m'a permis de combler la lacune que présente sur ce point l'histoire, désormais si importante, de l'acide phosphorique ; il est évident que c'est en étudiant cet acide lorsqu'il est doué d'un de ces caractères physiques qui dénotent un composé défini, comme la cristallisation, qu'on doit espérer démontrer l'existence de ses diverses combinaisons avec l'eau ; mais les chimistes savent combien il est difficile d'obtenir cet acide à l'état cristallisé : son excessive solubilité dans l'eau, l'état sirupeux de ses dissolutions, peut-être aussi et surtout le mélange fréquent et variable des différents hydrates qui se font et se défont sans cesse dans sa dissolution aqueuse,

toutes ces causes paraissent expliquer suffisamment l'impossibilité où l'on est jusqu'ici de l'obtenir à volonté sous la forme cristalline, comme les autres composés chimiques. Toutefois, on sait aussi que quand l'acide phosphorique vitrifié est placé dans des circonstances convenables pour attirer très lentement, pendant un temps froid, l'humidité de l'air, il arrive un moment où il se forme dans la liqueur sirupeuse de gros cristaux qui disparaissent plus tard sous l'influence d'une température plus élevée, ou de l'eau atmosphérique qu'ils absorbent ultérieurement.

J'ai remarqué dernièrement, dans des flacons d'acide phosphorique conservé depuis plusieurs années, des masses cristallines très nettes et très distinctes ; pour les obtenir dans un état de siccité convenable pour les soumettre à l'analyse, j'ai placé les cristaux égouttés sur des plaques de porcelaine non vernissée, dans le vide sec : l'extrême porosité de cette substance jointe à son inaltérabilité par l'acide phosphorique, la rend très propre à absorber le liquide dont ces cristaux étaient encore imprégnés. Je n'ai pas besoin de dire qu'une fois desséchés par un contact prolongé avec le corps absorbant, il faut, pour conserver ces cristaux, les manier avec de très grandes précautions, car ils sont tellement avides d'eau, que quelques instants d'exposition à l'air suffisent pour les liquéfier.

Comme cet acide phosphorique provenait de la décomposition du phosphate d'ammoniaque par la chaleur, j'ai dû constater d'abord qu'il ne contenait pas autre chose que de l'eau et de l'acide phosphorique. La détermination de la quantité d'eau qu'il renferme a été faite par la méthode ordinairement suivie pour les analyses de ce genre, c'est-à-dire en chauffant les cristaux avec un poids déterminé d'oxide de plomb : on pèse très rapidement dans un

creuset de platine, dont la tare est faite d'avance, une certaine quantité d'acide phosphorique ; on le mêle avec cinq ou six fois son poids d'oxide de plomb bien sec : on chauffe au rouge, de manière à former un phosphate de plomb fondu et homogène ; la perte de poids que présente le creuset, après la calcination, comparé au poids primitif de l'oxide de plomb et de l'acide hydraté, indique la quantité d'eau que ce dernier renfermait.

L'un des flacons dans lesquels ces cristaux s'étaient formés, contenait deux couches cristallines parfaitement distinctes ; l'une d'elles occupait la partie inférieure du vase et était séparée de l'autre par une couche assez épaisse d'acide phosphorique sirupeux dont la densité était égale à 1,7. Il y a deux manières d'expliquer la formation de ces deux couches ; il est possible que l'acide ait d'abord absorbé ou contenu la quantité d'eau exactement nécessaire pour que, par un abaissement de température, la séparation de ces deux hydrates cristallisés se soit faite simultanément par suite du partage de cette eau : il est possible aussi qu'ils soient de formation et d'âge différents ; peut-être la couche qui occupait le fond du flacon s'est-elle formée la première, et celle qui surnage l'acide sirupeux a-t-elle pris naissance plus tard, par l'absorption très lente d'une certaine quantité d'humidité atmosphérique. Quoiqu'il en soit, les cristaux supérieurs sont transparents, durs, cassants et rappellent, par leur forme, l'aspect du sucre candi ; la cristallisation inférieure est confuse, opaque et ressemble à celle du sucre de miel.

En coupant le flacon par le milieu, j'ai pu détacher de ses deux sections les cristaux qui y adhéraient, puis les dessécher par le moyen que j'ai indiqué plus haut.

Voici les détails de l'analyse des cristaux supérieurs :

- I. 1,670 poids des cristaux employés;
 7,322 poids du mélange de l'acide cristallisé et de
 l'oxide de plomb;
 6,847 poids du même mélange calciné.
- II. 0,915 cristaux;
 3,271 poids du mélange avec l'oxide de plomb;
 3,020 *id.* après calcination.

Dans la première analyse, 100 d'acide phosphorique cristallisé ont perdu 28,4 d'eau.

Dans la seconde, 100 d'acide phosphorique cristallisé ont perdu 28,4 d'eau.

Or, en prenant 1229,78 pour le poids atomique de l'acide phosphorique combiné à trois équivalents d'eau, on trouve que cet hydrate doit perdre, par sa calcination avec l'oxide de plomb, 27,4 d'eau pour 100. Ainsi la composition des cristaux supérieurs s'accorde suffisamment avec la composition théorique de l'acide phosphorique uni à trois équivalents d'eau.

Mais leurs propriétés sont-elles aussi d'accord avec celles que M. Graham a assignées d'avance à cet hydrate? Je n'hésite pas à répondre affirmativement; car en dissolvant ces cristaux dans l'eau et en saturant la liqueur avec un alcali, on obtient par l'azotate d'argent un précipité d'un jaune pur, c'est-à-dire le phosphate d'argent tribasique qui forme le caractère distinctif de cette série de phosphates.

Voici maintenant l'analyse de l'acide cristallisé au fond du flacon.

- I. 1,593 cristaux desséchés pendant 10 jours dans le vide ;
 5,000 oxide de plomb ;
 6,225 phosphate de plomb fondu.
- II. 1,038 cristaux ;
 5,000 oxide de plomb ;
 5,790 phosphate de plomb fondu.
- III. 0,525 cristaux ;
 4,627 mélange avec l'oxide de plomb ;
 4,510 phosphate de plomb, fondu.

Ces diverses analyses ont été faites sur des cristaux qui ont été conservés plus ou moins longtemps sur les plaques de biscuit de porcelaine.

La première donne	23,7	d'eau perdue
La deuxième	23,2	
La troisième	22,2	

pour 100 d'acide phosphorique cristallisé.

La formule $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ exige 20,1 d'eau pour 100.

En admettant l'existence d'un hydrate dans lequel l'oxigène de l'eau serait la moitié de l'oxigène de l'acide, c'est-à-dire $\text{PhO}^5, 2\frac{1}{2}\text{HO}$, le calcul donnerait 23,7 d'eau pour 100 d'acide hydraté.

Quoique ce dernier nombre s'accorde mieux avec mes analyses que celui que donne l'acide à deux équivalents d'eau, je crois l'existence de ce dernier hydrate ($\text{PhO}^5, 2\text{HO}$) rendue plus probable par l'examen que j'ai fait des propriétés de la substance que j'ai soumise à l'analyse.

Ces cristaux, en effet, dissous dans l'eau, précipitent immédiatement en blanc le nitrate d'argent neutre ; c'est, comme on le sait, l'un des caractères des phosphates bi-

basiques : mais si l'on sature peu à peu la liqueur avec de l'ammoniaque, le nouveau précipité qui se produit offre alors une teinte jaune, faible à la vérité, mais suffisante pour admettre que ces cristaux contiennent encore un peu de l'eau-mère dans laquelle ils se sont formés, ou bien qu'ils sont mêlés avec une petite quantité de l'acide solide à 3 équivalents d'eau.

Je ferai remarquer, en outre, que l'excessive avidité de ces produits pour l'eau justifie plutôt un excès d'eau dans les déterminations analytiques, qu'un déficit : or, en admettant, dans l'hydrate qui nous occupe, $2 \frac{1}{2}$ équivalents d'eau, les analyses fournissent un peu moins d'eau que n'en exige la formule. On comprendra d'ailleurs que je n'ai pas pu écarter entièrement l'incertitude que présente ces analyses, n'ayant à ma disposition que quelques grammes d'une matière impossible à reproduire et au moins très difficile à purifier.

On voit toutefois, d'après ce qui précède, que l'existence à l'état cristallisé des deux hydrates de l'acide phosphorique $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ et $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ est désormais très probable. Quant au troisième hydrate PhO^5, HO , on sait qu'il doit se produire par la calcination au rouge des deux premiers, ou bien par la calcination du phosphate d'ammoniaque. Cependant, comme les analyses de MM. Dulong et H. Rose ne s'accordent nullement, l'analyse de M. Dulong donnant beaucoup plus d'eau que n'en demande la théorie, et l'analyse de M. Rose en donnant un peu moins, j'ai pensé qu'il convenait de faire aussi quelques analyses d'acide vitreux. L'acide dont j'ai dosé l'eau a été préparé de toutes pièces et avec grand soin, dans des vases de platine. Les deux premières analyses ont été faites sur un acide obtenu avec le phosphore et l'acide nitrique purs;

les deux dernières sur un acide résultant de la combustion vive du phosphore dans l'air, acide qu'on a traité par l'eau et qu'on a chauffé au rouge après addition d'une petite quantité d'acide nitrique.

Voici les nombres que j'ai obtenus :

- I. 0,958 acide phosphorique rougi dans le creuset
taré d'avance ;
5,165 le même et oxide de plomb ;
5,046 phosphate de plomb fondu.
- II. 1,315 le même, refroidi dans une atmosphère
sèche ;
7,753 *id.* et litharge ;
7,591 phosphate de plomb fondu.
- III. 1,126 acide phosphorique vitreux ;
5,381 *id.* et litharge ;
5,223 phosphate de plomb fondu.
- IV. 0,714 le même que le précédent, maintenu long-
temps au rouge dans un vase de platine ;
4,339 *id.* et litharge fondue ;
4,250 phosphate de plomb fondu.

Ces analyses donnent pour 100 d'acide vitreux :

	I.	II.	III.	IV.
Eau . . .	12,4	12,3	13,1	12,4

Or la formule PhO^5 , HO exige 11,2 d'eau pour 100 d'acide vitreux. Il m'est impossible d'indiquer la cause de cette différence de 1 pour 100 entre mes expériences et la théorie, à moins d'admettre, ce qui me paraît très peu vraisemblable, que malgré les précautions les plus minutieuses, l'acide phosphorique peut absorber 1 pour 100 d'eau pendant la pesée. Il reste donc encore quelque chose à faire

pour établir définitivement dans quelles circonstances le monohydrate d'acide phosphorique peut être obtenu.

Quoi qu'il en soit, les résultats que je viens d'exposer confirment déjà d'une manière satisfaisante les vues de M. Graham. Quoiqu'ils n'offrent rien de bien nouveau ou d'inattendu, j'ai cru devoir les soumettre au jugement de l'Académie, convaincu que, quand l'occasion s'en présente, chaque chimiste doit s'empresse d'ajouter quelque fait nouveau au travail fondamental de l'habile chimiste anglais.

TROISIÈME MÉMOIRE

SUR

LE MAXIMUM DE DENSITÉ DES LIQUIDES (1),

PAR M. C. DESPRETZ.

Présenté à l'Académie des Sciences le 27 janvier 1840.

Dans mes recherches sur l'eau et les dissolutions aqueuses, j'ai employé un procédé graphique pour la détermination de la température correspondant au maximum de la densité de l'eau et des dissolutions salines, etc.

Ce procédé graphique a l'avantage d'indiquer immédiatement les irrégularités des expériences et d'exiger moins de temps que le calcul. J'avais cru pouvoir me borner à ce procédé, parce qu'il m'avait donné pour l'eau pure le même résultat qu'un autre procédé décrit dans mon premier Mémoire (page 20), et qui me semble mériter la confiance que je lui ai accordée. Néanmoins, comme un membre de la commission a bien voulu me faire observer que mon travail, surtout en ce qui concerne la partie relative au maximum de la densité de l'eau pure, aurait eu plus d'importance aux yeux des physiciens et des géomètres si j'avais employé le calcul, j'ai dû reprendre les résultats des expériences faites avec les tubes les plus sensibles et je les ai soumis à un calcul d'interpolation. J'aurais pu me servir pour ce travail, soit de la méthode suivie autrefois par M. Biot dans ses recherches sur la loi de la dilatation des liquides, soit de celle

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 5 et 49.

qu'a employée M. Pouillet pour vérifier quelques-unes de mes expériences. Par l'une ou l'autre voie, je serais arrivé très probablement aux mêmes résultats moyens. J'ai préféré déterminer d'abord les volumes absolus par les formules connues de la dilatation, et opérer sur ces derniers. J'ai fait entrer dans le calcul quatre données de l'expérience. L'ensemble du calcul est plus long qu'avec trois données, mais les résultats offrent plus de sûreté. Pour que la méthode présentât quelque garantie, avec trois données seulement, il faudrait l'employer deux fois, d'abord avec les trois premières, ensuite avec les trois dernières des quatre données numériques que j'ai fait entrer dans le calcul avec quatre termes. En sorte qu'en définitive le travail reviendrait à peu près au même.

Pour représenter le volume y correspondant à une température x par une expression de la formule

$$(a) \quad y = ax^3 + bx^2 + cx + d,$$

on aura à résoudre quatre équations du premier degré :

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= ax_1^3 + bx_1^2 + cx_1 + d, \\ y_2 &= ax_2^3 + bx_2^2 + cx_2 + d, \\ y_3 &= ax_3^3 + bx_3^2 + cx_3 + d, \\ y_4 &= ax_4^3 + bx_4^2 + cx_4 + d, \end{aligned} \right\} (b)$$

x_1, x_2, x_3, x_4 désignant des températures, et y_1, y_2, y_3, y_4 les volumes correspondants.

Ces volumes et ces températures sont donnés par l'expérience; il n'y a d'inconnus que les coefficients a, b, c et d . On en trouverait les valeurs par les moyens ordinaires d'élimination; on les substituerait dans l'équation (a), et l'on écrirait que $\frac{dy}{dx}$ est égal à zéro, ce qui est la condition du maximum ou du minimum. On aurait ainsi une équation du second degré en x , de laquelle on

tirerait deux valeurs. La seule inspection des données de l'expérience suffit pour décider du choix de celle qui convient à la question.

L'élimination serait longue et pénible. Pour l'éviter, je prends la formule de Lagrange pour l'interpolation :

$$y = X_1 y_1 + X_2 y_2 + X_3 y_3 + X_4 y_4. \quad (c)$$

Cette formule remplit évidemment les conditions imposées à la formule cherchée, si l'on pose :

$$(d) \begin{cases} X_1 = \frac{(x-x_2)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)(x_1-x_4)}, & X_2 = \frac{(x-x_1)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)(x_2-x_4)}, \\ X_3 = \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_4)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)(x_3-x_4)}, & X_4 = \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)}{(x_4-x_1)(x_4-x_2)(x_4-x_3)}. \end{cases}$$

En effet, pour $x = x_1$, on a $X_1 = 1$; X_2, X_3, X_4 s'évanouissent, et $y = y_1$.

De même, pour $x = x_2$, on a $X_2 = 1$; X_1, X_3, X_4 s'évanouissent, et $y = y_2$; et ainsi de suite.

Le polynome (c) est du troisième degré ; c'est le polynome cherché ; car il ne peut y avoir qu'une solution à la question proposée, qui dépend d'une élimination entre des équations du premier degré.

Pour simplifier les calculs, on peut prendre, au lieu de x_1, x_2, x_3, x_4 , les excès de chacune de ces quantités sur l'une d'entre elles. Alors, si nous conservons la même notation pour les températures, x_1, x_2, x_3, x_4 représenteront les excès dont il s'agit ; l'un de ces excès sera nul. De même, les volumes seront remplacés par leurs excès sur l'un d'entre eux. L'un de ces excès sera aussi nécessairement nul. La formule deviendra

$$v = U_1 v_1 + U_2 v_2 + U_3 v_3 + U_4 v_4, \quad (e)$$

v_1, v_2, v_3, v_4 étant les excès de volume ; U_1, U_2, U_3, U_4

étant des fonctions des excès des températures composées comme ci-dessus (*d*).

Cette transformation équivaut à un simple changement d'origine, si l'on suppose que les températures soient les abscisses et que les volumes soient les ordonnées, et qu'ainsi l'équation représente une courbe.

Cette manière d'opérer présente plusieurs avantages; elle fait disparaître l'un des polynomes, et porter les calculs sur les différences de volumes, qui sont de très petits nombres, tandis que les volumes réels sont des nombres de sept chiffres, pour lesquels les calculs par logarithmes n'offrent pas toujours assez de sûreté. Particulièrement dans la circonstance actuelle, le dernier chiffre des volumes aurait de l'influence sur les centièmes de degré.

Voici la marche suivie dans le calcul de la fonction

$$v = U_1 v_1 + U_2 v_2 + U_3 v_3 + U_4 v_4 :$$

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} U_1 v_1 = \frac{v_1}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_4)} \\ \quad \times \left[\frac{x^3 - (x_2 + x_3 + x_4)x^2}{+ (x_2 x_3 + x_2 x_4 + x_3 x_4)x - x_2 x_3 x_4} \right], \end{array} \right.$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} U_2 v_2 = \frac{v_2}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)(x_2 - x_4)} \\ \quad \times \left[\frac{x^3 - (x_1 + x_3 + x_4)x^2}{+ (x_1 x_3 + x_1 x_4 + x_2 x_4)x - x_1 x_3 x_4} \right], \end{array} \right.$$

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} U_3 v_3 = \frac{v_3}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)(x_3 - x_4)} \\ \quad \times \left[\frac{x^3 - (x_1 + x_2 + x_4)x^2}{+ (x_1 x_2 + x_1 x_4 + x_2 x_4)x - x_1 x_2 x_4} \right], \end{array} \right.$$

$$(4) \left\{ \begin{array}{l} U_4 v_4 = \frac{v_4}{(x_4 - x_1)(x_4 - x_2)(x_4 - x_3)} \\ \quad \times \left[\frac{x^3 - (x_1 + x_2 + x_3)x^2}{+ (x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3)x - x_1 x_2 x_3} \right]. \end{array} \right.$$

Comme nous venons de le faire remarquer, le terme correspondant à l'origine des volumes disparaît. De plus, les produits $x_1 x_3, x_1 x_4, x_1 x_2$, dans lesquels entre l'ex-

cès x_1 de l'origine, sont nuls, circonstance qui abrège encore le calcul.

Expérience avec le premier tube.

La quantité d'eau, corrigée de la perte dans l'air, est 1,625 grammes.

Le poids de mercure contenu dans une division est 0,0002379 à 17° , 1.

Comme l'eau du réservoir a résisté au froid pendant la série des expériences, il suffira de connaître le volume du réservoir pour une expérience et pour une température. Par les formules établies sur la dilatation des corps, on connaîtra le volume pour une température quelconque.

Il faut d'abord connaître le poids de l'eau contenue dans une division. La température à laquelle nous voulons connaître le volume est 6° , 33 pour l'une de nos expériences.

Si l'on fait $t'' = 6^{\circ},33$, $t' = 17^{\circ},1$, $p = 0,0002379$, on aura

$$p \frac{(1 + kt'')(1 + mt')}{(1 + kt')(1 + mt'')}.$$

Pour le poids du mercure contenu dans une division à 6° , 33, k , coefficient cubique de la dilatation du verre, est 0,0000255, entre 0° et 28°, d'après nos expériences (*voyez le premier Mémoire, page 10*), et m , coefficient cubique de la dilatation du mercure, est $\frac{1}{5550}$ d'après Dulong et Petit.

Nous avons cherché la densité du mercure à la température de 12° , 645.

Cette température était très voisine de celle d'une expérience que nous ne rapporterons pas ici, mais dont nous parlerons plus tard à l'occasion d'un autre objet. Nous ne

pouvions pas douter de l'exactitude de cette densité, prise il y a longtemps par MM. Biot et Arago ; mais nous désirions avoir cette détermination pour la température même à laquelle nous devons l'employer.

Pour obtenir cette densité, nous avons pesé deux tubes thermométriques successivement remplis de mercure et d'eau distillée. Le mercure avait été amené à cet état de pureté qu'on desire pour la construction des thermomètres. On chassait par l'ébullition l'air adhérent au verre.

Comme les tubes n'étaient pas très capillaires, l'ébullition était soutenue pendant très peu de temps. Cette précaution est essentielle depuis qu'il a été reconnu que le mercure change de viscosité, et conséquemment de densité par une longue ébullition.

La moyenne de quatre expériences nous a donné 13,591 à la température de 12°,645.

Si nous faisons $13,591 = d$, $12°,645 = t$, cette densité deviendra, à la température t'' ,

$$d \frac{(1 + mt)}{(1 + mt'')} \times \frac{1 + \Delta''}{1 + \Delta},$$

Δ étant la dilatation absolue de l'eau pour 12°,645, et Δ'' pour 6°,33. En sorte que le poids de l'eau contenue dans une division sera

$$\frac{p (1 + kt'') (1 + mt') (1 + mt'') (1 + \Delta)}{d (1 + kt') (1 + mt'') (1 + mt) (1 + \Delta'')},$$

ou

$$\frac{p (1 + kt'') (1 + mt') (1 + \Delta)}{d (1 + kt') (1 + mt) (1 + \Delta'')}.$$

Application numérique de la formule.

$1 + kt' = 1,00016142$	$d = 13,591$
$1 + mt' = 1,00308108$	$1 + kt' = 1,00043605$
$1 + \Delta = 1,0005458$	$1 + mt' = 1,0022783$
	$1 + \Delta = 1,0000440$

Δ et Δ' sont pris dans le Mémoire cité, page 18.

Si nous calculons par logarithmes,

$\log p$	$= \bar{4},3763944$	$\log d$	$= 1,1332514$
$\log (1 + kt'')$	$= 0,00007008$	$\log (1 + kt')$	$= 0,00018933$
$\log (1 + mt')$	$= 0,00133603$	$\log (1 + mt)$	$= 0,00098832$
$\log (1 + \Delta)$	$= 0,0002370$	$\log (1 + \Delta'')$	$= 0,00001911$
	$\bar{4},37803751$		$1,13444816$
	$1,13444816$		
	$\bar{5},24358935$		

$\bar{5},24358935 = \log 0,0000175222.$

$0,0000175222$ est le poids de l'eau d'une division à $6^{\circ},33$.

La température $6^{\circ},33$ correspond à 48,60 divisions du thermomètre à eau. Les 48,60 divisions équivalent à $0,000851582$ grammes. Le poids total $1,625$ grammes, diminué de ce nombre, donne $1,624148418$ grammes pour l'eau du réservoir, qui contient $92690,89$ fois la capacité d'une division du tube à la même température.

Ce nombre de divisions convient pour le même tube et le même réservoir à toutes les températures, puisque la capacité du réservoir et celle d'une division du tube varient dans le même rapport à toutes les températures.

Première expérience.

Température.	Thermomètre à eau.	Volume total.	Volume total verre ramené à zéro)
$7^{\circ},48$	$50^{\circ},50$	$92741,39$	$92759,08$
$5^{\circ},90$	$48^{\circ},45$	$92739,34$	$92753,29$
$3^{\circ},74$	$51^{\circ},10$	$92741,99$	$92750,83$
$2^{\circ},17$	$57^{\circ},10$	$92747,99$	$92753,12$

Chaque nombre de la troisième colonne se compose du volume constant $92690,89$, et du nombre des divisions correspondantes, c'est-à-dire qu'il exprime le volume total du liquide, en divisions du tube, à la température correspondante.

Pour rendre ces volumes comparables, il faut ramener

l'enveloppe à une même température, par exemple à zéro. Pour cela, il suffit de multiplier chaque nombre de la troisième colonne par $1 + kt$, k étant le coefficient de la dilatation du verre, et t la température. C'est ainsi qu'on a obtenu les nombres de la quatrième colonne.

On a fait cette multiplication directement, ce qui est plus exact que par les tables de logarithmes, celles-ci n'étant pas toujours bien rigoureuses pour les nombres de huit et de neuf chiffres.

Les températures sont $7^{\circ},48$, $5^{\circ},90$, $3^{\circ},74$, $2^{\circ},17$. Si l'on retranche la dernière d'elle-même et de toutes les autres, on aura $x_1 = 0$, $x_2 = 1,57$, $x_3 = 3,73$, $x_4 = 5,31$.

Si l'on retranche de même le plus petit volume $92750,83$ correspondant à $3^{\circ},74$, de lui-même et de tous les autres, on aura

$$v_1 = 2,29, \quad v_2 = 0, \quad v_3 = 2,46, \quad v_4 = 8,25.$$

Calcul des polynomes $v_1 U_1$, $v_2 U_2$, $v_3 U_3$, $v_4 U_4$.

$$v_1 U_1 = \frac{v_1}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_4)} \\ \times \left[\begin{array}{l} x^3 - (x_2 + x_3 + x_4)x^2 \\ + (x_2 x_3 + x_2 x_4 + x_3 x_4)x - x_2 x_3 x_4 \end{array} \right],$$

ou

$$v_1 U_1 = \frac{2,29}{-1,57 \times -3,73 \times -5,31} \\ \times [x^3 - 10,61 x^2 + 33,9991 x^2 - 31,09589],$$

$\log v_1$	$= 0,3598355$	
	$1,4927032$	\log du dénominateur.
	$\bar{2},8671323$	$\log 1,57 = 0,1958997$
		$\log 3,73 = 0,5717088$
$\log 10,61$	$= 1,0257154$	$\log 5,31 = 0,7250945$
	$\bar{1},8928477$	$= \log 0,781354 (+ b_1)$
	$\bar{2},8671323$	$1,4927032$
$\log 33,9991$	$= 1,5314674$	
	$0,3985997$	$= \log 2,503802 (-r_1)$

$v_2 U_2 = 0$, puisque $v_2 = 0$.

$$v_3 U_3 = \frac{v_3}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)(x_3 - x_4)} \\ \times \left[x^3 - (x_1 + x_2 + x_4) x^2 \right. \\ \left. + (x_1 x_2 + x_1 x_4 + x_2 x_4) x - x_1 x_2 x_4 \right],$$

ou

$$v_3 U_3 = \frac{2,46}{3,73 \times 2,16 \times -1,58} \\ \times [x^3 - 6,88 x^2 + 8,3367 x - x_1 x_2 x_4],$$

$$\log 2,46 = 0,3909351 \qquad \log 3,73 = 0,5717088 \\ \underline{1,1048197} \qquad \log 2,16 = 0,3344538$$

$$\bar{1},2861154 = \log 0,193248 (-a_2) \quad \log 1,58 = 0,1986571$$

$$\log 6,88 = 0,8375884 \qquad \underline{1,1048197}$$

$$0,1237038 = \log 1,32955 (+b_2)$$

$$\bar{1},2861154$$

$$\log 8,3367 = 0,9209942 \\ \underline{0,2071096} = \log 1,61105 (-c_2).$$

$$v_4 U_4 = \frac{v_4}{(x_4 - x_1)(x_4 - x_2)(x_4 - x_3)} \\ \times \left[x^3 - (x_1 + x_2 + x_3) x^2 \right. \\ \left. + (x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3) x - x_1 x_2 x_3 \right],$$

ou

$$v_4 U_4 = \frac{8,25}{5,31 \times 3,74 \times 1,58} \\ \times [x^3 - 5,30 x^2 + 5,8561 x - x_1 x_2 x_3].$$

$$\log 8,25 = 0,9164539 \qquad \log 5,31 = 0,7250945 \\ \underline{1,4966232} \qquad \log 3,74 = 0,5728716$$

$$\bar{1},4198307 = \log 0,262924 (+a_4) \quad \log 1,58 = 0,1986571$$

$$\log 5,30 = 0,7242759 \qquad \underline{1,4966232}$$

$$0,1441066 = \log 1,39349 (-b_4)$$

$$\bar{1},4198307$$

$$\log 5,8561 = 0,7676085 \\ \underline{0,1874392} = \log 1,53971 (+c_4).$$

Si l'on ajoute tous les coefficients de x^3 , ceux de x^2 et de x , en tenant compte des signes, on a

$v = -0,003967 x^3 + 0,717414 x^2 - 2,575142x - d$,
ou, pour abrégér, $v = -ax^3 + bx^2 - cx - d$ (1).

Si l'on égale la différentielle à zéro, on a l'équation du second degré

$$3ax^2 - 2bx + c = 0, \text{ d'où } x = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}.$$

La racine négative de cette équation donne $x = 1,8223$, qui, ajoutée à 2,17, nombre dont on a diminué toutes les températures, fournit 3^o,9923 pour la température du maximum.

Deuxième expérience avec le même tube.

Température.	Thermomètre à eau.	Volume total.	Volume total (verre ramené à zéro)
7 ^o ,18	49 ^o ,52	92740,41	92757,39
5 ^o ,69	48 ^o ,25	92739,14	92752,60
4 ^o ,04	50 ^o ,20	92741,09	92750,64
2 ^o ,59	55 ^o ,05	92745,94	92752,07

Cette expérience donne :

$$v = 0,0121596 x^3 + 0,75664 x^2 - 2,05777 x - d,$$

$$\text{ou } v = -ax^3 + bx^2 - cx - d,$$

$$\text{d'où } 3ax^2 - 2bx + c = 0.$$

La racine négative de l'équation est 1^o,4075, qui, ajoutée à 2^o,59, donne 3^o,9975.

Troisième expérience.

Température.	Thermomètre à eau.	Volume total.	Volume total (verre à zéro).
(1) 6 ^o ,52	41 ^o ,22	92732,11	92747,53
(2) 5 ^o ,91	40 ^o ,82	92731,71	92745,69
(3) 4 ^o ,73	41 ^o ,20	92732,09	92743,28
(4) 3 ^o ,23	44 ^o ,80	92735,69	92743,33
(5) 1 ^o ,86	50 ^o ,82	92741,71	92746,11

(1) Nous ne calculons pas d , qui est le produit de trois nombres, puisqu'il doit disparaître dans la différentiation.

Si l'on prend 2, 3, 4 et 5, on a

$$v = 0,0195297 x^3 + 0,612614 x^2 - 2,904977 x - d,$$

ou
$$v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

d'où
$$3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive de cette équation est $2^{\circ},1499$, qui, augmentée de $1^{\circ},86$, fait $4^{\circ},0099$.

Si l'on se sert des données 1, 3, 4 et 5, on a

$$v = 0,007806 x^3 + 0,662324 x^2 - 2,951227 x - d,$$

ou
$$v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

d'où
$$3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive de cette équation est $2^{\circ},1464$, qui, augmentée de $1^{\circ},86$, donne $4^{\circ},0064$.

Quatrième expérience.

Température.	Thermomètre à eau.	Volume total.	Volume total (verre à zero)
(1) $6^{\circ},33$	$48^{\circ},60$	92739,49	92754,46
(2) $5^{\circ},68$	$48^{\circ},40$	92739,29	92752,72
(3) $5^{\circ},21$	$48^{\circ},65$	92739,54	92751,86
(4) $3^{\circ},87$	$50^{\circ},80$	92741,69	92750,84
(5) $3^{\circ},01$	$58^{\circ},10$	92748,99	92753,74

Si l'on calcule avec la donnée (1) et les données 3, 4 et 5, on arrive à l'équation

$$v = 0,021033 x^3 + 0,83153 x^2 - 3,03303 x - d,$$

ou
$$v = -ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

d'où
$$-3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine négative de cette équation est $1^{\circ},9712$, qui, ajoutée à $2^{\circ},01$, donne $3^{\circ},9812$.

Si, au contraire, l'on emploie 2, 3, 4 et 5, on obtient

$$v = -0,036708 x^3 + 0,91085 x^2 - 3,12638 x - d,$$

ou
$$v = -ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

d'où
$$-3ax^2 + 2bx - c = 0,$$

dont la racine négative est $1^{\circ},9446$, qui, ajoutée à $2^{\circ},01$, donne $3^{\circ},9546$.

Expériences avec le deuxième tube.

On a suivi, pour cette seconde série d'expériences, absolument le même mode de calcul que pour la première.

Le poids du mercure contenu dans une division était de 0,0003420 gramme à 17°,98, la quantité d'eau du réservoir 1,558 gramme.

On trouve, par la formule employée pour le tube précédent, que le poids 0,0003420 gramme de mercure équivaut à 0,0000251919 d'eau, à la température de 7°,77. Dans une expérience où le thermomètre à mercure marque 7°,77, le thermomètre à eau s'arrête à 53,05 divisions; ces 53,05 divisions représentent un poids de 0,00133643 gramme. Ce poids, retranché du poids total 1,558 gramme, laisse pour le réservoir 1,55666357, ou 61792,22 divisions du tube.

Première expérience.

Température.	Tube à eau.	Volume total	Volume total (verre à zéro)
(1) 6°,52	41°,32	61833,54	61843,82
(2) 5°,91	41°,00	61833,22	61842,54
(3) 4°,73	41°,32	61833,54	61841,00
(4) 3°,23	43°,70	61835,92	61841,01
(5) 1°,86	47°,62	61839,84	61842,77

Les données 2, 3, 4 et 5 fournissent

$$v = 0,010904 x^3 + 0,399065 x^2 - 1,851853 x - d,$$

$$\text{ou} \quad v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

$$\text{d'où} \quad 3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive de l'équation est 2°,1336;

$$2°,1336 + 1°,86 = 3°,9936.$$

Si l'on prend 1, 3, 4 et 5, on a

$$v = 0,007635 x^3 + 0,4129245 x^2 - 1,864705 x - d,$$

$$\text{ou} \quad v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

$$\text{d'où} \quad 3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive est $2^{\circ},1318$; $2^{\circ},1318 + 1,86 = 3^{\circ},9918$.

Deuxième expérience.

Température.	Tube à eau.	Volume total.	Volume total (verre à zéro)
$7^{\circ},18$	$38^{\circ},35$	61830,57	61841,89
$5^{\circ},69$	$37^{\circ},45$	61829,67	61838,64
$4^{\circ},04$	$38^{\circ},80$	61831,02	61837,39
$2^{\circ},59$	$42^{\circ},00$	61834,22	61838,30

Cette expérience donne

$$v = 0,001429 x^3 + 0,440325 x^2 - 1,26906 x - d,$$

$$\text{ou} \quad v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

$$\text{d'où} \quad 3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive est $1^{\circ},4308$; $2^{\circ},59 + 1^{\circ},4308 = 4^{\circ},0208$.

Troisième expérience.

Température.	Tube à eau.	Volume total.	Volume total (verre à zéro)
$7^{\circ},48$	$39^{\circ},00$	61831,22	61843,01
$5^{\circ},90$	$37^{\circ},50$	61829,72	61839,82
$3^{\circ},74$	$39^{\circ},40$	61831,62	61837,52
$2^{\circ},47$	$43^{\circ},40$	61835,62	61839,04

Cette expérience donne

$$v = 0,008249 x^3 + 0,40202 x^2 - 1,71665 x - d,$$

$$\text{ou} \quad v = ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

$$\text{d'où} \quad 3ax^2 + 2bx - c = 0.$$

La racine positive est $1^{\circ},9028$; $2^{\circ},17 + 1^{\circ},9028 = 4^{\circ},0728$.

Quatrième expérience.

Température.	Tube à eau.	Volume total.	Volume total (verre à zéro)
$7^{\circ},77$	$53^{\circ},05$	61845,27	61857,52
$6^{\circ},05$	$51^{\circ},00$	61843,22	61852,76
$4^{\circ},27$	$51^{\circ},80$	61844,02	61850,75
$1^{\circ},41$	$59^{\circ},90$	61852,12	61854,34

Cette expérience conduit à

$$v = - 0,007257 x^3 + 0,567934 x^2 - 2,8206 x - d,$$

$$\text{ou} \quad v = - ax^3 + bx^2 - cx - d;$$

$$\text{d'où} \quad 3ax^2 - 2bx + c = 0.$$

La racine négative de cette équation est $2^{\circ},6131$, qui, ajoutée à $1^{\circ},41$, donne $4^{\circ},0231$.

Ainsi les onze résultats trouvés sont :

3^o,9923

3 ,9975

4 ,0099

4 ,0064

3 ,9812

3 ,9546

3 ,9936

3 ,9918

4 ,0208

4 ,0728

4 ,0231

La moyenne est $4^{\circ},004$; la plus grande différence est $0,1182$, qui, divisée par 11 , nombre des résultats, donne pour erreur probable une quantité égale à un centième de degré.

Nous avons pris les expériences faites avec les tubes les plus sensibles. C'était le cas le plus défavorable, si le calcul devait offrir une différence avec les courbes.

Dans le premier Mémoire, la moyenne des courbes tracées avec les résultats fournis par quatre tubes différents a été trouvée égale à $3^{\circ},995$.

Si l'on se borne à la série des expériences faites avec les tubes les plus sensibles, série qui est la plus nombreuse, on arrive à $4,005$.

Cette dernière série, traitée par le calcul, vient de nous donner 4°,004.

Comme on ne peut nullement répondre des millièmes dans les évaluations thermométriques, on doit s'arrêter à 4°, nombre adopté dans le premier Mémoire.

L'accord parfait du calcul avec notre procédé graphique justifie l'usage de ce dernier. Nous reconnaissons cependant volontiers que le calcul est plus rigoureux. Cet accord montre, en outre, que l'on peut admettre comme exacts les résultats particuliers et les résultats généraux auxquels nous sommes parvenus sur les dissolutions salines, etc., par l'emploi des courbes, dans le deuxième Mémoire.



*Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses,
l'iode réactif de l'acide sulfhydrique ; sulfhy-
dromètre ;*

PAR M. ALPHONSE DU PASQUIER,

Professeur de chimie à l'École secondaire de médecine et à l'École Lamartinière, à Lyon.



Chargé de faire une histoire complète, chimique et médicale du bel établissement thermal qui vient d'être fondé à Allevard (Isère), au milieu des magnifiques paysages de la vallée du Graisivaudan, obligé par conséquent d'analyser l'eau minérale sulfureuse qui alimente cet établissement, je me suis livré à ce travail, sur les lieux mêmes, pendant plus d'un mois. L'étude approfondie que j'ai faite de la nature chimique de cette eau non thermale, comme celle d'Enghien, m'a conduit à la découverte de plusieurs faits dignes peut-être d'intéresser

l'Académie des Sciences, et particulièrement à l'adoption d'une méthode d'analyse toute différente de celles employées jusqu'à ce jour, d'un emploi infiniment plus sûr, plus facile, et d'une exactitude de résultats aussi rigoureuse qu'il soit possible de l'obtenir dans les recherches analytiques. Mon intention est d'adresser à l'Académie une série de Mémoires où je développerai les différents points sur lesquels j'ai des faits nouveaux à lui communiquer. En attendant, je lui adresse quelques détails précis sur des travaux qui, si je ne m'abuse, feront faire un progrès réel à l'analyse et à la connaissance des eaux sulfureuses.

Déterminer la proportion d'acide sulfhydrique, soit libre, soit combiné d'une eau sulfureuse, est une opération assez difficile et dont les résultats sont loin d'être certains. Tous les moyens employés pour arriver à ce but, en y comprenant même le procédé de M. Grotthuz, l'emploi de l'azotate d'argent ammoniacal, adopté par M. Anglada et la généralité des chimistes de l'époque, présentent de grandes difficultés de détail, et sont, comme je le démontrerai dans mon premier Mémoire, sujets à de graves erreurs, particulièrement en ce qu'on obtient un sulfure plus ou moins impur, et que les réactifs employés cessent d'être sensibles quand la quantité d'acide sulfhydrique d'une eau minérale est très minime.

Dans mes recherches sur l'eau d'Allevard, l'incertitude de ces méthodes me faisait désirer d'en trouver une d'un emploi plus satisfaisant, lorsque, essayant comme réactif la teinture alcoolique d'iode, bien que ce moyen ne soit pas au nombre de ceux qu'on emploie ordinairement, je reconnus que la décomposition de l'acide sulfhydrique par ce métalloïde était complète et instantanée, et qu'on

pouvait déterminer d'une manière aussi facile que précise le point où la décomposition de l'acide sulfhydrique est achevée, où l'iode ne se combine plus. Je conclus de ce fait, qu'avec une teinture dont je connaissais à l'avance les proportions, je pourrais savoir par la quantité d'iode employée pour saturer un litre d'eau sulfureuse, celle d'acide sulfhydrique *libre ou combiné* qui y était contenue.

Tout cela s'est réalisé, et, de plus, je suis parvenu à connaître la quantité d'iode employée, *sans me servir de balance*, au moyen d'un instrument que j'appelle *sulfhydromètre*.

Cet instrument est un tube gradué qui laisse passer la teinture d'iode par une extrémité effilée où se trouve une ouverture capillaire ; l'autre extrémité est fermée par un bouchon. Le tube étant plein de teinture jusqu'à 0°, si l'on vient à enlever le bouchon, le liquide s'écoule goutte à goutte.

Pour faire usage du sulfhydromètre, on prend une quantité déterminée de l'eau sulfureuse qu'on veut analyser, on la verse dans une capsule de porcelaine et l'on y ajoute quelques gouttes de solution d'amidon très claire ; puis, le tube étant rempli de teinture d'iode, on laisse écouler le liquide goutte à goutte dans l'eau minérale, et l'on favorise la réaction au moyen d'un agitateur. L'iode, dans l'état de division où il se trouve, décompose instantanément l'acide sulfhydrique ; qu'il soit libre ou combiné, peu importe, il lui enlève son hydrogène et en précipite le soufre. Tant qu'il reste quelques traces d'acide sulfhydrique, l'iode disparaît à mesure qu'on verse la liqueur dans l'eau minérale, et l'amidon, sur lequel l'iode à l'état de combinaison ne réagit pas, ne donne pas lieu à

la coloration du liquide; mais, dès que la saturation est opérée, la moindre trace d'iode libre suffit pour lui communiquer une belle couleur bleue. On examine alors combien de degrés de liquide ont été employés. La teinture est préparée de manière à ce que chaque degré représente 1 centigramme d'iode, et chaque dixième de degré 1 milligramme. A-t-on employé, par exemple, pour 1 litre d'eau sulfureuse, une quantité de teinture représentée par 5 degrés 7 dixièmes? on peut savoir de suite, au moyen d'un calcul bien simple, combien ce litre contient d'acide sulfhydrique, car rien n'est plus facile que de trouver combien il faut d'hydrogène pour saturer 5 centigrammes et 7 milligrammes d'iode. Or la quantité d'hydrogène en volume une fois connue, on a celle de l'acide sulfhydrique, car elle est exactement la même. Pour rendre l'emploi de ce moyen plus facile encore, j'ai dressé une table qui indique la quantité d'acide sulfhydrique en poids et en volume, représentée par 1, 2, 3 et jusqu'à 100 centigrammes, par 1, 2, 3 et jusqu'à 100 milligrammes d'iode.

Cette méthode d'analyse, indépendamment de ce qu'elle donne des résultats d'une exactitude rigoureuse, a encore l'avantage d'être d'une exécution si prompte, qu'on peut faire quinze ou vingt expériences en moins d'une heure, et par conséquent être bien sûr de ne pas commettre d'erreurs. Elle est aussi tellement facile à mettre en pratique, qu'il ne sera pas nécessaire d'être chimiste pour déterminer la proportion d'acide sulfhydrique d'une eau minérale : tout médecin, toute personne intelligente sera apte à l'appliquer et pourra s'assurer journellement des variations survenues dans la force des eaux sulfureuses, soit par les influences atmosphériques, soit par le

mélange des eaux pluviales. Entre autres avantages que présente encore cette méthode, il faut ajouter qu'elle est sensible au point d'indiquer des quantités déterminées d'acide sulfhydrique dans des eaux où les réactifs connus sont sans action. Ainsi, par exemple, j'ai déterminé la présence d'une proportion assez notable de cet acide dans une eau récemment analysée par un chimiste aussi habile que consciencieux, et qui n'avait pu, par les moyens connus, en déceler la moindre trace, bien qu'il soupçonnât que cette eau était sulfureuse, seulement à ses qualités physiques. J'ai tenté des expériences qui mettent d'ailleurs ce fait hors de doute.

Mes expériences montrent :

1°. Que les meilleurs réactifs connus de l'acide sulfhydrique sont infidèles, puisqu'ils n'indiquent pas même des quantités très notables de cet acide libre ou combiné, ce qui explique pourquoi on n'a pu démontrer sa présence dans des eaux que leurs qualités physiques faisaient placer au rang des eaux sulfureuses ;

2°. Que l'iode en solution dans l'alcool, employé en même temps que l'amidon, est un réactif infiniment sensible de l'acide sulfhydrique, soit libre, soit combiné ; il peut déceler d'une manière non douteuse, surtout par un examen comparatif avec de l'eau ordinaire, *une goutte* de solution concentrée d'un sulfhydrate alcalin étendue dans *un hectolitre d'eau*, tandis que les réactifs connus perdent leur action lorsqu'on l'étend seulement dans dix litres ;

3°. Que, par la teinture d'iode et l'amidon, on reconnaîtra infailliblement dans les eaux sulfureuses les plus faibles, dans celles où les réactifs ordinaires sont impuissants, non-seulement la *présence*, mais encore la

quantité d'acide sulfhydrique, soit libre, soit à l'état de combinaison ;

4°. Que les procédés connus pour déterminer la proportion d'acide sulfhydrique libre et combiné des eaux minérales sont d'un emploi aussi long et aussi difficile que leur résultat est incertain et infidèle, surtout à l'égard des eaux peu riches en principe sulfureux ;

5°. Que l'iode employé sous forme de teinture alcoolique en même temps que l'amidon, et en déterminant au moyen de l'instrument appelé *sulphydromètre* la quantité de teinture employée, constitue une méthode d'analyse aussi sûre qu'elle est facile et prompte à mettre en pratique ;

6°. Enfin, que l'emploi de la teinture d'iode comme réactif des eaux sulfureuses, et que son application au moyen du *sulphydromètre* pour déterminer la proportion de l'acide sulfhydrique, peuvent être considérés comme un véritable progrès dans l'art d'analyser les eaux minérales, puisqu'ils remplacent des moyens d'une *application difficile* ou d'un *résultat douteux* quand les eaux sont *riches* en acide sulfhydrique, ou *tout-à-fait impuissantes* quand elles n'en contiennent que des quantités minimales.



*Sur les Étoiles filantes périodiques des mois d'AOÛT
et de NOVEMBRE (1) ;*

PAR M. ERMAN,
Professeur à l'Université de Berlin.

Si j'ose vous prier de vouloir bien soumettre à l'Institut de France la Notice suivante sur quelques phéno-

(1) Lettre à M. Arago.

mènes peu ou point remarqués jusqu'à ce jour, c'est que la théorie qui m'en a fait prévoir et constater l'existence, et qui maintenant suffit pour les expliquer, me paraît d'une grande portée, tant pour la météorologie que pour un problème astronomique qu'on n'aborde que depuis peu.

Je commence par indiquer le *résultat* de mes recherches. Je le ferai suivre de quelques détails qui lui servent de preuves.

Les deux essaims ou courants d'astéroïdes que nous rencontrons sur l'écliptique, respectivement vers le 10 août et vers le 13 novembre, ou, en d'autres termes, par $316^{\circ},5$ à $318^{\circ},5$, et par 50° à 51° de longitude héliocentrique, s'interposent annuellement entre la Terre et le Soleil : le premier en des jours compris entre le 5 et le 11 février, le second du 10 au 13 mai.

Des conjonctions de chacun de ces deux genres,

1°. Ont exercé à plusieurs reprises des *influences optiques* tellement fortes, que le Soleil s'en est entièrement effacé, et que les étoiles ont brillé en plein jour ;

2°. Chacune d'elles aussi opère *annuellement*, dans lesdites époques, une *extinction très notable des rayons calorifiques du Soleil*, et par-là *fait baisser la température dans tous les points de la surface du globe*. Les journaux météorologiques pour les mois de février et de mai, nous offrent de ces faits des preuves indubitables, et il suffit, pour les constater, d'une série d'observations embrassant d'autant moins d'années que le thermomètre est disposé dans un endroit où la variation de la température due au changement de déclinaison du Soleil, est plus grande vers l'époque de la conjonction dont on examine l'influence.

Enfin, c'est un corollaire des thèses que je viens d'é-

noncer, que les *astéroïdes du 10 août*, loin de former, dans le sens de leur orbite, un groupe étroitement circonscrit, y sont au contraire répartis d'une manière sensiblement uniforme, leurs emplacements respectifs constituant un anneau fermé le long de ladite courbe. Il n'est pas prouvé, mais il est très probable, que cette dernière conséquence des conjonctions observées s'étend aussi à la distribution des *astéroïdes du 13 novembre*.

Je ne m'arrêterai pas aux raisons qui me firent vivement désirer une décision sur l'existence ou la non-existence des dites conjonctions; je les ai exposées dans le *Journal astronomique* de M. Schumacher (*Astronomische Nachrichten*, n° 385); et je passe de suite à l'énumération des phénomènes que je regarde comme autant de preuves affirmatives de ces conjonctions mêmes et de mes assertions sur les circonstances qui les accompagnent.

I. *Effets optiques des conjonctions du Soleil avec les astéroïdes du 10 août et avec ceux du 13 novembre.*

Les chroniques que j'ai pu consulter mentionnent quatre exemples de pareils effets, dont je citerai d'abord les deux que j'attribue aux *astéroïdes du 10 août* :

1°. « Le 28 février de l'an 1206, d'après la chronique de Villalba, ou à la même date de l'an 1208, d'après celle de Krusius, le Soleil s'obscurcit complètement; et comme ce phénomène dura six heures, on ne saurait l'attribuer à un passage de la Lune devant le Soleil. (Voir Schnurrer, *Die Krankheiten des Menschengeschlechts historische bearbeit.*, tome I^{er}, page 265). C'est le même évènement que M. Chladni attribuait déjà au passage d'un grand nombre d'aérolithes ou d'étoiles tombantes devant le Soleil.

2°. *Pridie Idus Februarias, anni 1106, apud Ba-*

ram Italiæ, stellæ visæ sunt in cælo PER DIEM, nunc quasi interse concurrentes, nunc quasi in terram cadentes. (Voir même livre, tome I^{er}, page 230.)

Je regarde les deux phénomènes suivants comme effets des passages de la Terre par la ligne nodale des *astéroïdes du 13 novembre*.

3^o « L'an 1706, le 12 *mai*, vers dix heures du matin, le Soleil s'obscurcit à tel point que des chauve-souris se mirent à voler, et qu'on fut obligé d'allumer des chandelles. » (*Chronique de la Souabe*, citée par Schnurrer, t. II, p. 233.)

4^o. « L'année 1545 est encore remarquable par un obscurcissement du Soleil qui dura du 23 au 25 *avril*, c'est-à-dire le jour de la bataille de Muhlberg, et la veille et le lendemain de cette journée. On rapporte qu'en Allemagne, en France et en Angleterre le soleil parut, durant ces jours, également terni, et n'offrant qu'une lumière matte et rougeâtre, tellement affaiblie, que l'on vit briller les étoiles à midi. Kepler expliquait ce phénomène par la conjonction du Soleil avec quelque corps opaque qu'il croyait semblable aux comètes. » (*Schnurrer*, t. II, p. 93.)

J'ai calculé les *longitudes du Soleil* qui eurent lieu durant ces évènements, pour comparer par-là les points de l'écliptique où ils se passèrent, tant entre eux qu'avec les points où se font maintenant les passages de la Terre par les lignes nodales des deux courants d'astéroïdes, et j'observe, avant de citer ces chiffres, que les phénomènes mentionnés aux numéros 1, 3 et 4 sont, je crois, indubitablement dus à l'interposition de corps opaques entre la Terre et le Soleil. Quant au *second*, les étoiles tombantes qu'on a vues en plein jour me semblent tout aussi clairement in-

diquer une occultation du Soleil, arrivée simultanément et produite par le même courant d'astéroïdes, dont une petite partie seulement s'approcha assez de la Terre pour devenir lumineuse. Les observations que nous avons faites cette année sur les *astéroïdes du 10 août*, assignent en effet à l'anneau ou au courant qu'elles composent un diamètre transversal d'au moins 7,6 fois le diamètre du Soleil (*Astronomische Nachrichten*, n° 385, pages 12 et 16), et viennent par là à l'appui de cette explication des phénomènes de Bari.

ÉPOQUES.	LONGITUDES DU SOLEIL :		DURANT :
	vraies.	comptées de l'équinoxe pour 1800.	
1840.....	316 ^o ,5 à 318 ^o ,5	316 ^o ,0 à 318 ^o ,0	Le passage de la Terre par le nœud ascendant des astéroïdes du 10 août. L'offuscation du Soleil d'après la chronique de Krusius. Le même phénomène de Villalba. Les phénomènes de Bari.
1208 Février 28 v. st.	344,25	352,51	
1206 Février 28 v. st.	345,75	354,03	
1106 Février 12 v. st.	330,04	339,72	
1800.....	50,66	50,66	Le passage de la Terre par le second nœud des astéroïdes du 13 novembre. L'offuscation du Soleil d'après la Chr. de la Souabe. L'offuscation du Soleil observée par Kepler (milieu du phénomène).
1206 Mai 11 à 22 v. st.	51,16	52,42	
1545 Avril 23 à 25 v. st.	43,07	46,63	

Je n'ai rien à ajouter sur l'accord presque parfait des positions de la Terre durant les différents phénomènes de l'époque de *mai*, et je me contente d'observer, relativement à ceux de *février*, que j'explique par la conjonction

du Soleil avec les astéroïdes du 10 août, qu'il suffit d'attribuer aux apsides de ces corps un déplacement progressif sur l'écliptique, d'environ $0^{\circ},042$ par an, pour faire accorder les dates des occultations à une semaine près avec celles des conjonctions. Je reviendrai sur ce point après avoir cité :

II. *Les effets thermiques de ces conjonctions.*

A. *Abaissement de température vers le 7 février, lors de la conjonction du Soleil avec les astéroïdes du 10 août.*

Les températures moyennes que je vais citer ci-après sont exprimées en degrés de l'échelle centésimale; chacune d'elles est la moyenne relative aux cinq jours dont la date qui sera mentionnée tient le milieu. J'ai ajouté, outre les noms des endroits auxquels elles se rapportent, le nombre des années pendant lesquelles ont duré les observations et le quantième de celle qui tient le milieu. On trouve ces observations dans l'ouvrage de M. Brandes : *Meteorologische Beitrage*.

TEMPÉRATURES MOYENNES.

Années.	Endroits.	TEMPÉRATURES MOYENNES.										
		13 janvier.	14 janvier.	23 janvier.	28 janvier.	2 février.	7 février.	12 février.	17 février.	22 février.	27 février.	4 mars.
50 1798	Stockholm. . .	-4 ^o 79	-4 ^o 21	-4 ^o 19	-3 ^o 40	-3 ^o 94	-4 ^o 73	-4 ^o 69	-3,69	-3,00	-2 ^o 69	-3 ^o 23
26 1813	Karlsruhe. . . .	-0,31	+0,67	+0,58	+0,68	+1,83	+2,82	+3,05	+2,75	+3,72	+4,23	+4,67
24 1811	Kœnigsberg. . .	-4,65	-3,06	-4,20	-3,26	-2,76	-3,86	-4,01	-2,76	-2,17	-1,57	-0,90
21 1816	Paris	+1,67	+1,75	+1,67	+3,10	+3,74	+4,92	+4,92	+4,79	+5,02	+4,86	+5,92
16 1807	Londres.	+2,27	+2,61	+1,96	+2,77	+4,64	+4,77	+4,25	+3,91	+5,24	+5,30	+5,19
20 1775	Frauenbourg. .	+0,94	+0,62	+1,58	+1,65	+2,19	+2,17	+2,46	+2,11	+3,97	+5,00	+5,14

Chacune de ces séries montre bien évidemment que l'accroissement normal de la température est ou *ralenti* ou même *inverti* entre le 7 et le 17 février. Pour ajouter encore à l'évidence de ce fait, j'ai réuni dans le tableau suivant les *moyennes des températures observées de cinq en cinq jours dans les six endroits précités, avec leur accroissement.*

DATES.	TEMPÉRATURE.	ACCROISSEMENT.	
13 janvier.....	— 0,0812	+ 0,542	
18 janvier.....	— 0,270	— 0,163	
23 janvier.....	— 0,433	+ 0,690	
28 janvier.....	+ 0,257	+ 0,701	
2 février.....	+ 0,958	+ 0,057*	
7 février.....	+ 1,015	— 0,035*	* Conjonction des astéroïdes du 10 août.
12 février.....	+ 0,980	+ 0,138*	
17 février.....	+ 1,118	+ 1,012*	
22 février.....	+ 2,130	+ 0,392	
27 février.....	+ 2,522	+ 0,283	
4 mars.....	+ 2,805		

En observant que l'irrégularité apparente des accroissements de température dans les deux premiers intervalles résulte d'une différence d'époque pour le *minimum annuel*, lequel varie en effet d'un endroit à l'autre entre les limites du 12 au 22 janvier, on ne saurait méconnaître dans le reste de la série :

1°. Un *décroissement très inattendu* du 7 au 12 février;

2°. Un *affaiblissement de l'accroissement normal* dans l'intervalle qui précède et dans celui qui suit l'intervalle que je viens de nommer ;

Et 3°. enfin, un *accroissement irrégulièrement renforcé* du 17 au 22 février : circonstances parfaitement corres-

pondantes à l'hypothèse d'une *extinction des rayons solaires qui atteindrait son maximum entre le 7 et le 12 février*. La durée totale de cette extinction ne saurait être estimée au juste d'après ces seules observations, bien qu'elle doive en tout cas être moindre que l'intervalle du 5 au 17 février.

Voici encore, à l'appui des preuves empiriques de ce fait, une description qu'en a donnée M. Brandes, sans y avoir été conduit comme nous par des vues systématiques, et même sans posséder aucune hypothèse sur la cause du phénomène qu'il venait de découvrir. On trouve le passage suivant à la page 11 de l'ouvrage précité de cet auteur : « On a observé dans presque tous les endroits une augmentation du froid depuis le jour de l'an jusque vers le milieu du mois de *janvier*. Elle est suivie d'un accroissement de chaleur, lequel cependant ne dure que peu au-delà de la fin de janvier ; *car, passé ce terme, la température décroît derechef jusque vers le 12 février. Ce décroissement singulier et inattendu est très prononcé dans les observations de Stockholm, et on le retrouve tout de même dans celles que j'ai consultées pour La Rochelle, pour Manheim et pour le Saint-Gothard* » (ajoutez : pour Paris, pour Londres, pour Kœnigsberg, pour Karlsruhe, pour Frauenbourg et plusieurs autres villes, Erman), « *bien qu'elles aient été faites dans des époques essentiellement différentes, et ne puissent, par conséquent, être affectées des accidents individuels de quelques années.* »

On trouve dans ce passage, et même dans d'autres observations déjà rédigées, des preuves de l'abaissement de la température dû à la conjonction du Soleil avec les *astéroïdes du 10 août*.

Je passe à la démonstration des effets analogues que les astéroïdes du 13 novembre produisent au mois de *mai*.

B. *Abaissement de température vers le 11 MAI, dû à la conjonction du Soleil avec les astéroïdes du 13 NOVEMBRE.*

Le tableau suivant des températures moyennes est arrangé comme celui qui précède, et les données qui le composent sont également empruntées à la collection de M. Brandes.

Années.	Endroits.	TEMPÉRATURES MOYENNES.										
		18 avril.	23 avril.	28 avril.	3 mai.	8 mai.	13 mai.	18 mai.	23 mai.	28 mai.	2 juin.	7 juin.
50 1798	Stockholm. ..	3,78	4,92	5,77	6,58	7,50	8,28	10,16	10,89	11,45	13,03	13,98
25 1813	Karlsruhe....	10,13	11,33	12,98	14,75	15,41	14,69	15,77	16,17	16,55	17,02	17,87
24 1811	Koenigsberg..	6,20	6,71	7,65	9,25	9,91	10,67	11,97	12,19	12,59	12,91	14,38
21 1816	Paris.	9,25	11,11	11,41	13,51	14,17	14,07	15,19	14,88	15,29	16,13	16,20
20 1768	Francfort. ...	9,31	11,31	11,94	12,38	13,94	13,56	14,62	16,19	15,25	16,37	17,19
16 1807	Londres.....	8,72	8,77	9,52	11,59	12,44	12,37	12,78	13,35	14,46	14,07	14,47
9 1787	Petersbourg..	1,13	3,81	4,36	4,26	5,28	5,91	8,20	9,39	9,81	11,59	13,34
24 1774	Vienne.	7,85	8,57	9,67	11,35	12,08	13,00	13,00	13,75	13,62	14,70	15,25
20 1775	Frauenbourg..	9,20	10,29	10,94	11,16	12,08	13,55	13,61	14,01	14,74	15,25	15,57

(325)

Voici encore les résultats moyens respectivement relatifs aux sept premiers endroits (I) et à tous ensemble (II) :

Dates.	Température.	Premier accroissement.	Température.	Deuxième accroissement.	
18 avril.	6 ^o 932		7 ^o 285		
23 avril.	8,280	+ 1 ^o 348	8,535	+ 1 ^o 250	
28 avril.	9,090	+ 0,810	9,360	+ 0,825	
3 mai..	10,332	+ 1,242	10,526	+ 1,166	
8 mai..	11,222	+ 0,890	11,423	+ 0,897	
13 mai..	11,364	+ 0,142*	11,788	+ 0,365	* Conjonction des astéroïdes du 13 novembre.
18 mai..	12,670	+ 1,306*	12,811	+ 1,030	
23 mai..	13,294	+ 0,724	13,456	+ 0,645	
28 mai..	13,629	+ 9,335	13,751	+ 0,295	
2 juin..	14,446	+ 0,817	14,559	+ 0,808	
7 juin..	15,348	+ 0,902	15,426	+ 0,867	

En examinant la marche des températures soit dans chacune des séries individuelles, soit dans les deux tableaux qui représentent leur ensemble, on ne laissera pas de s'arrêter aux deux conséquences suivantes :

1^o. L'accroissement de température du 8 au 13 *mai* est de *beaucoup inférieur* à l'accroissement moyen ou normal qui convient à cette époque de l'année, et l'accroissement de température du 13 au 18 *mai* est *d'autant supérieur* à l'accroissement moyen ou normal qui convient à cette époque de l'année.

2^o. La *diminution d'accroissement* que l'on observe du 8 au 13 *mai* a pour cause un *vrai décroissement* de température depuis le 9 jusqu'au 11 *mai*. On s'en convaincrait directement si au lieu de moyennes prises de cinq en cinq jours, on en comparait de *journalières*.

J'ajouterai cependant encore *deux preuves directes* de cette dernière circonstance. La première consiste dans le

temoignage d'un journal météorologique pour *Berlin* fort remarquable, sinon unique, pour la durée *presque séculaire* des observations qu'il renferme; la seconde résulte de trois séries d'observations faites en des points du globe que leur position géographique rend les plus sensibles à tout retranchement de rayons solaires qui arrive au mois de *mai*.

En effet, le tableau suivant indique les températures de l'atmosphère pour Berlin, d'après l'échelle de Réaumur, résultant d'observations pendant les 86 années nommées ci-après : 1719, 1729 à 1748 et 1756 à 1821. Je les emprunte aux *Mémoires de la Société horticultrale de Berlin* (1).

DATES.	TEMPÉRATURE A BERLIN.				
	A midi.	Accroissement.	de la journée.	Accroissement.	
5 mai..	+ 12 ^o 70	+ 0 ^o 06	9 ^o 81	+ 0 ^o 00	
6 id....	+ 12,26	+ 0,43	9,81	+ 0,30	
7 id....	+ 13,19	+ 0,37	10,11	+ 0,42	
8 id....	+ 13,56	+ 0,56	10,53	+ 0,29	
9 id....	+ 14,12	- 0,35*	10,82	- 0,13*	* Conjonction des astéroïdes du 10 novembre
10 id....	+ 13,77	- 0,87*	10,69	- 0,46*	
11 id....	+ 12,90	+ 0,15*	10,23	+ 0,16*	
12 id....	+ 13,05	+ 0,08*	10,39	+ 0,05*	
13 id....	+ 13,13	+ 0,90*	10,44	+ 0,53*	
14 id....	+ 14,03		10,97		

(1) *Verhandlungen Vereins zur Verbesserung der gartenbau Berlin*, 1834, vol. 10, page 377, Mémoire de M. Madler

Il me semble qu'il sera impossible de se refuser à l'évidence que nous offrent ces observations d'un retranchement de rayons calorifiques du soleil, arrivant annuellement du 10 au 13 mai et atteignant son *maximum* vers *minuit du 11 de ce mois* pour les méridiens de l'Europe, et dans une année intermédiaire entre 1719 et 1821. L'influence de cette offuscation annuelle du Soleil sur la température à Berlin est si prononcée, qu'à *midi du 13 mai* le thermomètre est de $2^{\circ},4$ de l'échelle de Réaumur *au-dessous du point qu'il aurait atteint sans cette circonstance* ! Et cette évaluation repose sur 86 années d'observations thermométriques !

Il ne me reste plus qu'à constater l'opposition du Soleil avec les astéroïdes du 13 novembre par des observations faites au-delà du cercle polaire, pendant le voyage de sir E. Parry. Je les emprunte à l'édition que vient d'en faire M. le docteur Richardson, dans le Journal de la Société géographique de Londres (1). Chaque chiffre de ces tableaux indique la température moyenne d'une journée conclue de 12 observations faites de deux en deux heures et exprimées en degrés de l'échelle de Fahrenheit.

(1) *Journal of the royal geograph. Soc.*, vol. X, 1830, page 339 et suiv.

Dates.	PORT BOVEN. lat. 73° 14', année 1825.	IGLOOLIK. lat. 69° 21', année 1823.	VINTER ISLAND. lat. 66° 11', année 1821.	Moyenne des 3 séries.	Accroissements.
8 mai..	+ 19 ^o 25	+ 36 ^o 62	+ 21 ^o 75	+ 25 ^o 87	+ 2 ^o 74
9 id...	+ 23,29	+ 38,12	+ 25,42	+ 28,61	- 7,80
10 id...	+ 11,00	+ 30,00	+ 21,42	+ 20,81	- 3,17
11 id...	+ 6,29	+ 29,96	+ 16,67	+ 17,64	- 1,56
12 id...	+ 8,25	+ 24,25	+ 15,75	+ 16,08	+ 0,21
13 id...	+ 11,62	+ 20,00	+ 17,25	+ 16,29	+ 4,86
14 id...	+ 17,75	+ 23,46	+ 22,25	+ 21,15	+ 5,26
15 id...	+ 23,27	+ 30,79	+ 25,17	+ 26,41	

Je crois que, loin de s'étonner d'une si grande influence des offuscations du mois de *mai* sur la température de ces régions arctiques (elle équivaut à un abaissement de température de 7° de l'échelle centésimale), on n'y verra au contraire qu'une conséquence *nécessaire* de la *force de l'accroissement normal de la température* dans lesdites saisons et contrées. En effet, l'accroissement normal étant dans tous les cas proportionnel à l'influence du Soleil, il est clair que les diminutions d'accroissement, dues en différents endroits à un même degré d'offuscation, seront entre elles comme les *accroissements normaux* dans ces mêmes endroits. La date du maximum qui résulte de ces observations de Parry s'accorde encore parfaitement bien avec celle du passage de la Terre par les *apsides des astéroïdes du 13 novembre*. Observons cependant que, dans les recherches ultérieures que l'on fera à l'aide d'observations thermométriques sur l'époque exacte de cet

évènement et sur celle de la conjonction des astéroïdes du 10 août, il faudra ordonner ces observations en ayant égard aux *longitudes simultanées du Soleil*, et non pas, comme je l'ai fait pour cette Notice préalable, uniquement d'après les dates et les heures, dont le rapport auxdites conjonctions varie, tant à cause des diverses équations du mouvement de la Terre, qu'à cause des différences de méridien pour les endroits où l'on dispose les thermomètres.

Je m'arrête encore un instant à un résumé comparatif des deux faits que je regarde comme suffisamment prouvés par ce qui précède. Il paraît résulter des observations thermométriques que, vers la fin du XVIII^e et au commencement du XIX^e siècle, le passage de la Terre par la ligne nodale des *astéroïdes du 13 novembre* se faisait avec encore plus de précision dans des points exactement constants de l'écliptique, que la conjonction, parfaitement analogue d'ailleurs, qui arrive au mois de février entre le Soleil et les *astéroïdes du 10 août*. En effet, il ne reste aucun doute que, dans lesdites années, l'époque du premier de ces deux évènements de conjonction n'ait à fort peu près tenu le milieu entre le 10 et le 13 *mai*, et qu'il n'ait par là même très exactement répondu à un point de l'écliptique diamétralement opposé à celui où l'on est maintenant habitué d'observer les *phénomènes de novembre*. L'époque de l'affaiblissement des rayons solaires au mois de *février* ne saurait au contraire être définie encore que comme étant comprise entre le 5 et le 17 de ce mois; et quoiqu'à l'aide de températures moyennes prises de jour en jour, au lieu des séries à intervalles de cinq jours, que j'ai pu employer ici, on parviendra sans doute à considérablement resserrer lesdites limites, je

doute cependant que par ce moyen on puisse trouver aux époques des deux *maxima* un égal degré de *précision invariable* et de *courte durée*. Je présume plutôt que, pour expliquer la différence que les deux phénomènes nous présentent sous ce point de vue de la durée, on recourra un jour à l'hypothèse d'une diversité de distribution transversale des astéroïdes dans leurs courants respectifs, en sorte que d'une p. rt les phénomènes de *novembre* et de *mai* seraient dus à un courant ou anneau d'astéroïdes bien resserrées dans lesens de l'écliptique, et que de l'autre ceux d'*août* et de *février* proviendraient d'un courant plus large, plus lacuneux et plus clairsemé dans ledit sens. Les *phénomènes optiques* que j'attribue respectivement à l'un et à l'autre de ces deux anneaux, s'accordent très bien avec cette hypothèse d'arrangement, car eux aussi se sont présentés au mois de *mai* avec un isochronisme plus rigoureux qu'au mois de février. En effet, lors même qu'on voudrait attribuer aux nœuds des *astéroïdes du 10 août* un accroissement d'environ $+ 0^{\circ},042$ par an, ce qui offrirait le tableau suivant :

Dates.	LONGITUDES DU SOLEIL à partir de l'équinoxe de 1800,		
	Durant la conjonction des astéroïdes.	Durant les offuscations du Soleil.	
1803	318° à 321,0	322,0	Milieu du phénomène d'après les observations thermométriques.
1208	343,9 à 345,9	353,53	D'après la Chronique de Villalba.
1206	344,0 à 346,0	354,04	— — de Krusius.
1106	348,2 à 350,2	339,72	D'après les phénomènes de Bari.

il resterait néanmoins , entre les divers points de l'écliptique où arrivèrent les occultations du Soleil , des différences qu'on attribuerait, je crois, le plus naturellement à une distribution discontinue des corps opaques qui les ont provoquées. Cette hypothèse expliquerait évidemment des différences d'autant plus grandes dans les époques des occultations, que les astéroïdes qui les produisent (*le courant du 10 août*) seraient plus rapprochées du Soleil, pendant leur passage par leur nœud ascendant: on observera cependant, à cet égard, que, d'après les recherches que j'ai publiées sur les phénomènes du 10 août 1839, la distance héliocentrique dudit nœud ne saurait en aucun cas être *moindre* que 0,072 du *demi-diamètre de l'écliptique* (*Astron. Nachr.*, n° 326, p. 14), et que, d'après les phénomènes observés à Bari, en 1106, les plus distantes des mêmes astéroïdes auraient même, pendant leur conjonction d'alors, atteint l'écliptique.

Il ne reste plus qu'à motiver la conséquence que j'ai énoncée plus haut sur la distribution uniforme des *astéroïdes du 10 août*, dans le sens de leur orbite. Elle se fonde sur les résultats suivants, que j'ai conclus des observations du 10 août 1839.

La série d'une révolution entière des *astéroïdes du 10 août* ne saurait en aucun cas être *moindre* que 0,4627 d'une *année tropique*; et, pour expliquer les coïncidences annuelles de la Terre avec ces mêmes corps, il ne reste donc de possible que l'une de ces trois hypothèses :

1°. Une distribution étroitement circonscrite dans le sens de l'orbite et une durée de révolution de 0,5000 d'une *année tropique*;

2°. Ladite distribution, et une durée de révolution de 1,0000 *année tropique* ;

3°. Une distribution sensiblement uniforme dans le sens de l'orbite, et une durée de révolution quelconque.

Or les deux premières hypothèses viennent d'être exclues par le fait même d'une conjonction annuelle de ces astéroïdes avec le Soleil, parce que les durées qu'elles assignent à une révolution totale supposent qu'après la rencontre du 10 août, le groupe d'astéroïdes passe par son *nœud ascendant* le 21 décembre au plus tard (cette date ayant lieu au cas de la révolution de 1,0000 d'année). Or la Terre n'atteint le rayon vecteur de ce point que vers le 7 février.

L'accueil favorable que vous avez daigné accorder, Monsieur, au nom de l'Institut, à quelques-uns de mes essais que j'eus l'honneur de vous communiquer par l'entremise de M. de Humboldt, me fait vivement regretter de ne pouvoir me servir de son intervention pour vous recommander la présente Notice. Son séjour à Postdam m'empêche de m'en prévaloir pour le moment, et je ne voudrais pas différer une communication qui, comme j'ose l'espérer, engagera quelques-uns de vos illustres confrères à un examen comparatif des rayons solaires vers la fin de janvier et durant les trois premières semaines de février de l'année prochaine. C'est vous qui déciderez sur l'espèce de *photomètre* le plus propre à préciser un phénomène dont je n'ai fait qu'accuser l'existence. Peut-être daignerez-vous même m'honorer de vos directions pour des recherches ultérieures, en me faisant savoir le jugement de l'Institut sur celles que je viens de résumer.

SUR

LE SEL GEMME DÉCRÉPITANT DE WIELICZKA;

PAR H. ROSE.

(Comptes rendus de l'Académie de Berlin de 1839, p. 149.)

Le sel décrépitant de Wieliczka a été signalé pour la première fois par M. Boué, qui en envoya un échantillon à M. Dumas. Ce sel gemme se distingue du sel de cuisine décrépitant en ce que la décrépitation n'a pas lieu seulement quand on le chauffe, mais aussi quand on le dissout dans l'eau. Tandis que la dissolution s'opère, il y a décrépitation et dégagement de gaz. Il est évident que ce gaz se trouvait emprisonné dans le sel dans un état de forte condensation. Telle est la cause qui détermine la décrépitation tant par la chaleur que par la dissolution dans l'eau.

M. Dumas a trouvé que le gaz extrait de cette variété de sel étant mêlé avec du gaz oxigène, détonait comme de l'hydrogène; néanmoins il y supposa l'existence du carbone. Il n'eut pas assez de sel à sa disposition pour examiner de plus près le gaz condensé dans ces cristaux.

L'auteur a reçu du professeur Zeuschner à Krakau une quantité notable du sel décrépitant, et dès-lors il a pu répéter les expériences de M. Dumas et les vérifier. Les différents morceaux de sel ne donnent pas tous la même quantité de gaz en se dissolvant dans l'eau. Le maximum obtenu correspond environ à la moitié du volume du sel, ainsi que M. Dumas l'avait déjà constaté.

Brûlé par l'oxygène, ce gaz a donné à peu près la composition du gaz des marais (CH_4). Ce produit y est probablement condensé au point d'exister à l'état liquide ou solide dans l'intérieur de la masse, et reprend l'état de fluide élastique à la pression ordinaire.

La propriété que possède cette variété de sel mérite d'autant plus de fixer l'attention à l'avenir, qu'un grand nombre de minéraux que l'on rencontre dans la nature décrépitent au feu sans qu'on puisse constater un dégagement d'humidité. Il se pourrait que la cause de cette décrépitation fût un dégagement de gaz condensé à l'intérieur du minéral.

JOURS.	GUEULES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.			ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Maxim.	Minim.			
1	762,73	- 2,8		762,04	+ 1,3		761,16	+ 4,0		762,51	+ 0,4		+ 4,1	+ 5,0	Beau.	E. N. E.	
2	764,13	+ 1,3		763,40	+ 4,1		763,00	+ 6,4		764,41	+ 3,3		+ 6,7	+ 3,8	Beau.	E. N. E.	
3	764,15	+ 0,8		761,81	+ 3,9		760,09	+ 4,3		760,09	+ 2,0		+ 4,4	+ 2,7	Convert.	N. N. E.	
4	762,27	+ 1,5		762,89	+ 5,0		762,44	+ 7,4		764,35	+ 3,3		+ 7,6	+ 0,9	Beau.	N. E. fort.	
5	766,25	+ 2,5		765,66	+ 5,8		765,15	+ 8,0		766,27	+ 1,9		+ 8,6	+ 1,6	Beau.	E. N. E.	
6	768,20	+ 2,0		767,52	+ 7,8		766,50	+ 10,6		767,50	+ 5,0		+ 10,6	+ 4,1	Beau.	E. N. E.	
7	769,31	+ 4,0		769,01	+ 7,2		769,90	+ 9,0		769,36	+ 5,4		+ 10,2	+ 2,2	Beau.	E. N. E.	
8	771,33	+ 4,1		770,34	+ 8,8		769,42	+ 11,8		770,48	+ 5,7		+ 11,9	+ 1,7	Beau.	E. N. E.	
9	771,44	+ 4,2		770,65	+ 8,4		769,25	+ 10,4		769,17	+ 4,5		+ 10,7	+ 1,0	Beau.	E. N. E.	
10	767,93	+ 2,4		766,36	+ 3,4		763,89	+ 7,4		762,50	+ 3,0		+ 9,0	+ 1,6	Beau.	E. N. E.	
11	760,63	+ 3,7		760,62	+ 4,4		760,79	+ 6,1		762,81	+ 5,9		+ 8,6	+ 3,9	Convert.	N. E.	
12	763,26	+ 2,2		762,65	+ 4,4		761,76	+ 6,6		762,93	+ 5,7		+ 6,7	+ 0,2	Eclaircis.	N. E.	
13	761,96	+ 5,5		760,27	+ 8,8		759,23	+ 7,4		758,90	+ 6,2		+ 8,7	+ 3,0	Convert.	O. N. O.	
14	758,23	+ 6,8		758,31	+ 7,6		758,03	+ 7,0		758,92	+ 6,4		+ 8,6	+ 4,6	Convert.	O. N. O.	
15	754,91	+ 5,2		755,05	+ 9,1		754,54	+ 7,9		754,10	+ 5,0		+ 9,2	+ 4,8	Convert.	O. N. O.	
16	754,91	+ 5,2		755,05	+ 9,1		755,54	+ 7,9		757,17	+ 4,0		+ 7,6	+ 3,8	Convert.	O. N. O.	
17	750,46	+ 2,4		750,40	+ 5,4		759,57	+ 6,3		760,00	+ 2,8		+ 6,6	+ 0,6	Beau.	N. E.	
18	759,49	+ 4,8		756,03	+ 5,8		755,27	+ 7,0		755,90	+ 5,0		+ 7,8	+ 1,3	Convert.	N. E.	
19	757,21	+ 5,1		753,13	+ 4,6		758,37	+ 6,0		761,86	+ 2,0		+ 0,3	+ 4,0	Convert.	N. N.	
20	763,22	+ 2,0		763,22	+ 5,0		762,14	+ 6,8		765,86	+ 1,3		+ 7,0	+ 1,5	Beau.	N. N.	
21	764,96	+ 2,6		764,99	+ 4,3		764,94	+ 2,0		765,00	+ 5,0		+ 4,8	+ 0,9	Très nuageux.	N. N. O.	
22	764,72	+ 1,7		763,61	+ 4,8		762,06	+ 6,8		761,11	+ 4,1		+ 7,2	+ 1,1	Très nuageux.	O. N. O.	
23	755,91	+ 3,0		755,23	+ 5,3		754,44	+ 7,1		755,38	+ 4,2		+ 7,1	+ 0,8	Convert.	O. N. O.	
24	756,98	+ 2,1		756,83	+ 3,2		757,20	+ 3,8		757,18	+ 0,8		+ 4,0	+ 1,0	Neige par moments.	N. E.	
25	759,96	+ 0,6		760,04	+ 3,2		760,59	+ 2,8		761,04	+ 0,2		+ 3,2	+ 1,8	Convert.	N. E.	
26	762,66	+ 0,4		761,33	+ 2,2		760,70	+ 2,0		760,29	+ 3,0		+ 3,0	+ 1,7	Convert, léger brouil.	N. E.	
27	758,00	+ 0,3		757,33	+ 1,8		756,67	+ 1,8		758,84	+ 0,4		+ 2,2	+ 1,5	Nuageux.	N. E.	
28	758,51	+ 1,1		757,91	+ 2,3		756,56	+ 3,2		755,54	+ 2,8		+ 3,7	+ 1,3	Nuageux.	N. E.	
29	753,22	+ 3,2		752,07	+ 4,3		752,42	+ 5,6		753,71	+ 3,0		+ 5,2	+ 1,8	Convert.	N. E.	
30	756,11	+ 4,3		756,60	+ 8,6		756,61	+ 9,2		757,00	+ 5,8		+ 9,4	+ 2,4	Convert.	N. O.	
31	757,14	+ 8,2		756,04	+ 10,2		755,48	+ 11,3		751,48	+ 10,0		+ 12,3	+ 3,4	Nuageux.	O. N. O.	
1	766,70	+ 1,7		765,97	+ 5,6		764,99	+ 7,9		765,67	+ 3,7		+ 8,4	+ 2,1	Moy. du 1 ^{er} au 10.	Pluie en centim.	
2	759,63	+ 4,2		759,41	+ 6,4		758,72	+ 6,9		759,56	+ 4,5		+ 7,6	+ 0,9	Moy. du 11 au 20.	Cour. 0,820	
3	758,86	+ 2,5		758,41	+ 4,6		757,92	+ 5,1		757,92	+ 3,0		+ 5,7	+ 0,9	Moy. du 21 au 31.	Terr. 0,802	
	761,65	+ 2,9		761,17	+ 5,5		760,50	+ 6,6		760,95	+ 3,7		+ 7,2	+ 0,3	Moyennes du mois.	+ 3,4	

MÉMOIRE

Sur les modifications que la réflexion spéculaire à la surface des corps métalliques imprime à un rayon de lumière polarisée ;

PAR H. DE SENARMONT,

Ingénieur des mines.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 4 mai 1840.)

Depuis les découvertes de Malus, on a fait beaucoup d'expériences sur les modifications que la réflexion spéculaire imprime aux rayons de lumière.

Quand cette réflexion se fait à la surface des corps transparents non cristallisés, les admirables recherches de Fresnel ont résolu en grande partie le problème; et, dans la plupart des cas, la loi des phénomènes paraît clairement et complètement établie.

L'action des miroirs métalliques sur la lumière est au contraire demeurée fort obscure, malgré d'importants travaux.

Pour traiter cette question d'une manière générale, il serait nécessaire de définir, et de constituer *à priori* les milieux métalliques; milieux capables de réfléchir un mouvement incident, et, en même temps qu'ils le réfractent, de l'éteindre à une très petite profondeur au-dessous de leur surface.

Sans entreprendre cette tâche, on peut, au moyen de l'expérience, aidée de quelques raisonnements fort simples, découvrir quelques lois de cette singulière réflexion, et préparer en même temps quelques données numériques

propres à servir de vérification aux travaux des géomètres qui embrasseront le problème dans toute son étendue.

§ I. Un rayon de lumière, polarisé dans un azimut quelconque, peut toujours se décomposer en deux autres polarisés à angle droit.

Si, par exemple, on désigne par (a) l'angle que le mouvement vibratoire rectiligne d'un rayon polarisé qui tombe sur un miroir métallique fait avec le plan d'incidence (*); en prenant pour unité l'amplitude des vibrations du rayon incident, $\cos a$ représente l'amplitude de vibration du rayon composant polarisé perpendiculairement au plan d'incidence; $\sin a$ l'amplitude de vibration du rayon composant polarisé suivant ce plan.

Tout est symétrique autour de chaque rayon, et même, en supposant à l'acte de la réflexion tout l'effet possible, il n'en aura pas d'autre :

- 1°. Que d'altérer l'amplitude du mouvement vibratoire;
- 2°. Que de déplacer les nœuds de vibration.

Or, en partant de cette hypothèse, et sans rien préciser sur la loi qui lie cette double modification de chaque mouvement polarisé à la longueur d'ondulation qui correspond à l'espèce de lumière que l'on considère, et à l'angle d'incidence sous lequel la réflexion s'opère à la surface du miroir, on peut affirmer que les fonctions qui l'expriment ne renferment que ces deux quantités et sont indépendantes de tout le reste; qu'elles sont d'ailleurs nécessairement de forme différente pour chacun des rayons polarisés.

(*) Tous les angles sont et seront comptés positivement de gauche à droite.

Donc, après la réflexion, l'amplitude et la phase sont respectivement devenues,

1°. Pour le rayon polarisé dans le plan d'incidence ,

$$n \cdot \sin a , \quad \frac{2\varpi}{T} (t + \theta);$$

2°. Pour le rayon polarisé dans le plan perpendiculaire,

$$m \cdot \cos a , \quad \frac{2\varpi}{T} (t + \tau).$$

Les mouvements propres à chacun des rayons composants réfléchis seront donc représentés par les équations

$$x = n \sin a \cos \frac{2\varpi}{T} (t + \theta),$$

$$y = m \cos a \cos \frac{2\varpi}{T} (t + \tau).$$

Les principes qui ont fourni les deux équations précédentes vont maintenant conduire à diverses conséquences qui peuvent se traduire en expériences et leur servir de contrôle.

§ II. Qu'un rayon polarisé dans un azimut quelconque subisse sur des miroirs métalliques deux réflexions successives à la même incidence, de manière que les plans de réflexion successifs soient rectangulaires, il est évident que les mouvements vibratoires propres à chacun des rayons composants se trouvent en définitive représentés par les équations

$$x = m \cdot n \sin a \cos \frac{2\varpi}{T} (t + \theta + \tau),$$

$$y = n \cdot m \cos a \cos \frac{2\varpi}{T} (t + \tau + \theta);$$

de sorte qu'ils ont même phase, et qu'en se superposant, ils impriment au rayon résultant une polarisation plane.

L'angle que le mouvement résultant fait avec le second plan de réflexion a pour tangente $\frac{\cos a}{\sin a}$, de sorte qu'il est égal à $\frac{\varpi}{2} - a$.

Le même rapport de position se trouve encore entre les plans de polarisation.

Les expériences suivantes, faites sur le métal à miroirs, confirment ce résultat.

INCIDENCES.	VALEURS DE (a) .	VALEURS DE $\left(\frac{\varpi}{2} - a\right)$	
		calculées.	observées.
30°	30°	60°	59° 44'
	40°	50°	50° 4'
	50°	40°	40° 4'
	60°	30°	29° 52'
40°	30°	60°	59° 48'
	40°	50°	49° 56'
	50°	40°	39° 42'
	50°	30°	29° 48'
50°	30°	60°	60° 14'
	40°	50°	50° 10'
	50°	40°	39° 50'
	60°	30°	29° 46'
60°	30°	60°	59° 38'
	40°	50°	49° 42'
	50°	40°	39° 54'
	60°	30°	29° 40'

§ III. Qu'un rayon polarisé éprouve (k) réflexions successives à la surface de deux miroirs parallèles, il est évident que les mouvements vibratoires propres à chaque rayon composant se trouvent, après la dernière réflexion,

représentés par

$$y = (m)^k \cos a \cos \frac{2\omega}{T} (t + k\tau),$$

$$x = (n)^k \sin a \cos \frac{2\omega}{T} (t + k\theta).$$

Si $\frac{2k}{T}(\tau - \theta)$ est égal à un nombre entier, les mouvements vibratoires, en se superposant, impriment au rayon résultant une polarisation plane.

L'angle que le mouvement vibratoire fait avec le plan commun à toutes les réflexions a pour tangente

$$\left(\frac{n}{m}\right)^k \tan a = \tan \alpha.$$

De cette équation se déduisent les conséquences suivantes :

1°. Si l'angle que font avec le plan d'incidence les vibrations du rayon incident devient successivement a_1 et a_2 , on aura les équations

$$\tan \alpha_1 = \left(\frac{n}{m}\right)^k \tan a_1, \quad \tan \alpha_2 = \left(\frac{n}{m}\right)^k \tan a_2;$$

d'où l'on tire

$$\frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} = \frac{\tan a_1}{\tan a_2}.$$

2°. Si les (k) réflexions qui ramènent le rayon à la polarisation plane se répètent (l) fois, on aura les équations

$$\tan \alpha = \left(\frac{n}{m}\right)^k \tan a, \quad \tan \beta = \left(\frac{n}{m}\right)^{kl} \tan a;$$

d'où l'on tire

$$(\tan \alpha)^l = \tan \beta \cdot (\tan a)^{l-k};$$

et si $a = \frac{\omega}{4}$,

$$(\tan \alpha)^l = \tan \beta$$

3°. Quand on fait disparaître après la première réflexion la différence de phases des deux rayons composants réfléchis, sans altérer l'amplitude de leurs vibrations, on ramène le rayon à la polarisation plane. Son mouvement vibratoire fait avec le plan d'incidence un angle dont la tangente

$$\frac{n}{m} \operatorname{tang} a = \operatorname{tang} \gamma,$$

de sorte que

$$(\operatorname{tang} \gamma)^k = \operatorname{tang} \alpha (\operatorname{tang} a)^{k-1};$$

et si $a = \frac{\omega}{4}$,

$$(\operatorname{tang} \gamma)^k = \operatorname{tang} \alpha.$$

Quelques expériences publiées par le docteur Brewster (*Transact. philosoph.*; 1830, p. 295, 296, 299), vérifient les lois qu'expriment les deux premières formules. Il aurait pu trouver dans ces mêmes expériences la confirmation de la troisième dans le cas particulier où

$$k = 2, \quad (t - \theta) = \frac{T}{4}.$$

On trouve en effet (pag. 291 et 312) deux tableaux différents qu'on peut réunir en les rapprochant du résultat calculé au moyen de la formule

$$\operatorname{tang}^2 \gamma = \operatorname{tang} \alpha.$$

MIROIRS	VALEURS de γ .	VALEURS DE α	
		trouvées.	calculées.
D'argent.....	42°30'	39°48'	40°25'
De cuivre.....	36.30	29	28.42
De mercure.....	35	26	26. 7
De platine.....	34	22	24.28
De métal à miroir.....	32	21	21.20
D'acier.....	30	17	18.20
De plomb.....	26	11	13.26
De galène.....	17	2	5.20

§ IV. Dans le cas général, $2k \frac{(\tau - \theta)}{T}$ n'est pas égal à un nombre entier. Les mouvements vibratoires propres à chacun des rayons composants impriment au rayon résultant une polarisation elliptique. Mais on peut alors, en combinant avec l'action du miroir celle de certaines lames minces cristallisées, obtenir des données numériques d'observation entre lesquelles le simple raisonnement, aidé du calcul, établit des relations qui doivent être satisfaites.

Les équations des mouvements vibratoires sont, comme on l'a dit plus haut,

$$y = m \cos a \cos \frac{2\pi}{T} (t + \tau) = I \cos a \cos \frac{2\pi}{T} (t + \tau),$$

$$x = n \cos a \sin \frac{2\pi}{T} (t + \theta) = I \sin a \cos \frac{2\pi}{T} (t + \theta).$$

On tire d'abord de là

$$\therefore I = \sqrt{m^2 + n^2}; \quad \frac{m}{n} = \frac{\text{tang } a}{\text{tang } \alpha}. \quad (1)$$

Qu'on place sur le trajet du rayon réfléchi, et perpendiculairement à sa direction, une lame de mica dont la section principale fasse un angle (ω) avec le plan d'incidence;

Les rayons composants réfléchis concourront l'un et l'autre à la formation des deux faisceaux polarisés à angle droit produits par la double réfraction de la lame cristalline.

La vibration du premier faisceau, dirigée dans le plan de la section principale, sera représentée par l'équation

$$\eta = y \cos \omega + x \sin \omega = I \cos \omega \cos a \cos \frac{2\pi}{T} (t + \tau) \\ + \sin \omega \cdot \sin a \cdot \cos \frac{2\pi}{T} (t + \theta);$$

la vibration du second faisceau dans une direction perpendiculaire par

$$\begin{aligned} \xi = -x \cos \omega + y \sin \omega = & -I \cos \omega \sin \alpha \cos \frac{2\pi}{T} (t + \theta) \\ & + \sin \omega \cdot \cos \alpha \cdot \cos \frac{2\pi}{T} (t + \tau); \end{aligned}$$

et si, pour abrégé, on pose

$$2\pi \frac{(\tau - \theta)}{T} = \varphi,$$

on peut remplacer les équations précédentes par

$$\begin{aligned} \eta = I \cos \omega \cos \alpha \cos \left(\frac{2\pi}{T} t' + \varphi \right) + I \sin \omega \sin \alpha \cos \frac{2\pi}{T} t', \\ \xi = I \cos \omega \sin \alpha \cos \frac{2\pi}{T} t' + I \sin \omega \cos \alpha \cos \left(\frac{2\pi}{T} t' + \varphi \right). \end{aligned}$$

Si l'on développe chaque équation, on trouve : que la vibration dirigée dans le plan de la section principale a une phase dont la tangente est

$$\text{tang } \downarrow = \frac{\sin \varphi \cos \alpha \cos \omega}{\cos \omega \cos \alpha \cos \varphi + \sin \omega \sin \alpha},$$

et une amplitude dont le carré est

$$\begin{aligned} B^2 = \cos^2 \omega \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi + (\cos \omega \cos \alpha \cos \varphi + \sin \omega \sin \alpha)^2 \\ = \cos^2 \alpha \cos^2 \omega + \sin^2 \alpha \sin^2 \omega + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \omega \cos \omega \cdot \cos \varphi; \end{aligned}$$

que la vibration perpendiculaire à la section principale a une phase dont la tangente est

$$\text{tang } \mathcal{X} = - \frac{\sin \varphi \cos \alpha \sin \omega}{\cos \omega \sin \alpha - \sin \omega \cos \alpha \cos \varphi},$$

et une amplitude dont le carré est

$$\begin{aligned} A^2 = \sin^2 \omega \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi + (\cos \omega \sin \alpha - \sin \omega \cos \alpha \cos \varphi)^2 \\ = \sin^2 \omega \cos^2 \alpha + \cos^2 \omega \sin^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \omega \cos \omega \cos \varphi. \end{aligned}$$

De là on tire

$$\operatorname{tang}(\psi - \chi) = \frac{\sin \varphi \cdot \sin 2\alpha}{\cos \varphi \cdot \sin 2\omega \cos 2\alpha - \sin 2\omega \cos 2\alpha}.$$

Si la lame de mica a une épaisseur telle, que quand elle est traversée par un faisceau de lumière polarisée, les deux pinceaux émergents aient une différence de marche égale à $\frac{\lambda}{4}$, le rayon, après l'avoir traversée, sera rendu à la polarisation plane, pourvu que $(\psi - \chi)$ soit égal à un nombre entier de quarts de circonférence, ou que

$$\operatorname{tang} 2\omega = \cos \varphi \operatorname{tang} 2\alpha. \quad (2)$$

Cette condition satisfaite, le rayon réfléchi est ramené à la polarisation plane. L'angle que fait la vibration rectiligne résultante avec le plan de la section principale a pour tangente

$$\operatorname{tang} \beta = \frac{A}{B};$$

d'où l'on tire

$$\sin \beta = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}, \quad \cos \beta = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}}, \quad \cos 2\beta = \frac{B^2 - A^2}{A^2 + B^2};$$

donc

$$\cos 2\beta = \cos 2\alpha \cos 2\omega + \sin 2\omega \sin 2\alpha \cos \varphi.$$

Qu'on remplace, dans cette expression, $\cos(\varphi)$ par sa valeur tirée de l'équation (2), on aura

$$\cos 2\beta = \frac{\cos 2\alpha}{\cos 2\omega}. \quad (3)$$

Les quantités (ω) et (β) sont des données d'expérience; substituées dans l'équation (3), elles permettent de calculer l'angle auxiliaire (α) qui correspond à chaque valeur de (a) ; ensuite, au moyen des équations (1) et (3), la différence de phase (φ) et le rapport $\frac{m}{n}$ qui doivent

l'un et l'autre conserver des valeurs constantes, quelles que soient celles de (α) .

On peut d'ailleurs dégager le calcul de (φ) et celui de $\frac{n}{m}$ de l'angle auxiliaire (α) .

1°. Calcul de (φ) .

De (2) on tire

$$\sin 2\omega = \cos \varphi \frac{\operatorname{tang} 2\alpha}{\sqrt{1 + \cos^2 \varphi \operatorname{tang}^2 2\alpha}};$$

de (3)

$$\cos 2\omega = \frac{\cos 2\alpha}{\cos 2\beta};$$

carrant et ajoutant,

$$1 = \frac{\cos^2 2\alpha}{\cos^2 2\beta} + \cos^2 \varphi \frac{\operatorname{tang}^2 2\alpha}{1 + \cos^2 \varphi \operatorname{tang}^2 2\alpha},$$

ou

$$\begin{aligned} \cos^2 2\beta &= (1 - \sin^2 2\beta) = \cos^2 2\alpha + \cos^2 \varphi \sin^2 2\alpha \\ &= (1 - \sin^2 2\alpha)(1 - \cos^2 \varphi), \end{aligned}$$

ou enfin,

$$\sin 2\beta = \pm \sin 2\alpha \sin \varphi. \quad (5)$$

Qu'on multiplie (2) et (3) membre à membre,

$$\sin 2\omega \cos 2\beta = \cos \varphi \sin 2\alpha;$$

qu'on divise (5) par cette équation,

$$\operatorname{tang} \varphi = \pm \frac{\operatorname{tang} 2\beta}{\sin 2\omega}, \quad (6)$$

première relation directe entre (φ) , 2β , 2ω .

2°. Calcul de $\frac{n}{m}$.

$$\frac{n^2}{m^2} \operatorname{tang}^2 \alpha = \operatorname{tang}^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{1 + \cos 2\alpha},$$

et, à cause de (3),

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{m^2} \tan^2 a &= \frac{1 - \cos 2\beta \cos 2\omega}{1 + \cos 2\beta \cos 2\omega} \\ &= \frac{(\sin^2 \beta + \cos^2 \beta)(\sin^2 \omega + \cos^2 \omega) - (\cos^2 \beta - \sin^2 \beta)(\cos^2 \omega - \sin^2 \omega)}{(\sin^2 \beta + \cos^2 \beta)(\sin^2 \omega + \cos^2 \omega) + (\cos^2 \beta - \sin^2 \beta)(\cos^2 \omega - \sin^2 \omega)} \\ &= \frac{\sin^2 \beta \cos^2 \omega + \sin^2 \omega \cos^2 \beta}{\cos^2 \beta \sin^2 \omega + \sin^2 \beta \cos^2 \omega} = \frac{\sin^2 (\beta + \omega) + \sin^2 (\beta - \omega)}{\cos^2 (\beta + \omega) + \cos^2 (\beta - \omega)}, \end{aligned}$$

seconde équation directe entre $\frac{n}{m}$, β et ω .

Si l'on amène successivement la section principale de la lame de mica à l'angle (ω) ou dans une direction perpendiculaire, le rayon réfléchi sera, de l'une et de l'autre manière, rendu à la polarisation plane; mais l'angle que la vibration rectiligne fait avec le plan d'incidence est, dans le premier cas,

$$\gamma_1 = \omega + \beta;$$

dans le second cas,

$$\gamma_2 = \omega - \beta.$$

De sorte que

$$\begin{aligned} \gamma_1 + \gamma_2 &= 2\omega, & \gamma_1 - \gamma_2 &= 2\beta, \\ \frac{n^2}{m^2} \tan^2 a &= \frac{\sin^2 \gamma_1 + \sin^2 \gamma_2}{\cos^2 \gamma_1 + \cos^2 \gamma_2}, \end{aligned}$$

conditions qui doivent être vérifiées.

L'expérience prouve, comme on le verra plus loin, que la différence des phases (φ) augmente, depuis l'incidence perpendiculaire jusqu'à l'incidence rasante, de (o) à (ϖ).

Pour une incidence remarquable observée par le docteur Brewster,

$$\varphi = \frac{\varpi}{2}.$$

A cette incidence particulière correspond, en vertu de l'équation (2), $\omega = 0$. Il en résulte que

$$\beta = \pm \alpha, \quad \gamma = \beta;$$

donc

$$\frac{n}{m} \cdot \operatorname{tang} a = \pm \operatorname{tang} \beta.$$

Si donc

$$\operatorname{tang} a = \frac{m}{n}, \quad \operatorname{tang} \beta = 1, \quad \cos 2\beta = 0,$$

ou

$$A^2 = B^2,$$

le rayon réfléchi est polarisé circulairement.

Avant de faire connaître jusqu'à quel point les nombres fournis par l'expérience s'accordent avec les conséquences de l'hypothèse qui a servi de point de départ, il est utile de faire encore quelques remarques sur les formules qu'on vient d'établir.

Le rapport $\left(\frac{n}{m}\right)$ et l'angle (φ) , qui dépendent de l'angle d'incidence, peuvent aussi, comme on l'a vu, être fonctions de la longueur d'ondulation qui correspond à l'espèce de lumière que l'on considère.

Si ces quantités présentaient de notables différences de valeurs pour les diverses longueurs d'ondes, la valeur de l'angle (ω) serait loin d'être la même pour ces diverses longueurs. Or, en général, celles-ci correspondent à des différences de couleurs; il en résulterait donc que le rayon polarisé elliptiquement, analysé avec un prisme biréfringent, pourrait se partager en deux faisceaux de couleurs complémentaires, et aussi qu'une seule et même position de la lame compensatrice de mica ne ramènerait pas en même temps toutes les couleurs à la polarisation plane.

Cette double conséquence se vérifie en effet, quoiqu'à des degrés différents, sur les substances métalliques;

elle est surtout manifeste autour de l'angle d'incidence qui rend la différence des phases égale à $\frac{\pi}{2}$, et devient ainsi un grand obstacle à l'exactitude des observations.

Il est nécessaire maintenant de s'arrêter un moment sur les procédés d'expérimentation qui ont fourni les nombres qui vont suivre.

1°. On peut observer (ω) et (γ) séparément et successivement. Si l'on dépolarise le rayon réfléchi, au moyen d'une lame de quartz parallèle à l'axe du cristal, cet axe partage alors en deux parties égales l'angle que font entre eux les diamètres rectangulaires de l'ellipse.

La position de ces diamètres ainsi déterminée, on placera dans leur direction la section principale d'une lame de mica d'épaisseur convenable, et l'on mesurera (γ_1) et (γ_2) au moyen de la rotation d'un prisme biréfringent.

2°. La détermination de (ω) et celle de γ_1, γ_2 peuvent être simultanées : il faut pour cela disposer, dans le plan d'incidence, la section principale d'une lame de mica compensatrice, et celle d'un prisme biréfringent ; et mesurer ensuite l'angle qu'ils doivent décrire chacun de leur côté pour qu'une des images disparaisse.

Il est évident qu'on ne juge ainsi de la position convenable de la lame et du prisme que par une combinaison de deux *minima* ; le produit des carrés des erreurs qu'on peut faire sur chaque angle commence donc seul à être sensible.

Par cette raison, le dernier procédé est théoriquement inférieur au premier ; il donne cependant des résultats aussi satisfaisants quand on fait usage d'une lumière un peu vive. Les incertitudes causées par la dispersion du

métal l'emportent en effet sur les erreurs dues à l'imperfection du moyen d'observation; ces incertitudes rendent même, sur certaines substances métalliques, toute observation impossible autour des incidences qui correspondent au maximum de dispersion.

D'un autre côté, l'emploi d'une lumière homogène enlève à la première méthode tous ses avantages; la seconde elle-même n'a pas non plus donné, dans ce cas, de résultats bien satisfaisants, parce que l'intensité se trouve nécessairement fort affaiblie.

Dans tous les cas il est utile, pour placer aussi exactement que possible la section principale du prisme dans le plan de la vibration rectiligne, d'éteindre, au moyen d'une tourmaline, le faisceau ordinaire, parce que son intensité empêche de juger de la disparition plus ou moins complète de l'image extraordinaire.

Dans les tableaux d'expériences qui vont suivre, chaque valeur de (γ_1) et de (γ_2) est une moyenne entre six observations. On a fait entrer également, pour déterminer (ω) , les angles qui correspondent à (γ_1) et ceux diminués de (90°) qui correspondent à (γ_2) .

Quant aux valeurs calculées, elles l'ont été : pour (φ) , au moyen de la formule n^o 6, et pour $\left(\frac{n}{m}\right)$ au moyen des formules n^o 1 et n^o 3, qui sont facilement traitables par logarithmes.

On a pris pour 2ω la valeur fournie par la rotation de la lame de mica, et pour 2β la différence des valeurs de (γ_1) et de (γ_2) données par le déplacement du prisme biréfringent.

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (a).	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\alpha = \gamma_1 + \gamma_2$.	VALEUR de $2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	VALEURS CALCULÉES		
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2α .			de (ϕ).	de 2α .	de $\frac{\pi}{m}$.
25°	45°	135°18'	131°12'	266°30'	3°56'	3°56'	93°25'	1,062	
30	30	151.8	145.11	295.56	5.57	6.36	64.13	1,087	
	40	141.1	134.44	275.56	6.17	6.19	84.6	1,075	
	45	135.57	129.24	265.30	6.33	6.34	94.28	1,081	
	50	130.37	124.49	255.44	5.48	5.59	104.11	1,077	
35	30	151.21	143.29	294.30	7.52	8.22	65.45	1,119	
	40	141.21	132.27	273.48	8.54	8.55	86.34	1,122	
	45	136.10	127.27	263.37	8.43	8.46	96.22	1,118	
	50	131.11	122.44	253.55	8.27	8.49	106.25	1,122	
60	121.1	113.34	233.56	7.27	9.11	125.43	1,125		
40	30	151.48	140.51	292.39	10.57	11.51	67.38	1,160	
	35	147.10	134.59	282.9	12.11	12.26	78.38	1,169	
	40	142.4	129.52	271.56	12.12	12.12	88.28	1,160	
	45	136.56	124.42	261.38	12.14	12.22	98.42	1,164	
50	131.13	120.25	251.22	10.48	11.23	108.17	1,161		
55	125.57	115.34	241.31	10.23	11.47	118.21	1,173		
60	120.34	111.10	231.44	9.24	11.57	127.59	1,183		

(Suite.)

Expériences sur un miroir d'acier.

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (a).	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR	VALEUR	VALEURS CALCULÉES		
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2α .	de $2\alpha = \gamma_1 + \gamma_2$.	de $2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	de (φ).	de 2λ .	de $\frac{n}{m}$.
45°	30°	152°44'	137°48'	290°40'	290°32'	14°56'	15°54'	70° 4'	1,216
	40	141.48	126.39	268.54	268.27	15. 9	15. 9	91. 4	1,214
	45	136.54	121.18	258.26	258.12	15.36	15.52	101. 8	1,216
	50	131.25	116.36	248.40	248. 1	14.39	15.36	110.36	1,212
	70	110.12	101.39	213.00	211.51	8 33	15.54	147. 8	1,233
50	30	154. 4	134.30	288.30	288.34	19.34	20.33	72.36	1,290
	35	148.11	128.13	276. 2	276.24	19 58	20. 4	84 20	1,293
	40	142.54	122. 3	264.52	264.57	20.51	20.56	94.48	1,296
	45	137.21	117.32	254.42	254.53	19.49	20.29	104.22	1,288
	50	131.47	112.56	244.14	244.43	18.51	20 46	114.17	1,300
	55	125.45	108.48	234.32	234.33	16.47	20.19	123.45	1,309
60	121. 3	105.20	226. 6	226.23	15.43	21.20	131.52	1,293	
55	30	155.24	129.54	285. 8	285.18	25.30	25 46	76.22	1,362
	40	143.13	117.41	260.34	260.54	25.32	25.50	98.30	1,383
	45	137.52	112.28	249.58	250.20	25.24	26.49	108. 2	1,377
	50	131.31	108.37	239 42	240. 8	22.54	26. 4	117.42	1,388
	60	120.30	102. 0	222.18	222.30	18.30	26.26	134.32	1,378
70	109 57	97. 6	206 22	207. 3	12.51	27.11	150.52	1,400	

(352)

Expériences sur un miroir d'acier.

(Suite.)

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (α).	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\omega = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	VALEURS CALCULÉES			
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2ω .		de (φ).	de $\frac{n}{m}$.		
(0°)	30°	156°34'	125°11'	282°30'	31°23'	32°0'	79°21'	1,436	
	35	149.43	118.20	268.6	31.23	31.24	91.37	1,469	
	40	142.42	112.41	254.54	30.1	30.54	103.3	1,499	
	45	136.33	107.52	244.6	28.41	31.20	112.32	1,497	
	50	130.21	103.11	233.32	27.10	32.36	122.4	1,511	
	55	124.46	100.14	224.42	24.32	32.58	130.17	1,511	
	60	119.10	97.49	217.4	21.21	32.58	138.00	1,504	
	65	113.36	96.2	209.34	17.34	32.41	146.59	1,574	
	65	40	142.28	103.54	246.28	38.34	41.1	108.12	1,646
		45	135.36	99.28	234.36	36.8	41.50	117.54	1,661
50		128.55	96.2	225.70	32.53	42.21	126.18	1,658	
55		122.27	94.6	216.42	28.21	42.4	134.53	1,684	
60		116.59	92.25	209.48	24.34	42.36	142.6	1,682	
65		112.12	91.49	203.42	20.23	42.45	149.8	1,689	
70		107.24	91.33	198.22	15.51	42.1	155.55	1,702	
70	45	131.16	88.4	219.14	43.12	56.2	124.22	1,805	
	50	125.5	86.54	211.50	38.11	56.9	131.54	1,885	
	55	119.0	86.20	205.22	32.40	56.15	139.32	1,900	
	60	114.14	86.8	199.38	28.6	57.49	146.11	1,898	
	65	109.36	86.17	195.42	23.19	57.52	152.8	1,880	
	70	105.11	87.6	191.52	18.5	57.48	158.29	1,914	

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (α).	• VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\omega = \gamma_1 + \gamma_2 + 2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	VALEURS CALCULÉES			
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2ω .		de φ .	de $2z$.	de $\frac{n}{m}$.	
70° $\frac{1}{2}$	45°	127° 5'	80° 9'	206° 56'	207° 24'	46° 46'	66° 56'	127° 38'	2,034
	50	120.44	79.56	200.54	200.50	40.48	67.32	135.00	2,026
	55	116.5	80.58	197.30	197.3	35.7	66.51	141.16	1,992
	60	111.43	82.6	193.48	193.49	29.37	67.14	147.35	1,987
	65	107.14	83.10	192.42	190.24	24.4	67.26	153.47	2,002
	70	103.29	84.1	187.32	187.28	19.28	69.39	159.11	1,980
75	45	119.59	71.18	190.26	190.59	48.23	80.52	130.47	2,182
	50	116.3	73.1	188.32	189.4	43.2	80.57	136.18	2,093
	55	111.57	75.30	187.10	187.27	36.27	80.25	142.57	2,089
	60	108.2	77.16	185.6	185.18	30.46	81.30	148.51	2,070
	65	104.53	79.53	184.30	184.46	25.00	81.22	154.38	2,072
	70	101.33	81.50	183.28	183.23	19.43	80.25	159.59	2,064
77 $\frac{1}{2}$	45	110.37	50.57	171.56	170.34	50.40	96.16	128.52	2,090
	50	108.11	64.46	173.4	172.57	43.25	96.58	135.41	2,064
	55	106.28	69.11	175.56	175.39	37.17	95.19	142.30	2,063
	60	103.33	72.29	176.22	176.2	31.4	96.00	148.44	2,063
	65	100.57	75.46	177.12	176.43	25.11	95.56	154.4	2,074
	70	98.26	78.55	177.50	177.21	19.31	96.5	160.22	2,100

Expériences sur un miroir d'acier.

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (a).	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\alpha = \gamma_1 + \gamma_2$.	VALEUR de $2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	VALEURS CALCULÉES.		
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2α .			de (φ).	de 2γ .	de $\frac{n}{m}$.
80°	45°	97° 5'	52° 21'	149° 32'	149° 26'	44° 44'	117° 6'	127° 45'	2,039
	50	97.12	57.16	154.30	154.28	39.56	117.13	133.48	1,967
	55	97.22	63.18	160.20	160.40	34.4	116.27	141.44	1,972
	60	96.40	67.38	163.50	164.18	29.2	116.38	147.6	1,955
	65	95.00	71.10	166.44	166.10	23.50	116.27	152.55	1,936
	70	94.24	75.7	170.00	169.31	19.17	116.23	158.22	1,9.5
82°	30	68.30	21.1	88.44	88.31	48.29	131.31	89.10	1,7.5
	35	76.52	30.25	106.34	107.17	46.27	132.20	101.20	1,741
	40	81.54	37.24	119.44	119.18	44.30	131.28	110.43	1,725
	45	85.49	46.36	132.20	132.26	39.12	132.11	121.28	1,784
	50	88.27	52.23	141.6	140.50	36.4	130.46	128.59	1,752
	55	90.6	58.49	148.30	148.55	31.17	130.42	136.46	1,767
	60	92.31	64.2	154.42	154.33	26.29	130.37	144.1	1,777
65	90.40	68.56	159.56	159.36	21.44	130.33	150.45	1,784	
70	91.3	74.5	164.54	165.8	16.58	130.29	157.26	1,824	

(Suite.)

Expériences sur un miroir d'acier.

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident (a).	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR	VALEUR	VALEURS CALCULÉES		
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2ω .	de $2\omega = \gamma_1 + \gamma_2$.	de $2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	de ϕ .	de $2z$.	de $\frac{n}{m}$.
85°	30°	52°23'	24°16'	76°28'	76°39'	28° 7'	151°14'	78° 5'	1,405
	35	58.21	30.40	88.58	89. 1	27.41	152. 19	89.55	1,415
	40	64.42	36.14	101.26	100.56	28.28	151. 3	100. 2	1,421
	45	69.39	42.36	112.28	112.15	27. 3	151. 5	109.54	1,424
	50	73.29	48.47	122. 8	122.16	24 42	151.30	118.54	1,421
	55	76.43	54.26	131 45	131. 9	22.17	151.13	128. 2	1,437
	60	79 51	59.58	140.00	139.49	19.53	150.38	136. 5	1,432
	65	81.45	65.26	147.14	147.11	16.19	151.35	143 48	1,427
	70	83.55	70.24	154.28	154.19	13.31	150.51	151.19	1,408

(326)

Expériences sur un miroir de métal à télescope.

Incidences.	AZIMUTH des vibrations du rayon incident.	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\omega = \gamma_1 + \gamma_2$.	VALEUR de $2\beta = \gamma_1 - \gamma_2$.	VALEURS CALCULÉES	
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2ω .			de φ .	de $\frac{\pi}{m}$.
35°	30°	153° 12'	141° 47'	295° 30'	291° 59'	11° 27'	12° 39'	1,104
	40	143. 6	130. 48	274. 42	273. 54	12. 18	12. 18	1,099
	50	132. 35	120. 36	254. 4	253. 11	11. 59	11. 59	1,104
	60	121. 39	112. 8	234. 31	233. 47	9. 31	9. 31	1,106
	70	110. 59	104. 9	215. 28	215. 8	6. 50	6. 50	1,113
	30	153. 35	140. 51	291. 36	291. 26	12. 44	13. 58	1,124
	35	149. 8	135. 26	284. 36	284. 34	13. 42	14. 8	1,111
40	40	143. 47	129. 36	273. 29	273. 23	14. 11	14. 12	1,120
	45	138. 33	121. 25	263. 10	262. 38	14. 8	14. 14	1,116
	50	133. 11	119. 39	252. 51	252. 50	13. 32	14. 14	1,124
	60	122. 16	111. 0	233. 33	233. 16	11. 16	13. 55	1,122
	65	116. 52	107. 6	223. 46	223. 58	9. 46	13. 58	1,117
	70	111. 45	103. 6	214. 50	214. 51	8. 39	14. 54	1,137
	45	30	156. 48	135. 56	293. 52	292. 44	20. 52	22. 37
35		151. 57	130. 19	282. 56	282. 16	21. 38	22. 19	1,158
40		146. 32	124. 1	271. 6	270. 33	22. 31	22. 31	1,165
45		141. 3	118. 46	260. 47	259. 49	22. 17	22. 23	1,181
50		134. 56	113. 53	249. 24	258. 49	21. 3	22. 21	1,179
60		123. 50	105. 55	230. 5	229. 45	17. 55	22. 51	1,174
65		118. 14	103. 5	221. 30	221. 19	15. 9	22. 33	1,161
70	112. 31	100. 12	212. 37	212. 43	12. 19	22. 3	1,167	

Expériences sur un miroir de métal à télescope.

(Suite.)

Incidences.	AZIMUT des vibrations du rayon incident.	VALEURS OBSERVÉES			VALEUR de $2\theta = \gamma_1 + \gamma_2$.	VALEUR de $2\beta = (\gamma_1 - \gamma_2)$.	VALEURS CALCULÉES	
		de γ_1 .	de γ_2 .	de 2α .			de φ .	de $\frac{n}{m}$.
50°	30°	159° 25'	133° 34'	293° 9'	292° 59'	25° 51'	27° 47'	1,196
	35	153.31	126.59	280.56	280.30	26.32	26.57	1,199
	40	148.13	120.44	269.00	268.57	27.29	27.29	1,174
	45	141.45	115.13	257.28	256.58	26.32	27.5	1,216
	55	129.54	106.12	236.41	236.6	23.42	27.43	1,217
	60	124.6	103.7	226.51	227.13	20.59	27.44	1,227
	65	118.4	99.53	218.20	217.57	18.11	27.55	1,219
55	30	162.34	129.53	292.34	292.27	32.41	34.47	1,238
	35	156.18	122.1	288.46	288.19	34.17	34.36	1,258
	40	149.40	115.7	265.10	264.47	34.33	34.39	1,272
	45	143.8	110.14	253.26	253.22	32.54	34.1	1,275
	50	136.17	104.19	240.48	240.36	31.58	35.34	1,303
	55	129.25	100.51	230.24	230.16	28.34	35.15	1,318
60	60	122.47	97.55	220.46	220.42	24.52	35.22	1,340
	65	117.20	94.32	113.48	113.52	20.48	34.16	1,312
	30	165.54	126.3	292.14	291.57	39.51	42.2	1,284
	35	159.3	118.7	277.21	277.10	40.56	41.7	1,313
	40	151.23	110.46	261.22	261.10	40.37	40.56	1,478
	45	143.51	104.28	248.19	248.19	39.23	41.23	1,354
60	50	137.7	99.8	236.8	236.15	37.59	43.44	1,344
	55	129.14	95.52	224.37	225.6	33.22	43.9	1,388

Dans les observations faites sur le miroir d'acier à toutes les incidences, les valeurs calculées de (φ) et celles de $\left(\frac{n}{m}\right)$ sont assez régulières. On voit pourtant qu'autour de l'incidence à laquelle $\tan(\varphi)$ change de signe, l'incertitude des expériences augmente, à cause de la dispersion des couleurs.

Le même obstacle s'est opposé à ce qu'on pût, sur le métal à télescope, dépasser l'angle de 60° ; et quand on fait usage d'un miroir d'argent (0,9 d'argent, 0,1 de cuivre), on est arrêté promptement.

Quelques substances métalloïdes cristallisées, notamment le sulfure d'antimoine, ont été soumises aux mêmes épreuves. Les résultats peuvent alors différer suivant que le plan d'incidence est parallèle ou perpendiculaire à l'axe du cristal. Quelque chose d'analogue se remarque dans les déviations angulaires qu'imprime au plan de polarisation d'un rayon incident la réflexion à la surface des cristaux transparents. Cette rotation du plan de polarisation, produite par la réflexion, a par exemple des valeurs fort différentes et suit manifestement d'autres lois quand on opère sur une face perpendiculaire ou parallèle à l'axe du spath calcaire, et dans le dernier cas, alors que le plan d'incidence est parallèle ou perpendiculaire à cet axe. Les différences de même ordre observées sur le sulfure d'antimoine sont donc une preuve expérimentale, et peut-être la seule preuve expérimentale de la double réfraction dans certains corps opaques cristallisés.

On a cru devoir seulement mentionner ici ce fait assez remarquable; il doit naturellement trouver sa place dans des recherches spéciales sur les modifications que la réflexion à la surface des corps cristallisés imprime à la lu-

mière polarisée. J'ai en effet tenté depuis longtemps quelques essais pour découvrir dans les caractères optiques extérieurs des minéraux, des propriétés en rapport avec leur système cristallin; et cette recherche m'a conduit à d'abord entreprendre le travail qui fait le sujet de ce Mémoire.

§ VI. Les formules trigonométriques, à cause de l'ambiguïté du signe de $(\tan \varphi)$, ne permettent pas de déterminer avec certitude la marche que suivent les valeurs successives de la différence des phases, quand l'incidence passe de 0° à 90° . Pour ne rien laisser de douteux à cet égard, il est nécessaire d'avoir recours à un autre mode d'expérience.

Dans son admirable Mémoire sur les propriétés que la réflexion totale imprime à la lumière polarisée, Fresnel a indiqué un moyen d'étudier la position de chaque système d'ondes réfléchi totalement, « en comparant par interférence la différence de marche de deux rayons voisins, dont l'un aurait éprouvé la réflexion totale sous une inclinaison donnée; et dont l'autre, réfléchi sous la même inclinaison, et par la même surface, ne l'aurait été que partiellement au moyen du contact d'un liquide réfringent à son point d'incidence. »

Dans le cas qui nous occupe, le même procédé serait applicable sans modification, si l'on était assuré que les deux surfaces réfléchissantes, métallique et transparente, du miroir mixte sont mathématiquement dans un même plan; toutefois, il peut être employé quand il s'agit seulement de constater la différence de marche des deux faisceaux polarisés à angle droit.

Il suffit, en effet, de déterminer la position successive de la frange centrale quand le plan de polarisation, d'abord parallèle au plan d'incidence, lui devient ensuite perpendiculaire.

Pour faire cette expérience on a produit des franges d'interférences au moyen d'un prisme très obtus, on les a fait tomber très près du prisme sur un miroir mixte, de manière qu'un des faisceaux éprouvât la réflexion métallique et que l'autre tombât sur une surface de verre. On a aussi employé les doubles miroirs de Fresnel, l'un d'eux était en verre, et l'autre en métal. On observait ensuite les franges au moyen d'un prisme biréfringent, ou d'une tourmaline dont l'axe était successivement parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence.

A l'incidence rasante, l'expérience est très facile; elle est impossible à l'incidence perpendiculaire à cause de l'intensité trop inégale des faisceaux interférents; je crois néanmoins pouvoir conclure de ces premiers essais que le rayon polarisé dans le plan d'incidence est constamment en avance sur le rayon polarisé à angle droit.

Il serait desirable d'avoir non-seulement les deux positions relatives des nœuds des deux systèmes de vibration rectangulaires, mais encore la position absolue de chacun d'eux rapportée à une origine fixe.

Le procédé suivant pourrait permettre d'atteindre ce résultat : Les franges seraient produites par deux miroirs peu inclinés, composés chacun d'un plan de glace et d'un plan de métal juxtaposés et travaillés ensemble. Après avoir fait correspondre exactement les lignes de jonction du verre et du métal, on vérifierait la perfection du travail par la continuité parfaite des franges qui doivent ainsi se produire. On disposerait ensuite les mêmes joints, de manière que chaque extrémité des franges fût produite par les rayons réfléchis sur les deux miroirs de verre ou sur les miroirs de métal, et que la partie intermédiaire résultât du concours d'un faisceau réfléchi par un miroir

de verre et d'un faisceau réfléchi par un miroir de métal.

On observerait les franges produites soit avec un prisme biréfringent, soit avec une tourmaline. Si les extrémités de chaque frange se correspondent, on aura une nouvelle preuve de la perfection du travail et de l'ajustement des miroirs. L'écartement de la partie moyenne donnerait en même temps la mesure du déplacement absolu des nœuds.

On pourrait enfin faire correspondre le métal au verre et le verre au métal; les franges seraient rompues et le déplacement de la frange centrale mesurerait le double du déplacement absolu des nœuds.

L'expérience précédente n'a pu encore être réalisée. Il a été jusqu'ici impossible d'obtenir des miroirs mi-partie verre et métal parfaitement plans; comme l'époque où cette observation pourra être reprise est peut-être assez éloignée, j'ai jugé convenable de faire connaître le travail qui précède, quelque incomplet qu'il puisse paraître.



Action de l'acide sulfureux sur l'acide hypoazotique; cristaux des chambres de plomb; théorie de la fabrication de l'acide sulfurique;

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE,

Professeur agrégé au Collège Louis-le-Grand.

De nombreuses recherches ont été faites pour éclaircir la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique. Maintenant encore, cependant, les chimistes ne sont nullement d'accord. La difficulté principale paraissant résider dans l'étude des produits intermédiaires, ils ont été l'objet d'un examen spécial de la part de MM. Clément et Désormes, Gay-Lussac, Henri, Berzélius, Bussy, Gauthier de Clau-

bry. Ce sont aussi ces produits qui sont l'objet de ce travail. Il convient donc de rappeler ici en peu de mots le résultat des recherches antérieures, ce qu'elles ont établi d'une manière certaine et ce qu'elles laissaient encore à désirer.

A l'époque du Mémoire de MM. Clément et Désormes (1), les combinaisons oxigénées de l'azote étaient mal connues. Ils démontrèrent parfaitement bien que ces combinaisons jouent un rôle important dans la fabrication de l'acide sulfurique ; mais ils se méprirent sur la nature du composé cristallin qui se produit dans cette circonstance, en le regardant comme formé d'acide sulfurique et de bioxide d'azote. Décomposé par une petite quantité d'eau dans une atmosphère d'acide carbonique, il donne des vapeurs rouges, fait inconciliable avec l'hypothèse admise. Cette expérience importante est due à M. Gay-Lussac (1816). Cet illustre chimiste en conclut que les cristaux contiennent de l'acide sulfurique uni à l'acide des azotites. La conséquence était nécessaire, puisqu'on ne connaissait alors que cet acide entre le bioxide d'azote et l'acide azotique. D'ailleurs, on le croyait identique avec les vapeurs rouges provenant de la distillation de l'azotate de plomb sec, et ces vapeurs, mises en contact avec de l'acide sulfurique, donnèrent bientôt des cristaux, preuve convaincante en apparence de la justesse des vues proposées. Mais peu de temps après, M. Dulong établit une distinction nette entre l'acide azoteux et l'acide hypoazotique, et dès-lors il fallut opter entre eux et considérer les cristaux comme contenant l'un ou l'autre. La dernière expérience citée fit généralement admettre qu'ils contenaient de l'acide hypoazotique. Plus tard, M. William Henri (2) analysa des

(1) *Annales de Chimie*, t. LIX. 1805.

(2) *Ann. of Philos.*, Mai 1826.

cristaux trouvés dans un tuyau servant à renouveler l'air des chambres de plomb; il y trouva

Acide sulfurique sec.....	68,800
Acide azoteux.....	13,073
Eau.....	18,927

En supposant l'identité de ces cristaux et de ceux des chambres, il fut conduit pour ces derniers à la formule $Az^2O^3, 5SO^3 + 5H^2O$. Les nombres cités s'accordent mieux avec 6 proportions d'eau, mais peut-être l'auteur pensa-t-il que dans l'analyse d'une substance si avide d'eau, les erreurs en plus étaient probables. Un peu plus tard, M. Berzélius, dans son *Traité de Chimie*, et M. Bussy, dans une Note insérée tome 16 du *Journal de Pharmacie* (1830), appuyèrent les résultats de cette analyse quant à la nature des corps composants, d'une part en montrant que l'acide sulfurique absorbait sans résidu un mélange de bioxide d'azote et d'oxygène, fait dans les proportions convenables pour constituer de l'acide azoteux, et laissait un résidu lorsque les proportions étaient différentes, et d'autre part en faisant remarquer que l'acide hypoazotique liquide, introduit dans une éprouvette pleine d'acide sulfurique concentré, est décomposé en acide azoteux qui est absorbé, et acide azotique qui répand des fumées blanches et piquantes.

Dans la même année, M. Gaultier de Claubry analysa de nouveau les cristaux provenant de la combinaison de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique sous l'influence de l'eau. Il y trouva :

Acide sulfurique anhydre....	5 proportions;
Acide azoteux.....	2 proportions;
Eau.....	4 proportions.

Cependant ses nombres donnent $3 \frac{1}{2}$ proportions d'eau.

Tels sont, à ma connaissance, les seuls travaux qui aient été faits sur ce sujet. Ils paraissent s'accorder pour établir que les cristaux blancs contiennent de l'acide sulfurique, de l'acide azoteux et de l'eau. Quant aux proportions, elles demeurent encore, il faut bien en convenir, fort incertaines, et cela n'a rien de surprenant, comme nous le verrons dans la suite.

L'incertitude s'est même accrue, par suite des progrès récents de la science. Jusqu'à ce moment on n'a pas su produire la combinaison de l'acide sulfureux sec et de l'acide hypoazotique sec aussi. Cette combinaison est-elle possible? On est tenté de le croire en rapprochant

l'acide sulfurique.....	$\text{SO}^2 + \text{O}$
du composé chloré de M. Regnault.	$\text{SO}^2 + \text{Cl}^2$
du composé iodé.....	$\text{SO}^2 + \text{I}^2$
et enfin de l'acide nitro-sulfurique	
de M. Pelouze.....	$\text{SO}^2 + \text{Az}^2 \text{O}^2$

Cette hypothèse a même été professée par M. Dumas.

On se propose de discuter ici ces diverses opinions en s'appuyant sur des expériences nouvelles.

L'acide sulfureux sec n'agit pas sur les vapeurs rouges sèches, ce fait est connu depuis longtemps. Mais l'élasticité des gaz est un obstacle à la combinaison; il importait donc de mettre ces corps en présence à l'état liquide. Voici quelles ont été les dispositions adoptées. Du mercure et de l'acide sulfurique ont été introduits dans une petite cornue (Pl. V, *fig. 1*) dont le col a été engagé dans un tube contenant une colonne de chlorure de calcium récemment calciné de plus d'un mètre de longueur. L'autre bout de ce tube était coudé deux fois. Le premier coude C plongeait dans un

mélange réfrigérant, l'acide sulfureux venait s'y condenser; le deuxième coude E était destiné à l'introduction de l'acide hypoazotique liquide; il était effilé à son extrémité et terminé par un petit entonnoir. L'acide hypoazotique provenait de la distillation de l'azotate de plomb bien desséché; il était aussi reçu dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. Tout étant ainsi préparé, on détache la cornue M, et l'on verse l'acide hypoazotique dans l'entonnoir F, jusqu'à ce que le volume du liquide en E soit à peu près le même que celui de l'acide sulfureux condensé en C. On ferme ensuite, avec le chalumeau, l'extrémité B et l'on effile F, puis on mélange les deux liquides; aussitôt on engage la pointe effilée et ouverte sous une éprouvette pleine de mercure.

Les deux liquides ne réagissent pas d'une manière sensible, tout reprend l'état gazeux et s'en va sous la cloche. A peine voit-on des traces imperceptibles d'une matière solide blanchâtre qui reste attachée aux parois du tube. Ainsi donc les deux corps bien secs ne se combinent pas même à l'état liquide, du moins dans les circonstances ordinaires. Mais si l'on commence par fermer le tube à la lampe en B et en F, et si l'on fait ensuite le mélange des deux liquides, on les voit presque sur-le-champ verdir et se troubler. Peu à peu un léger dépôt blanc jaunâtre commence à apparaître; il augmente de plus en plus pendant 25 à 26 heures, et pendant tout ce temps la température du tube est constamment supérieure à celle des corps environnants. Le simple contact suffit pour le reconnaître. Un petit thermomètre qui ne touche le tube qu'en quelques points accuse une différence de plusieurs degrés. Les $\frac{9}{10}$ environ de la masse sont solidifiés. Il reste sur le dépôt blanc un liquide verdâtre dont la quantité est faible lors-

qu'il n'y a pas d'acide hypoazotique en excès. Lorsqu'on ouvre le tube, on éprouve une secousse quelquefois très violente. Le liquide vert disparaît en répandant des vapeurs rouges. Il est prudent de n'ouvrir le tube qu'au bout de trois jours, et après avoir plongé quelque temps le coude dans un mélange réfrigérant. Dans une des premières préparations de cette matière, le tube, au moment où on l'ouvrit, fut brisé en mille pièces et les fragments lancés avec tant de force, qu'un grand carreau d'une fenêtre voisine fut percé en trois endroits différents. Dans deux autres préparations, l'appareil éclata spontanément dans le lieu où on l'avait placé ; mais on a lieu de penser que dans ces deux cas le tube avait quelque défaut ou n'avait pas été hermétiquement fermé.

On voit donc que sous l'influence d'une forte pression qui les maintient liquides, et en faisant intervenir le temps, les deux corps peuvent réagir l'un sur l'autre, même lorsqu'ils sont parfaitement secs. Que se forme-t-il dans cette opération ? La combinaison ne s'effectue pas sans une décomposition préalable de l'un des corps réagissants. C'est ce que semble annoncer la formation de ce liquide verdâtre dont il vient d'être question. Comme il serait fort difficile de le recueillir, il faut examiner le produit solide. Cet examen présente de grandes difficultés qui toutes naissent de son excessive avidité pour l'eau. Il devient donc nécessaire d'indiquer en détail les précautions minutieuses qui ont été mises en usage et qui ont été parfaitement efficaces.

Pour avoir une matière pure, homogène et toujours identique, il faut d'abord commencer par la fondre. On ouvre le tube en brisant la pointe : il y a aussitôt une explosion, mais très faible, si l'on a pris les précautions in-

diquées. On ferme l'extrémité F avec le chalumeau, puis on porte l'appareil dans un bain d'huile, dont la température est donnée par un ou deux thermomètres. A 120° environ, on l'ouvre de nouveau. Des vapeurs rouges s'échappent pendant quelques instants; elles n'étaient qu'interposées, car la matière n'éprouve pas la plus légère altération. On continue à chauffer avec lenteur jusqu'à la fusion de la substance, qui commence à 217° . La partie supérieure du bain d'huile ayant une température moins élevée, tout n'est fondu qu'au moment où le thermomètre du fond marque 230° . Les mêmes nombres ont été trouvés plusieurs fois en abaissant la température et l'élevant de nouveau. La solidification par refroidissement a lieu aussi vers 217° . Ce point est plus difficile à saisir que celui de la fusion, parce que la substance, opaque lorsqu'elle est solide, devient transparente à l'état liquide, et demeure transparente bien après la solidification, quelquefois jusqu'à 190° . Si le corps avait été exposé quelque temps à l'air humide, il fondrait à une plus basse température; mais cette propriété se présentera de nouveau plus tard.

Si l'on continue à chauffer, la matière finit par distiller. Ceci arrive à la température de l'ébullition du mercure à peu près: ce point n'a pu être déterminé bien exactement. Dans tous les cas elle distille sans altération, et se condense parfaitement blanche et pure à une petite distance de la partie chauffée.

La couleur varie rapidement avec la température. Lorsqu'elle distille, la substance est rouge à peu près comme l'acide hypoazotique liquide. Vers 220° ou 230° , le liquide est jaune, assez semblable à l'huile à brûler, soit pour sa consistance, soit pour son aspect. Peu de temps

après sa solidification, lorsqu'il devient opaque, il prend une couleur jaune-serin très belle. Cette teinte pâlit de plus en plus, et à une basse température, le corps se présente sous la forme de houppes soyeuses, d'une blancheur éclatante. La forme cristalline est parfaitement visible au microscope. En général, les cristaux semblent d'autant plus beaux et d'autant mieux dessinés, que le refroidissement a été plus brusque. Ils paraissent être des prismes droits rectangulaires à quatre pans P, dont deux arêtes opposées seraient tronquées par une paire de faces T (*fig. 2*). Le plus souvent on n'en voit pas le sommet de ces prismes plats et fort allongés. Dans un cas, cependant, on a rencontré quatre ou cinq cristaux voisins excessivement minces, dont le sommet était bien indiqué; les deux arêtes AB et BC formaient un angle droit. Il était du reste impossible de reconnaître s'il y avait deux ou quatre faces à cette extrémité. Nous reviendrons plus loin sur cette forme cristalline.

Pour analyser ce corps il est nécessaire de le faire passer d'un tube dans un autre. Cette opération semble fort difficile, lorsqu'on veut prévenir toute absorption d'humidité; on y parvient néanmoins sans peine de la manière suivante. On fait fondre à la lampe une petite portion de la matière, et on la fait couler jusque dans le bec effilé du tube qui la contient (1); on brise ensuite la pointe et on l'engage dans un petit tube bien sec, pesé à l'avance. On chauffe; le liquide coule d'un tube dans l'autre: quand toute la portion séparée est introduite, on ferme à la lampe

(1) On peut sans danger fondre et volatiliser la matière dans un tube fermé lorsqu'elle est anhydre; il n'en est pas de même lorsqu'on y ajoute de l'eau.

les deux tubes, ce qui se fait si promptement, qu'il est impossible que rien soit absorbé. Une nouvelle pesée donne ensuite le poids de la substance introduite. C'est ainsi qu'on a opéré toutes les fois qu'il a été nécessaire d'employer un poids déterminé de matière.

Le dosage du soufre se fait sans difficulté. On prend de l'ammoniaque étendue d'eau, mais en excès; on y plonge un tube contenant un poids connu du corps à analyser, et l'on brise la pointe. La réaction est très vive; on couvre le verre, et le bioxide d'azote peut seul s'échapper. L'excès d'ammoniaque est ensuite chassé par l'ébullition. Lorsque la liqueur est neutre, on précipite à chaud par le chlorure de barium, en ayant soin de n'en mettre qu'un petit excès; on filtre la liqueur qui surnage le précipité, et on le lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur qui traverse le filtre ne soit plus précipitée par l'acide sulfurique. On verse alors ce précipité sur le filtre, et on lave encore un peu. Le précipité séché, détaché du filtre et chauffé au rouge dans un creuset de platine, demeure parfaitement blanc: on s'est assuré qu'il ne contient pas de sulfite.

Le filtre est brûlé à part, et l'on retranche du poids total le poids d'un filtre de même papier et de même dimension brûlé de la même manière.

Voici les nombres trouvés par cette méthode :

1°. 1^{gr},881 de matière ont donné 3^{gr},683 de sulfate de baryte, ce qui donne pour 100, soufre..... 27,00;

2°. 0^{gr},402 de matière ont donné 0^{gr},798 de sulfate de baryte, ce qui donne pour 100, soufre 27,36.

Moyenne des deux expériences..... S = 27,18.

L'azote a été dosé de deux manières, en décomposant la combinaison par le cuivre ou par le mercure.

Pour trouver la quantité d'azote, on a employé la méthode usitée dans l'analyse organique: seulement on a supprimé presque entièrement l'oxide de cuivre. Au fond d'un long tube en verre vert, on a placé du carbonate de plomb pur en assez grande quantité, sur ce carbonate une colonne de cuivre récemment réduit de 7 ou 8 centimètres de longueur, puis un petit tube contenant un poids connu de matière, et qu'on remplit dès qu'il est ouvert de planures de cuivre. L'orifice est dirigé vers le fond du tube à analyse; on ajoute un ou deux centimètres d'oxide de cuivre, vingt ou vingt-deux centimètres de cuivre, et l'on ferme à l'aide d'un bon bouchon percé, qui reçoit un tube à chlorure de calcium adapté lui-même à un tube recourbé qui vient s'engager sous une cloche pleine de mercure. On chauffe d'abord le carbonate jusqu'à ce que le gaz sortant soit complètement absorbable par la potasse; le cuivre est alors porté à une très haute température à la partie antérieure, puis à la partie postérieure; mais on garantit autant que possible la matière de l'action du feu, jusqu'à ce que le tube soit à une bonne chaleur rouge. En ce moment on approche à distance quelques petits charbons, et presque aussitôt le gaz se dégage avec rapidité. On termine l'opération en donnant un coup de feu plus fort et faisant passer de nouveau de l'acide carbonique, jusqu'à ce que le volume du gaz dans l'éprouvette qui contient une forte dissolution de potasse n'augmente plus sensiblement.

Sur trois analyses pour doser l'azote de cette manière, deux ont été légèrement défectueuses, parce que la colonne de cuivre n'était pas assez longue. Aussi l'on s'est

assuré, dans l'un des cas du moins, qu'il restait des traces de bioxide d'azote. Ces deux essais, dont je ne donne pas les détails, ont conduit à 11 et 11,2 pour 100 d'azote. C'est après ces tentatives imparfaites qu'on a employé une colonne de cuivre de 22 centimètres de longueur, et introduit du cuivre dans le petit tube. La troisième expérience a parfaitement réussi. Voici les nombres obtenus :

0^{gr},624 de matière ont donné

Azote..... 63^{ccc},73,

sous la pression 0^m,746, et à la température de 16°. En faisant les corrections on trouve 58^{ccc},08 de gaz sec à 0° et sous la pression 0^m,76. En prenant 0,975 pour la densité de l'azote, ce nombre donne pour cent, 11,79 d'azote.

L'eau a été déterminée par une expérience à part, parce que, dans la précédente, le tube n'ayant pas été suffisamment desséché, on avait vu des vapeurs d'eau se condenser sur les parties froides avant la décomposition de la matière; et cependant l'eau recueillie ne donnait pas un équivalent d'eau.

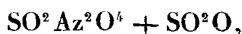
0^{gr},734 de matière, décomposée de la même manière, ont donné

Eau..... 0^{gr},01,

c'est-à-dire une quantité absolument négligeable; nous avons donc

Soufre.....	27,18
Azote.....	11,79
Oxigène.....	61,03
	<hr/>
	100,00

Ces nombres correspondent très exactement à la formule



qui donne

Soufre.....	$S^2 = 27,18$
Azote.....	$Az^2 = 11,96$
Oxigène.....	$O^9 = 60,86.$

L'azote a été déterminé une seconde fois d'une autre manière. Une certaine quantité de matière a été introduite (*fig.* 3) au fond d'un tube pesé à l'avance, qui a été ensuite recourbé, effilé, fermé à la lampe et pesé. On a ensuite brisé la pointe et introduit du mercure pur et froid dans la partie AB, puis l'extrémité du tube a été engagée sous une éprouvette pleine de mercure. Tout étant ainsi disposé, on a chauffé à la lampe la matière et le mercure. Ces deux corps, qui n'ont aucune action l'un sur l'autre à froid, réagissent vivement à chaud; il se dégage un mélange de bioxide d'azote et d'acide sulfureux. Tout se termine à une température très peu élevée; il reste dans le tube du sulfate de mercure.

On a tenté l'analyse du mélange gazeux par plusieurs procédés. L'eau, la potasse, le borax, l'oxide puce de plomb, donnent de mauvais résultats, ce qu'on a reconnu par des essais préalables, et ce qu'il était facile de prévoir d'après les expériences de M. Pelouze. Le potassium a mieux réussi. Dans un essai sur un mélange en proportions connues d'acide sulfureux et de bioxide d'azote, on a obtenu à très peu près le volume de l'azote; cependant le reste était un peu trop fort, peut-être parce que les gaz employés n'étaient pas tout-à-fait purs. Voici maintenant les nombres obtenus.

0^{gr},501 de matière traitée à chaud, par le mercure, on donné 125^{ccc},43 mesurés à 21° centigrades, et sous la pression 0^m,764; de plus, 4^{ccc} environ étaient restés dans la petite cornue, dont la capacité était de 5^{ccc}. Le volume

ramené à 0° et à $0^m,76$, est donc de 121^{ccc} ; mais ces 121^{ccc} contiennent 4^{ccc} d'azote provenant de l'air de la petite cornue.

On a traité par le potassium en excès une certaine quantité de ce gaz qui remplissait 168 divisions d'une petite éprouvette graduée; le résidu occupait 72 divisions, un trentième environ du gaz est de l'azote; c'est donc comme si, analysant $162^{\text{div}},4$, il restait $66^{\text{div}},4$, ce qui donne $47^{\text{ccc}},83$ d'azote sur 117 centimètres cubes. Ce nombre donne pour 100,

Azote 12,02.

D'après cette même expérience précédente, $0^{\text{gr}},501$ fournissent $95^{\text{ccc}},66$ de bioxide d'azote, et par conséquent $21^{\text{ccc}},34$ d'acide sulfureux. D'après la formule adoptée plus haut, on doit en avoir 23,3. L'accord est aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer.

La substance dont nous venons de faire connaître la composition colore la peau en rouge foncé, ou plutôt la partie touchée semble fortement meurtrie. La teinte passe promptement au jaune et disparaît en peu d'instant, du moins il ne reste qu'une très légère nuance noirâtre. A l'air libre elle se décompose peu à peu en absorbant de l'eau et exhalant l'odeur d'acide hypoazotique. Plongée dans beaucoup d'eau, elle donne sur-le-champ un dégagement considérable de bioxide d'azote pur. Cependant la dissolution d'acide sulfurique qui reste dégage constamment l'odeur de ce corps, et en retient par conséquent beaucoup. Aussi $0^{\text{gr}},662$ de la matière n'ont donné que 32 à 33 centimètres cubes de bioxide d'azote, tandis qu'en admettant que tout l'acide azoteux provenant de SO^2O , $\text{SO}^2\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\text{b}}$ se transforme en acide azotique et en

bioxide d'azote, on devrait recueillir 83 centimètres cubes de ce dernier gaz.

Les bases hydratées décomposent aussi cette substance. La baryte sèche n'agit pas à froid; à une température élevée elle devient subitement incandescente. Des vapeurs rouges ont apparu dans le tube qui contenait de l'air; il est resté du sulfate de baryte.

L'action du gaz ammoniac sec n'a pas été suffisamment étudiée; on a vu seulement qu'il se forme à la surface du corps une croûte blanche très dure qui arrête promptement l'absorption. Cette substance paraît être une espèce de sulfamide: on ne voit aucune trace de décomposition.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac sec à travers la matière fondue, il s'est dégagé une grande quantité d'azote; il est resté un corps blanc présentant les propriétés d'un sulfate acide d'ammoniaque.

Les acides azotique, oxalique, acétique, décomposent ce corps. L'acide chlorhydrique donne une espèce d'eau régale. L'acide sulfurique concentré n'agit pas sur lui à froid. On a profité de cette propriété pour déterminer sa densité à l'état solide; elle a été trouvée égale à 2,14. A l'aide de la chaleur, l'acide sulfurique le dissout sans décomposition; mais le mélange ne se fait pas immédiatement, et la différence des pesanteurs spécifiques est telle, qu'il surnage quelque temps le corps fondu.

Lorsque le mélange est intime, il a une couleur jaune verdâtre. Cette coloration est même un caractère fort sensible qui permet de reconnaître des traces de ce corps dans l'acide sulfurique. La chaleur ne les sépare pas, ils distillent ensemble. A froid, si l'acide sulfurique est en grand excès, tout est liquide et incolore; dans le cas contraire, la masse est solide, demi transparente, presque incolore,

et conservant seulement une légère nuance d'un jaune plus ou moins vert. La matière hydratée, ou déjà combinée avec de l'acide sulfurique, se dissout même à froid dans une nouvelle proportion de cet acide.

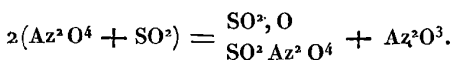
La dissolution paraît se faire en toutes proportions, et, chose bien remarquable, en repassant à l'état solide elle donne toujours des cristaux qui tous ont une grande analogie de forme. Plus elle contient d'acide sulfurique, plus la température de fusion est basse. La masse fondue est ordinairement très visqueuse, et c'est sans doute pour ce motif qu'une fois liquide, elle repasse si difficilement à l'état solide. On a vu l'une de ces dissolutions, qui fondait environ à 60°, demeurer liquide à une température qui n'était pas supérieure à 10°. Lorsqu'à force de secousses, on détermine la solidification, la température s'élève beaucoup, comme on pouvait s'y attendre; de petits feuillets d'un blanc mat, opaques et solides, apparaissent tout-à-coup ici et là dans le liquide, et restent suspendus à l'endroit même où ils se sont formés. La présence d'un seul d'entre eux détermine la formation rapide de beaucoup d'autres.

La matière pure exposée à l'air, en attire l'humidité par tous les points de sa surface. Le composé azoté se détruit en partie dans cette première couche superficielle, et il reste de l'acide sulfurique; mais la matière est si compacte et si peu attaquable par l'acide sulfurique, que la quantité de celui-ci n'augmente qu'avec beaucoup de lenteur, et seulement lorsque l'acide a déjà absorbé beaucoup d'eau. En chauffant, on obtient un mélange homogène, une dissolution tout-à-fait semblable à celle dont nous venons de parler; il paraîtrait qu'au moins dans certaines limites, l'eau remplace à peu près à poids égal le bioxide d'azote

qui se dégage. 3^{sr},209 de matière fondant à 217° ont été introduits dans un petit tube où l'air se renouvelait difficilement. Après 7 ou 8^h le poids n'avait pas varié sensiblement, cependant il s'était dégagé de l'oxide d'azote. Au bout de 20^h environ il y avait une augmentation de 5 ou 6 milligrammes; mais cela tenait uniquement à ce que la couche superficielle et très mince d'acide sulfurique avait absorbé un peu d'eau; car en chauffant jusqu'à la fusion, qui eut lieu à 160°, le poids redevint exactement le même, c'est-à-dire 3^{sr},209; sans doute parce que cette eau décomposa une partie du corps et mit en liberté un poids de bioxide d'azote sensiblement égal au sien.

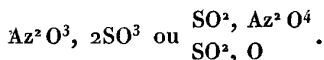
Avec l'indigo, la dissolution sulfurique, pourvu qu'elle soit assez concentrée, donne une série de magnifiques couleurs; à froid coloration en vert qui, quand on chauffe, passe au rose, puis par toutes les nuances imaginables du pourpre plus ou moins foncé.

La composition en poids et les propriétés de cette substance une fois bien établies, on comprend sans peine la réaction qui lui a donné naissance. On peut en effet la représenter par la formule suivante :



C'est alors l'acide azoteux qui, à l'ouverture du tube, repasse à l'état gazeux avec une rapidité telle, qu'il détermine la fracture du vase, si l'on n'a soin de prendre les précautions convenables. C'est aussi l'acide azoteux, combiné avec l'acide hypoazotique en excès, qui forme ce liquide vert dont nous avons parlé; il présente en effet tous les caractères de celui qui a été observé par M. Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 323 et 324).

Quant à la formule rationnelle, elle ne peut être que



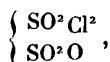
Voyons donc quels sont les arguments qu'on peut faire valoir pour ou contre cette dernière.

On peut dire contre elle: 1^o que, si l'acide sulfureux se trouve combiné partie avec de l'oxygène, partie avec de l'acide hypoazotique, on ne voit pas trop pourquoi, les deux liquides mis en présence pouvant se combiner sans décomposition, il s'est formé là de l'acide sulfurique anhydre.

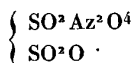
2^o. On peut obtenir des cristaux en introduisant sur de l'acide sulfurique du bioxide d'azote et de l'oxygène, dans les proportions convenables pour constituer de l'acide azoteux, ou bien un mélange d'acide hypoazotique et de bioxide d'azote, etc. Ces méthodes, et toutes les autres que je pourrais indiquer, reviennent toujours à ce fait, que les éléments de l'acide sulfurique et de l'acide azoteux mis en présence, déterminent la formation de cristaux blancs. Or comment admettre dans un corps ainsi formé la présence de l'acide sulfureux? Est-il probable que l'acide azoteux désoxygène l'acide sulfurique? Cependant il y a identité radicale entre ces cristaux et ceux dont il s'agit particulièrement ici, car les premiers se dissolvent à froid sans décomposition dans l'acide sulfurique; à chaud ils le colorent exactement comme le composé anhydre.

Ce dernier, dissous dans un poids d'acide sulfurique assez considérable, cristallise par refroidissement. Les cristaux présentent des figures très variées, mais toujours on rencontre l'arrangement représenté *fig. 4*. Or, en préparant les cristaux par les diverses méthodes indiquées, et les faisant fondre, ils prennent en cristallisant exactement la même figure.

On peut répondre en premier lieu que c'est le composé le plus stable et le plus cohérent qui prend naissance en cette circonstance. Ce corps $\text{SO}^2, \text{Az}^2\text{O}^4$ qui ne peut exister seul et sans la présence de SO^2, O , rappelle une combinaison toute semblable due à M. Henri Rose, et qu'il a désignée sous le nom de sulfate de perchlorure de soufre, en représentant sa composition par $\text{S}\text{Cl}^6, 5\text{SO}^3$. On verra mieux l'analogie de ces deux combinaisons en écrivant cette dernière formule sous la forme $\text{S}^6\text{Cl}^6\text{O}^{15}$, ou $\text{S}^2\text{Cl}^3\text{O}^5$, ou enfin



qui correspond exactement à



On pouvait présumer, d'après ces idées, que, sous l'influence de l'acide sulfurique anhydre, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique secs se combineraient sans décomposition ; c'est effectivement ce qu'on a pu vérifier de la manière suivante :

Dans un des tubes deux fois recourbés servant à la préparation de la substance (*fig. 1*), on a fait condenser de l'acide sulfurique anhydre. On a préparé ensuite à part de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique liquides, l'un et l'autre bien secs. On a d'abord versé l'acide sulfureux sec sur l'acide sulfurique anhydre dans le coude C ; puis on a terminé, comme de coutume, en introduisant l'acide hypoazotique en E, fermant les extrémités à la lampe et mélangeant les liquides. La combinaison s'est effectuée presque sur-le-champ et sans la plus légère décomposition apparente. Il ne s'est plus formé de liquide

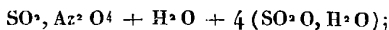
vert. La matière ainsi obtenue a fondu à 215° et a présenté toutes les propriétés du corps que donne l'action de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique secs.

En second lieu, en comparant les cristaux de la substance anhydre et pure à ceux de l'acide sulfurique anhydre, on les trouve absolument semblables : mêmes aiguilles allongées, mêmes groupements. En les considérant au microscope, il serait impossible de les distinguer s'ils étaient renfermés dans le même tube. Cet isomorphisme apparent semble établir clairement que la substance nouvelle doit être regardée comme de l'acide sulfurique anhydre, dans lequel un équivalent d'oxygène est remplacé par un équivalent d'acide hypoazotique.

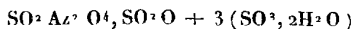
On explique parfaitement dans cette hypothèse la propriété que possède l'acide sulfurique de dissoudre cette substance en toutes proportions, et en donnant toujours, dans des limites fort étendues, des composés solides cristallisables, ce qui serait difficilement explicable dans l'hypothèse contraire (1). J'ignore si des expériences précises ont été faites qui démontrent l'existence de l'acide sulfurique demi hydraté, admise par quelques chimistes. Si cela n'est pas, ne pourrait-on pas présumer que l'acide sulfurique anhydre se dissout aussi en plusieurs proportions et forme plusieurs composés cristallisables avec l'acide sulfurique à une proportion d'eau ?

Rien de plus facile maintenant que d'expliquer les ré-

(1) Il est bon de remarquer que la formule des cristaux examinés par M. Henri peut s'écrire



ou bien, en adoptant six proportions d'eau,



sultats divers obtenus par des chimistes distingués. Il est évident qu'ils ont analysé des substances différentes, regardées comme identiques par cela seul qu'elles cristallisaient. Ce caractère tout-à-fait insuffisant doit être remplacé par un autre beaucoup plus exact dans cette circonstance, la température de fusion.

Les recherches précédentes semblent jeter un grand jour sur ce qui se passe dans les chambres de plomb et permettent d'aborder nettement la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.

1°. *Nouveau procédé.* On fait arriver dans les chambres de l'acide sulfureux, de l'acide azotique et des vapeurs d'eau. Pour reconnaître ce qui se passe dans cette nouvelle méthode, on a fait passer un courant d'acide sulfureux dans un flacon contenant de l'acide azotique. Celui-ci a été mis en communication, à l'aide d'un tube recourbé, successivement avec un flacon contenant de l'acide sulfurique, un ballon humecté d'eau et un ballon sec. L'acide azotique est entièrement décomposé. Le premier flacon ne renferme bientôt plus que de l'*acide sulfurique pur*. Des vapeurs rouges passent du premier vase dans le second; de l'acide sulfureux s'y répand aussi, car il s'est formé des cristaux blancs solides dans les deux dernières expériences comme dans la première. Dans celle-ci, tout l'acide sulfurique du second flacon s'est pris en une masse solide cristallisée, presque incolore, ou plutôt d'un jaune verdâtre. Les réactions sont donc, au fond, de même nature que dans l'ancien procédé.

2°. *Ancien procédé.* Dans une chambre dont le fond est couvert d'acide sulfurique et dans laquelle on injecte continuellement de la vapeur d'eau, on fait arriver de l'acide sulfureux, du bioxide d'azote et de l'air, ou, en

d'autres termes, de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique à l'état naissant. On admet généralement que ces deux corps, qui ne se combinent pas lorsqu'ils sont secs, peuvent se combiner, sous l'influence de l'eau, à l'état d'acide sulfurique et d'acide azoteux; et, en second lieu, que les cristaux formés sont décomposés par la plus petite quantité d'eau en excès.

Il était au moins singulier que l'eau pût ainsi produire deux résultats absolument contraires; mais nous pouvons affirmer aujourd'hui qu'il n'en est rien, puisque, d'après nos expériences, l'eau, en agissant sur le composé anhydre, commence tout aussitôt à le décomposer, ce qui évidemment n'aurait pas lieu si elle tendait à maintenir ses éléments réunis.

Examinons donc les choses de plus près.

De l'acide sulfurique se forme lorsqu'on met en présence de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'oxigène, à plus forte raison de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique: cependant, même dans ce cas, la réaction n'est nullement rapide; au contraire, ces mêmes corps agissent avec une grande promptitude en présence de l'acide sulfurique anhydre ou de l'acide sulfurique hydraté, pour former, dans le premier cas, le composé SO^2O , $\text{SO}^2 \text{Az}^2 \text{O}^4$, et dans le second SO^2O , $\text{SO}^2 \text{Az}^2 \text{O}^4$, plus de l'acide sulfurique hydraté.

Il est donc évident: 1° que les cristaux se forment en présence de l'acide sulfurique et jamais autrement; 2° que l'eau les détruit toujours lorsqu'elle est libre. Si, dans l'expérience ordinairement exécutée dans les cours publics, elle paraît indispensable à leur formation, c'est seulement d'une manière indirecte et en donnant naissance à de l'acide sulfurique. On les obtiendrait en effet

avec bien plus de promptitude et en plus grande quantité si, dans cette expérience, on employait de l'acide sulfurique pour humecter les parois du ballon.

Dans le nouveau procédé de préparation, l'acide azotique cède une partie de son oxygène à l'acide sulfureux pour le faire passer à l'état d'acide sulfurique. A partir de ce moment, ramené qu'il est à l'état d'acide hypoazotique, il agit comme l'acide hypoazotique provenant de l'oxide d'azote et de l'oxygène de l'air dans l'ancien procédé, c'est-à-dire que tour à tour il cède de l'oxygène à l'acide sulfureux et en emprunte à l'air; mais cet échange exige l'intervention de l'acide sulfurique et de l'eau. L'eau a deux rôles bien distincts : elle agit directement pour mettre en contact, d'une manière plus intime, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique, et favorise ainsi l'oxidation du premier par l'oxygène du second. Mais ce n'est pas là son office le plus important, parce que cette réaction est lente : elle agit bien plus efficacement d'une autre manière, de concert avec l'acide sulfurique. Celui-ci détermine une rapide formation de cristaux blancs, et aussi d'une épaisse et lourde vapeur d'un jaune-fauve qui en contient beaucoup; l'eau les décompose immédiatement et les transforme en acide sulfurique hydraté et acide azoteux ou oxide d'azote. La réaction de celui-ci recommence et se continue indéfiniment. Telle est, si je ne me trompe, la véritable théorie de la fabrication de l'acide sulfurique. Voici maintenant en peu de mots le résultat de ce travail :

1°. La formation d'une combinaison nouvelle provenant de l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypoazotique, 2° l'explication des résultats si divers obtenus par les chimistes en examinant les cristaux des chambres de

plomb, 3° une théorie plus complète et plus exacte des phénomènes compliqués qui se présentent dans la fabrication de l'acide sulfurique.



Sur les rapports qui existent entre la forme cristalline et la composition chimique;

PAR M. MITSCHERLICH.

(Communiqué par l'auteur d'après le Compte rendu des séances de l'Académie de Berlin.)

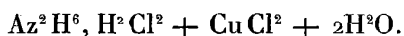
La forme cristalline du protochlorure de cuivre est un tétraèdre; on obtient des cristaux déterminables en mêlant une dissolution de perchlorure de cuivre et de chlorure de zinc, dissolvant le protochlorure qui se sépare dans l'acide muriatique à chaud et abandonnant la liqueur concentrée au refroidissement. Le protochlorure de cuivre est blanc; exposé à la lumière solaire, il est décomposé et se colore légèrement en bleu. Ce chlorure se combine avec le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le sel ammoniac; la combinaison avec le chlorure de potassium peut être obtenue en assez gros cristaux bien déterminables et dont la forme est un octaèdre régulier; pour cela il suffit d'arroser le protochlorure de cuivre dans un peu d'eau en chauffant jusqu'à la température de l'ébullition, et d'ajouter du chlorure de potassium jusqu'à dissolution complète du protochlorure de cuivre. On laisse ensuite refroidir la dissolution dans un vase fermé. Les cristaux ont pour formule $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 + 2\text{KCl}^2$ et sont par conséquent anhydres; ils offrent l'exemple intéressant d'une combinaison de deux

substances appartenant l'une et l'autre au système régulier et dont l'affinité est si faible, qu'elle n'a pas exercé d'influence sur la forme du composé. La combinaison avec le chlorure de sodium ne peut être obtenue cristallisée; elle est importante à connaître pour l'amalgamation des minerais d'argent.

La forme cristalline du perchlorure de cuivre n'est pas bien déterminable; il donne avec le chlorure de potassium et le sel ammoniac des combinaisons doubles qui peuvent se présenter sous la forme de cristaux facilement déterminables, lorsqu'on chauffe un mélange des deux dissolutions concentrées et qu'on l'abandonne ensuite au refroidissement. La composition de ces produits a été établie par plusieurs chimistes. La combinaison avec le chlorure de potassium



est isomorphe avec la combinaison du sel ammoniac



Leur forme est un octaèdre à base carrée.

On obtient le protoxide de cuivre sous la même forme, tant par la voie sèche que par la voie humide. Cette forme, qui a été décrite avec détails par Gustave Rose, est un octaèdre modifié par beaucoup de faces secondaires; on l'obtient *par la voie sèche*, lorsqu'on fond du cuivre au contact de l'air. C'est ainsi qu'on l'obtient en assez gros cristaux dans le traitement des minerais de cuivre au fourneau à manche; *par la voie humide*, lorsqu'on décompose des sels de bioxide de cuivre en dissolution par le sucre, ainsi que Vogel l'a montré, ou lorsqu'on décompose le

protochlorure de cuivre ou le sulfite de protoxide de cuivre par la soude. On l'obtient le plus facilement au moyen du sucre en décomposant une dissolution de sucre ou de sulfate de cuivre par la soude ajoutée jusqu'à dissolution complète de l'hydrate d'oxide de cuivre; pour une partie de sulfate de cuivre il faut employer environ une partie du sucre, pour que la combinaison soluble dans l'eau se produise. La dissolution a une couleur bleue intense; par une douce chaleur il s'en sépare peu à peu du protoxide rouge, inaltérable à l'air, et qui, séché à la température ordinaire, ne perd point d'eau par une chaleur modérée; sous le microscope il offre une apparence cristalline. Le protoxide de cuivre obtenu par la soude et le protochlorure de cuivre se présente avec une couleur orangée; chauffé longtemps au bain-marie à 100° , il ne perd point sa couleur, elle devient seulement plus intense; chauffé plus fortement au bain d'alliage, il perd peu à peu de l'eau dont la quantité n'élève qu'à trois pour cent; à 360° il a cédé toute son eau, mais il présente cependant encore l'aspect orangé; il ne devient rouge que par une chaleur presque blanche. D'après cela, ou bien le protoxide orangé est un hydrate $4\text{Cu}^{\circ}\text{O} + \text{H}^{\circ}\text{O}$, ou bien il retient l'eau avec une grande force à la manière du charbon et des autres corps poreux: ce qui ferait pencher pour cette dernière supposition, c'est la faible proportion d'eau et cette circonstance, que l'expulsion de l'eau ne change point la couleur. Le protoxide de cuivre orangé ne présente aucun indice de cristallisation; la séparation du protoxide rouge de cuivre au sein d'une dissolution aqueuse montre que lorsqu'un corps peut se former à une basse température dans les circonstances où les forces de la cristallisation deviennent efficaces, ce corps possède alors les propriétés qu'il aurait acquises par une température

élevée. Le protoxide de cuivre que l'on rencontre dans la nature a été formé par la voie humide.

Le protosulfure de cuivre Cu^2S se présente cristallisé sous deux formes ; on l'obtient en octaèdre, lorsqu'on combine le soufre avec le cuivre à une température élevée : par exemple, lorsqu'on prépare en grand du sulfure de cuivre pour obtenir du sulfate de cuivre. La forme du sulfure de cuivre, que l'on trouve dans la nature, se rapproche tellement de la forme du sulfure de fer FeS , décrit par G. Rose, que l'isomorphisme de ces deux substances semblerait devoir s'ensuivre ; mais cet isomorphisme n'est qu'apparent, car la forme du sulfure de cuivre est, d'après la symétrie des modifications, un prisme à quatre pans ; néanmoins ce rapprochement est intéressant en ce qu'il nous conduit à des considérations particulières sur le groupement des atomes, qui seront développées lorsqu'il sera question de la cristallisation de l'oxide de zinc dont la forme se rapporte aux précédentes. Un sous-sulfure de fer et de manganèse, examiné par Karsten, se rencontre en beaux octaèdres dans les mêmes scories où l'on a trouvé le titane en Silésie.

On peut obtenir l'oxide de plomb en cristaux déterminables soit par la voie sèche, soit par la voie humide, et sous la même forme dans les deux cas. Dans plusieurs préparations métallurgiques, où l'on abandonne à dessein ou accidentellement de grandes masses d'oxide de plomb fondu à un refroidissement lent, ce composé cristallise en volumineux octaèdres à base rhombe ayant un clivage très facile, dans une direction qui correspond aux surfaces de jonction des écailles que présente habituellement la litharge refroidie promptement. L'oxide de plomb a été obtenu par la voie humide par Vogel, Houton et Payen ; on obtient

des cristaux reconnaissables, ainsi que l'indique Houton, lorsqu'on dissout de l'oxide de plomb dans une dissolution étendue de potasse à laquelle on laisse ensuite absorber l'acide carbonique, ou bien encore, d'après Payen, en décomposant l'acétate de plomb par un excès d'ammoniaque.

Les cristaux ne sont pas des octaèdres réguliers, comme Houton l'avait présumé, mais des octaèdres à base rhombe, avec les mêmes angles que ceux obtenus par la fusion du protoxide de plomb.

Lorsqu'on dissout dans une solution concentrée de potasse, de l'oxide de plomb jusqu'à saturation, celui-ci s'en sépare par le refroidissement en écailles qui ressemblent tout-à-fait aux écailles de litharges jaunes obtenues par fusion : si l'on emploie moins d'oxide de plomb, la séparation s'effectue seulement lorsque la dissolution est revenue à la température ordinaire. Sur les écailles jaunes on en remarque souvent de rouges qui se dissolvent sans résidu et sans effervescence dans l'acide acétique étendu et dans l'acide carbonique, et qui par conséquent ne sont point du minium ; des observations semblables ont été faites par Vogel. Lorsqu'on chauffe les écailles rouges, elles deviennent jaunes par le refroidissement ; lorsqu'on chauffe l'oxide jaune, il développe par la chaleur une coloration rouge semblable à celle des litharges rouges ; par le refroidissement il reprend sa teinte jaune primitive. Il suit de là que la position des atomes, qui est la cause de la coloration rouge de l'oxide de plomb à une température élevée, peut être déterminée également à une température plus basse et se maintenir à la température ordinaire ; en même temps on s'explique comment il se fait que la litharge marchande soit fréquemment rouge, bien qu'elle ne con-

tienne pas la moindre trace de protoxide de cuivre ou de minium.

Lorsqu'on traite l'acétate de plomb ou un autre sel de plomb soluble par la potasse ou la soude, il se fait un précipité blanc qui, séché à 100° , ne change point de couleur; desséché pendant un temps plus long et à une température un peu supérieure à 100° , il ne perd plus d'eau, ne change point de couleur; mais la température continuant à s'élever, il perd alors $3\frac{3}{4}$ pour 100 d'eau, devient d'abord rouge, puis jaune par le refroidissement: il se comporte donc comme de l'oxide de plomb ordinaire; le précipité blanc est de l'hydrate de plomb $2\text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$. A la même température on obtient donc l'oxide de plomb anhydre, lorsqu'il peut cristalliser, et combiné à l'eau lorsqu'il se produit dans des circonstances où la cristallisation ne peut s'effectuer; l'affinité chimique entre l'eau et l'oxide, qui est annulée par une température de 100° , est également anéantie à la température ordinaire par la force de cristallisation; ce fait explique comment l'anhydrite peut se rencontrer dans la nature, dans des dépôts formés évidemment par les eaux: seulement, pour l'anhydrite, il faut chercher à déterminer les circonstances encore inconnues dans lesquelles la cristallisation du sulfate de chaux anhydre peut s'effectuer à une basse température. Il est assez rare que la force de cristallisation l'emporte sur l'affinité chimique; on observe au contraire toujours que la force en vertu de laquelle des corps solides se dissolvent ou prennent l'état gazeux est affaiblie par la force de cristallisation: c'est pourquoi lorsqu'une cristallisation s'effectue par la voie humide ou par la condensation d'une vapeur, les cristaux qui se forment vont toujours se joindre aux cristaux déjà déposés. Les précipités qui se forment dans des dissolutions

peuvent consister en cristaux gros ou petits ou en petites sphères qui s'usent ordinairement l'une contre l'autre, ou bien en masses agglutinées, attendu que les points matériels isolés ne se réunissent point pour former des cristaux, mais sont maintenus adhérents à distance par l'interposition de l'eau, à la manière de deux lames de verre dont la surface est humectée d'eau et qui sont séparées l'une de l'autre par l'eau dans toute l'étendue de leur surface. Ces masses peuvent, sous le microscope, se présenter en flocons gélatineux ou en granules; elles sont flexibles tant qu'elles restent humides; lorsque l'eau interposée est expulsée, elles tombent en poudre ou forment des masses vitreuses. A l'état humide, ces masses ont les propriétés physiques des tissus frais végétaux et animaux; le même genre de structure se présente donc, contre l'opinion commune, aussi bien dans les corps organisés que dans les corps inorganiques. Un grand nombre de précipités offrent cette structure: par exemple, l'alumine, le carbonate de plomb, etc. Ces précipités sont beaucoup plus solubles dans certaines dissolutions que s'ils possédaient une structure cristalline. Lorsqu'on les agite avec ces dissolutions, ils s'y dissolvent; peu à peu la partie dissoute se sépare ensuite de la liqueur à l'état cristallin, de sorte que la masse entière se trouve peu à peu convertie en cristaux.

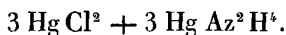
Le sel ammoniac se combine avec le bichlorure de mercure pour former le sel alembroth $Az^2H^6, H^2Cl^2 + 2HgCl^2 + H^2O$ dont la forme coïncide avec celle du chlorure de mercure et de potassium $KCl^2 + 2HgCl^2 + H^2O$ examiné par Bonsdorff. Le bichlorure de mercure se combine avec l'ammoniaque en deux proportions: l'une des combinaisons $2HgCl^2 + Az^2H^6$ est connue depuis longtemps; on l'obtient très facilement en distillant de l'oxide de mer-

cure avec du sel ammoniac. La seconde combinaison $\text{HgCl}^2 + \text{Az}^2\text{H}^6$ s'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution de sel ammoniac, et en versant ensuite goutte à goutte dans la liqueur bouillante du bichlorure de mercure dissous jusqu'à ce que le précipité qui se forme se redissolve; par le refroidissement de la liqueur, la combinaison en question se sépare sous la forme de petits cristaux qui sont des dodécaèdres réguliers comme ceux du grenat. Cette combinaison est fréquemment mêlée avec une certaine quantité du précipité blanc; l'eau la décompose. D'ailleurs, d'après l'examen de C.-G. Mitscherlich, les rapports trouvés par lui, par Kane et par Ullgren entre le mercure, le chlore et l'ammoniaque, ne s'appliquent qu'à un corps lavé jusqu'à un point déterminé. Le précipité blanc consiste-t-il en hydrargirate d'ammoniaque et bichlorure de mercure? alors il doit perdre par la chaleur 3,5 pour 100 d'eau. Kane n'a obtenu que fort peu d'eau, du protochlorure de mercure, un mélange d'azote et d'ammoniaque, et a conclu de ses expériences que le précipité blanc renfermait au lieu d'oxide de mercure, de l'amidure de mercure. Cependant lorsqu'on chauffe le précipité blanc, on obtient, en élevant peu à peu la température, d'abord une grande quantité d'ammoniaque sans la moindre trace d'azote, ensuite du perchlorure de mercure ammoniacal qui, chauffé lui-même, commence par fondre, puis se volatilise et peut se distinguer sur-le-champ du bichlorure de mercure, en ce que, chauffé, il laisse dans la panse de la cornue un corps rouge qui, à la température de 360° , se décompose en protochlorure de mercure, mercure et azote; si l'on distille rapidement, le mercure décompose alors le perchlorure ammoniacal et il se forme du protochlorure de mercure.

On obtient le corps rouge le plus pur possible, lorsqu'on maintient la température du bain d'alliage jusqu'à ce qu'il se soit formé un peu de protochlorure de mercure; il consiste en petites écailles cristallines et a tout-à-fait l'aspect de l'oxide de mercure cristallin; il est insoluble dans l'eau, inaltérable par les dissolutions aqueuses des alcalis, même à la température de l'ébullition de la liqueur. On peut faire bouillir ce composé avec de l'acide nitrique étendu ou concentré, ou de l'acide sulfurique médiocrement concentré, sans qu'il soit décomposé ou dissous; par l'ébullition avec l'acide sulfurique ou avec l'acide hydro-chlorique concentrés, il se décompose et se dissout; il ne se dégage pas de gaz; la dissolution hydro-chlorique contient du bichlorure de mercure et de l'ammoniaque.

Chauffé au-dessus du point d'ébullition du mercure, il dégage de l'azote et il se sublime du mercure et du protochlorure de mercure; ces trois produits ont été dosés dans plusieurs opérations; le résultat conduit à la formule $2 \text{Hg Cl}^2 + \text{Hg}^3 \text{Az}^2$, qui représente une combinaison de bichlorure de mercure avec de l'azoture de mercure; on ne parvient pas à isoler l'azoture de mercure; soit qu'on fasse arriver du gaz ammoniac sur la matière chauffée, soit qu'on chauffe avec précaution l'oxide de mercure ammoniacal.

Il résulte de la composition du chloro-azoture mercuriel, que le précipité blanc ne consiste point en un atome de bichlorure de mercure combiné avec un atome d'amidure de ce métal, mais de trois atomes des deux substances :



La chaleur en sépare deux atomes d'ammoniaque $2 \text{Az}^2 \text{H}^6$ et un atome de bichlorure de mercure; deux autres atomes

de bichlorure se combinent avec un atome d'ammoniaque pour former le bichlorure ammoniacal, de telle sorte que les $\frac{2}{3}$ de l'ammoniaque se dégagent à l'état libre. Le bibromure de mercure se comporte de la même manière que le bichlorure à l'égard de l'ammoniaque, de telle sorte qu'en chauffant aussi l'oxibromide de mercure, il se sépare de bibromure de mercure ammoniacal et il reste le bromozoture de mercure. Le mercure se comporte dans ces composés de la même manière que le potassium à l'égard de l'ammoniaque : le corps olivâtre qui se forme par l'action du potassium sur l'ammoniaque sèche est de l'amidure de potassium $3 K Az^2 H^4$, et la substance qui a l'aspect du graphite, et que l'on obtient en chauffant de l'amidure, est de l'azoture de potassium $K^3 Az^2$; dans cette réaction il se dégage de l'ammoniaque.

On obtient l'oxide d'antimoine par la voie humide et par la voie sèche, cristallisé sous deux formes, en octaèdres réguliers et en prismes; il se forme par la voie sèche et en grande quantité dans les usines où l'on traite les minerais d'antimoine sulfuré; Bonsdorff et Zinken l'ont obtenu de cette manière; les octaèdres reposent souvent sur les prismes: on reconnaît aisément au chalumeau que ce ne sont point des cristaux d'acide arsénieux. On obtient l'oxide d'antimoine par la voie humide en dissolvant cet oxide dans une solution bouillante de soude et en laissant refroidir la liqueur à l'abri du contact de l'air; on obtient quelquefois, par ce moyen, des octaèdres réguliers mesurables; lorsqu'on décompose une dissolution d'émétique par l'ammoniaque, la soude, la potasse (cette dernière seulement ne doit pas être employée en excès), ou par les carbonates alcalins, il se sépare au bout de quelque temps de l'oxide d'antimoine, mais en cristaux si petits, qu'on ne peut re-

connaître leur forme qu'à l'aide du microscope, ils paraissent être des octaèdres. Lorsqu'on verse dans une dissolution bouillante de carbonate de soude une dissolution également bouillante de protochlorure d'antimoine, il se sépare de l'oxide d'antimoine sous forme de prismes tout-à-fait semblables à ceux que l'on trouve dans la nature.

Lorsqu'on décompose à froid une dissolution de protochlorure d'antimoine, par un alcali ou un carbonate alcalin, on obtient un précipité floconneux qui, par la dessiccation, se transforme en une poudre où l'on peut reconnaître des octaèdres; cet effet se produit même le plus souvent pendant le lavage. Par la voie humide on ne peut obtenir aucune combinaison de l'oxide d'antimoine, comme H. Rose l'a fait voir dans certains cas; mais si l'on fond de l'oxide d'antimoine avec du carbonate de soude, il se dégage de l'acide carbonique en quantité telle, que l'oxigène de l'oxide d'antimoine se trouve être à celui de la soude :: 3 : 1; si l'on arrose la masse avec de l'eau, la liqueur contient alors de la soude caustique. L'acide arsénieux se combine avec l'acide tartrique et avec l'acide paratartrique pour former des combinaisons salines analogues à celles de l'oxide d'antimoine, lesquelles ont été décrites dans un Mémoire antérieur à celui-ci.

On ne peut obtenir en cristaux déterminables que l'antimoniade de soude; le mieux est de décomposer une dissolution aqueuse d'antimoniade de soude par la soude; l'antimoniade de soude préparé avec de l'acide antimonique obtenu lui-même par la décomposition du perchlorure d'antimoine, s'est présenté sous la forme de prismes carrés à face terminale droite. Les arêtes terminales et latérales des cristaux sont toujours intactes, ce qui n'a pas lieu pour

les prismes de l'oxide d'antimoine; les prismes sont souvent tellement surbaissés, qu'ils se présentent à l'état de tables. On retrouve ces cristaux dans beaucoup de circonstances où l'antimoniade de soude peut se former. Les essais faits pour produire l'antimoniade de soude en cristaux, d'après le mode de préparation prescrit pour ce sel, n'ont eu aucun succès; toutes les fois qu'il s'est formé des cristaux, ils consistaient en antimoniade de soude. Les degrés d'oxidation de l'antimoine ont été étudiés, comme on sait, par Berzélius et déterminés avec exactitude; d'après ses recherches, l'acide antimonieux peut être considéré comme composé d'un atome d'acide antimonique et un atome d'oxide d'antimoine, il aurait une constitution analogue à celle que Berzélius avait assignée pour la première fois à l'oxide de fer magnétique.

On a préparé l'acide antimonieux en chauffant le sous-nitrate d'antimoine et en calcinant fortement l'acide antimonique obtenu par la décomposition du perchlorure; on a fondu cet oxide dans une cornue avec du protosulfure d'antimoine et l'on a déterminé sa teneur en oxigène par la quantité d'acide sulfureux dégagé; l'oxide que l'on a examiné contenait, comme Berzélius l'a trouvé, 24,8 pour 100 d'oxigène. Cette substance a été fondue avec du carbonate de soude, ce qui a dégagé l'acide carbonique, soumise à l'ébullition avec beaucoup d'eau et filtrée. La dissolution a été saturée par l'acide hydro-chlorique, ce qui a déterminé un précipité blanc consistant en grande partie en oxide d'antimoine; la partie insoluble dans l'eau a été dissoute dans l'acide hydro-chlorique et la dissolution étendue précipitée par le carbonate de soude; ce précipité consistait principalement en acide antimonique avec un peu d'oxide d'antimoine. On a employé l'acide tartrique pour

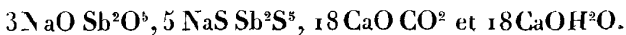
l'essai de ces précipités. L'oxide d'antimoine forme avec cet acide le sel double facilement cristallisable bien connu ; l'acide antimonique une combinaison très soluble qui se dessèche à l'air sans que la masse offre le moindre indice de cristallisation. Le premier précipité ne donne pour ainsi dire que des cristaux d'émétique, le second donne aussi des cristaux d'émétique, mais beaucoup plus de la combinaison non cristallisée ; comme celle-ci empêche la cristallisation de l'émétique, il n'a pas été possible de déterminer la proportion réelle d'émétique. Lorsqu'on dissout l'oxide d'antimoine dans la soude, il se sépare au bout de quelque temps, lorsque la liqueur a le contact de l'air, des cristaux d'antimoniate de soude ; les mêmes cristaux se forment lorsqu'on expose à l'air une dissolution chaude de sulfure d'antimoine dans le carbonate de soude tant que celle-ci peut attirer l'oxigène ; ils sont fréquemment mêlés au kermès. Berthier avance que par l'action de l'acide nitrique sur l'antimoine il se forme de l'oxide d'antimoine, de l'acide antimonieux et de l'acide antimonique. Lorsqu'on emploie l'acide nitrique étendu et à froid, il se fait un composé cristallisé qui est un nitrate basique d'antimoine ; mais si l'on emploie de l'acide nitrique concentré et bouillant, si l'on sépare l'excès d'acide nitrique par le carbonate de soude et si l'on fait ensuite digérer la combinaison obtenue avec une dissolution d'acide tartrique, elle se dissout complètement ; par l'évaporation on obtient d'abord beaucoup d'émétique, et à la fin la combinaison qui se dessèche à l'air, laquelle renferme du tartrate double de potasse et d'acide antimonique ; c'est la substance que Berzélius avait déjà observée et dans laquelle il avait supposé une modification de l'oxide d'antimoine. Lorsqu'on traite la combinaison oxidée de l'antimoine obtenue au

moyen de l'acide nitrique concentré, par une solution bouillante de soude jusqu'à refus de dissolution, qu'on ajoute ensuite un léger excès de soude, il se sépare de la dissolution par refroidissement de l'antimoniate de soude, tandis qu'il reste de l'oxide d'antimoine dissous.

Lorsqu'on fait digérer du persulfure d'antimoine (soufre doré) avec la soude, il se forme le persulfure antimonio-sodique connu et de l'antimoniate de soude qui reste indissous; la dissolution fournit le sulfure double en cristaux : elle ne contient point d'hyposulfite de soude; on pourrait en conclure que le soufre doré est une combinaison définie d'antimoine et de soufre, mais d'autres expériences viennent contredire cette opinion; car on peut lui enlever le soufre qui se trouve en plus de la combinaison protosulfurée de l'antimoine, à la température même de l'ébullition du soufre; on peut également séparer le soufre par les dissolvants au moyen du sulfure de carbone, par exemple. Cette réaction n'est pourtant pas décisive; car en faisant digérer ensemble de l'oxide d'antimoine, du soufre et de la soude, l'oxide d'antimoine cède les $\frac{2}{5}$ de son métal au soufre qui forme ainsi du persulfure, et l'oxide d'antimoine se trouve converti en acide antimonique. Cette décomposition a également lieu lorsqu'on fait bouillir ensemble du protosulfure d'antimoine, du carbonate de soude, du soufre, de la chaux et de l'eau; par suite la recette de la préparation du soufre doré doit être changée; on en obtient la plus forte proportion en employant 18 parties de protosulfure d'antimoine, 12 parties de carbonate de soude anhydre, 13 parties de chaux et $3\frac{1}{4}$ de soufre : car



donnent



L'excès de chaux accélère la décomposition du carbonate de soude.



NOTICE

*Sur un procédé électro-chimique, ayant pour objet
de dorer l'argent et le laiton;*

PAR M. DE LA RIVE.

(Lue à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève,
le 19 mars 1840.)

La dorure sur laiton et sur argent se fait en général, comme on sait, par l'intermédiaire du mercure. Après avoir décapé avec soin la surface à dorer sans la polir, mais seulement en l'*adoucissant*, on étend sur elle l'amalgame d'or, puis en chauffant on vaporise le mercure, et l'or reste fortement adhérent à la surface, qui se trouve ainsi dorée. Cette dorure est ensuite soumise à une action mécanique ou chimique pour lui donner le poli, le mat ou la couleur nécessaires.

On a souvent essayé de dorer par des procédés mécaniques qui dispensent de l'emploi du mercure, au moyen de l'application de l'or en poudre ou en feuille très mince; on a aussi employé des solutions éthérées d'or qu'on étend sur les métaux; c'est ainsi en particulier qu'on dore le fer et l'acier. Enfin on a fait des tentatives pour dorer le laiton en le plongeant dans des dissolutions d'or, rendues aussi neutres que possible; il paraît que ce moyen est

employé avec quelque succès en Angleterre et en Allemagne. Mais ces procédés, surtout le premier, ne font pas à beaucoup près des dorures aussi solides que celles qu'on obtient par l'intermédiaire du mercure; aussi ne s'en sert-on le plus souvent que dans le cas où, comme pour la dorure du fer, on ne peut pas employer l'amalgame.

Dès les premiers temps où je commençais à m'occuper des propriétés du courant électrique, il me parut que cet agent pourrait être utilement employé au dorage des métaux et être substitué avec avantage au mercure. En effet, le mercure, en dissolvant l'or, permet aux molécules de ce métal de pénétrer une à une dans la surface métallique sur laquelle l'amalgame est étendu, quand, par l'action de la chaleur, on isole les particules d'or en faisant vaporiser celle de mercure; tandis que lorsqu'on applique l'or en poudre, même très fine, ou en feuilles très minces, la cohésion du métal s'oppose à cette pénétration entière si nécessaire pour rendre la dorure solide. Or, l'avantage qu'on obtient par l'emploi du mercure, l'emploi du courant électrique me paraissait devoir le présenter aussi. Le courant électrique, en effet, en décomposant une solution d'or, amènera l'or métallique, molécule par molécule, sur le métal qui servira de pôle négatif, et pourra ainsi le dorer en faisant pénétrer intérieurement l'or dans sa surface.

Guidé par ces idées, j'essayai, il y a environ quinze ans, de faire passer le courant d'une forte pile à travers une solution de chlorure d'or, en mettant au pôle positif un fil de platine, et au pôle négatif le métal à dorer. Mes premiers essais ne furent pas heureux; je ne pus par ce moyen dorer que du platine, dorage qui était d'une bien mince utilité. Il est vrai que ce dorage était fort beau, et

que les plus fins connaisseurs prenaient pour de l'or du platine ainsi doré. Quant au laiton et à l'argent, je ne réussis point à les dorer : l'action chimique qu'exerçait sur ces métaux la solution d'or, toujours très acide, les dissolvait eux-mêmes et empêchait l'or d'adhérer à leur surface.

J'avais renoncé à renouveler ces tentatives, quand en combinant deux classes de faits intéressants, découverts il y a quelques années par M. Becquerel, je songai que je pouvais y trouver le moyen d'appliquer au dorage l'action chimique des courants électriques. La première classe de faits à laquelle je viens de faire allusion, est celle qui comprend l'action des faibles courants électriques pour obtenir les décompositions ainsi que la formation de nouveaux composés. La seconde classe comprend des faits qu'on observe en se servant de diaphragmes de vessie ou de baudruche pour séparer les dissolutions traversées successivement par le même courant. On sait que le courant peut ainsi passer sans que les dissolutions se mélangent.

Il est facile de comprendre que la première catégorie de faits me conduisit à reconnaître que, pour faire arriver l'or molécule par molécule sur la surface à dorer, il valait mieux employer des courants faibles que des forts. La seconde me permit d'éviter un inconvénient très grand que présentait l'emploi de mon premier procédé. En effet, dans ce procédé, en mettant les deux pôles de la pile dans la solution d'or, je prenais pour pôle négatif le métal à dorer, et j'étais obligé d'employer pour pôle positif un fil de platine ou d'or pour ne pas altérer, par l'emploi d'un métal attaquant, la pureté de ma solution. Or, ce fil de platine ou d'or faisait, avec le laiton ou l'argent que je

mettais au pôle négatif, un couple dans lequel ces derniers métaux jouaient un rôle électrique contraire à celui auquel je les destinai en les mettant au pôle négatif; ce qui facilitait l'action que pouvait exercer l'acide de la solution d'or, action qu'il fallait éviter à tout prix. En effet, elle avait le double inconvénient d'altérer, en l'attaquant, l'objet à dorer et d'empêcher l'or d'adhérer.

Voici comment, après divers essais, je suis parvenu à appliquer au dorage les principes qui précèdent. Je place l'objet à dorer, *argent* ou *laiton*, dans une dissolution d'or très étendue, qui est elle-même renfermée dans une espèce de sac cylindrique, fait de baudruche ou de vessie. Il faut avoir soin de remplir d'eau, avant de s'en servir, le cylindre de vessie ou de baudruche, afin de bien l'humecter et de rendre ses parties bien flexibles, et de s'assurer aussi qu'il n'a aucun trou, quelque petit qu'il soit, par où le liquide pourrait s'écouler. Quand on a introduit la dissolution d'or dans le sac de vessie, on place à son tour ce dernier dans un bocal de verre, plein d'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique ou nitrique; dans cette dissolution plonge une lame de zinc, à laquelle on peut donner la forme d'un cylindre creux qui entoure la vessie cylindrique. Cette lame de zinc communique par un fil métallique avec l'objet à dorer, et l'on a ainsi un couple dans lequel cet objet joue le rôle de métal négatif. Le faible courant auquel ce couple donne naissance suffit pour décomposer la dissolution d'or; l'or se porte sur le métal qui plonge dans cette dissolution, et le zinc se dissout dans l'eau légèrement acidulée, sans qu'il y ait mélange entre les deux liquides, grâce au diaphragme de baudruche. J'ai aussi, dans bien des cas, mis l'eau acidulée dans l'intérieur du sac en vessie, et la dissolution d'or

en dehors; un cylindre solide de zinc plonge dans l'eau acidulée, et l'objet à dorer est placé extérieurement dans la dissolution d'or. C'est le moyen, en particulier, que j'ai employé pour dorer l'intérieur d'une coupe d'argent, qui sert alors elle-même de bocal. On commence par y placer le sac en vessie rempli de la dissolution acide, dans laquelle le zinc est immergé; puis on remplit l'espace vide, compris entre l'extérieur de la vessie et la partie intérieure du vase, par la dissolution d'or, et on établit enfin la communication métallique entre le zinc et le vase à dorer.

Le procédé que je viens de décrire a été mis en usage pour dorer de l'*argent* et du *laiton*; les essais que j'ai faits pour l'appliquer au dorage du fer ont été jusqu'ici infructueux. Le fer ne devient pas assez négatif en formant un couple avec le zinc pour que le phénomène puisse s'opérer convenablement (1).

Il me reste à indiquer quelques particularités de l'opération, et les différents détails d'exécution auxquels m'ont conduit l'observation jointe à quelques idées théoriques, qui ne m'ont point trompé. J'ajouterai que M. Bonijol, dont l'adresse et la sagacité sont bien connues, m'a puissamment secondé dans l'observation de ces détails, et que je dois à la complaisance de M. Melly des préparations de dissolution d'or parfaitement pures et exactement tarifées.

(1) Pour dorer le fer, il n'y aurait qu'à déterminer préalablement sur sa surface le dépôt d'une couche d'argent ou de cuivre en le plongeant dans une solution de l'un de ces métaux. Puis ensuite on le dorerait comme on peut dorer l'argent ou le cuivre. Je n'ai pas encore fait d'essais de ce genre, mais je ne doute pas qu'ils ne réussissent.

Je commençai d'abord par dorer des fils de laiton et d'argent, et l'opération chemina très bien ; je n'étais pas aussi certain de réussir pour des objets de formes irrégulières, et dont les surfaces présenteraient des points situés à des distances différentes de l'enveloppe de vessie. Je craignais que, dans ce cas, le courant électrique, préférant le trajet le plus court, ne portât l'or que sur les points de la surface à dorer les plus rapprochés du zinc qui, par l'action chimique que la dissolution acide exerçait sur lui, donnait naissance à ce courant, et que la dorure ne fût ainsi que partielle et point uniformément répandue. Toutefois une considération me rassurait et m'encouragea à persévérer. J'avais observé, dans un de mes premiers Mémoires sur l'électricité, une loi que tous les physiciens ont admise dès lors, et que les faits ont constamment confirmée, savoir, que le courant électrique passe d'autant plus facilement d'un liquide dans un métal ou d'un métal dans un liquide, que le métal est plus susceptible d'être attaqué chimiquement par le liquide. Or, dans le cas qui nous occupe, l'*argent* ou le *laiton* qui plongent dans la solution étendue d'or sont plus attaquables par le liquide que l'or lui-même ; il en résulte que, tant que la partie immergée ne sera pas entièrement dorée, le courant ira chercher les points où le métal à dorer est encore à nu pour les traverser et y déposer l'or en y pénétrant, quelle que soit la longueur du trajet qu'il aura à parcourir dans le liquide. L'expérience a parfaitement confirmé cette conjecture théorique. Non-seulement des plaques dont les points ne sont pas, comme ceux des fils, placés tous à égale distance de l'enveloppe de vessie, mais des objets de formes bien plus compliquées, tels que des cuillers à café, des cuvettes de montre, etc., etc.,

ont reçu la dorure sur tous les points de leur surface immergée.

Pour établir la communication entre l'objet à dorer, immergé dans la dissolution d'or, et le zinc plongé dans la dissolution acide, je me sers d'un fil d'argent ou de platine, qui communique d'une part par l'intermédiaire d'un gros fil de cuivre avec le morceau de zinc, et qui est attaché par son autre extrémité à un point de l'objet à dorer. Il faut avoir le soin de changer de temps en temps ce point d'attache; car, s'il restait toujours le même, ce point ne recevrait point de dorure. Mais il suffit que le contact métallique entre la surface de l'objet à dorer et le fil qui communique au zinc ait lieu sur une très petite étendue pour que le courant s'établisse et que l'objet se dore. Rien n'est donc plus facile que de changer ce point de place.

La solution acide dans laquelle plonge le zinc doit être excessivement étendue, car plus le courant est faible, mieux l'opération réussit; cinq ou six gouttes d'acide dans un verre d'eau de grandeur ordinaire sont suffisantes pour aciduler cette eau convenablement. J'ai remarqué que pour dorer l'argent il vaut mieux employer l'acide sulfurique; il réussit du moins tout aussi bien que l'acide nitrique, et il a l'avantage de ne pas noircir l'argent lorsque, par l'effet de la prolongation de l'opération, il en passe un peu à travers l'enveloppe de baudruche dans la solution d'or. L'acide nitrique est préférable, au contraire, quand on dore le laiton ou le cuivre: d'abord parce que s'il passe aussi dans la solution d'or il ne fait que mieux décaper la surface à dorer; de plus, son action sur le zinc donne lieu à un courant d'une plus grande intensité. Or, comme dans un couple zinc et laiton la différence entre

les deux métaux, sous le rapport électro-chimique, est moindre que dans un couple zinc et argent, il est bon, pour que le laiton soit bien négatif, que l'action chimique sur le zinc de la solution dans laquelle ce métal plonge donne naissance à un courant, sinon plus considérable en *quantité*, du moins plus fort en *intensité* ou en *tension*; or une dissolution d'acide nitrique est supérieure à cet égard à une dissolution d'acide sulfurique.

Quant au zinc, il n'est pas nécessaire de lui donner une grande surface; on peut, en le tenant suspendu au moyen d'un support, l'enfoncer plus ou moins, et s'arrêter quand on voit que le courant est assez fort. On juge de la force du courant par la quantité de gaz qui se dégage sur l'objet à dorer. Il faut qu'il s'en dégage le moins possible, car un trop fort dégagement de gaz a le grand inconvénient d'empêcher l'or de se déposer convenablement, ou d'en détacher les particules quand elles commencent à se déposer. Cet inconvénient est surtout sensible sur les arêtes vives et en général sur les parties anguleuses des objets à dorer. Ces portions en général se doront moins bien que celles qui ont des formes arrondies. Il faut souvent les dorer de nouveau en employant des courants excessivement faibles. J'ajouterai que l'emploi du zinc distillé est très préférable à celui du zinc ordinaire du commerce : le zinc distillé donne un courant plus fort, à surface égale, il n'est donc pas nécessaire de lui donner une aussi grande surface; il n'est attaqué par la solution acide, ainsi que je l'ai démontré il y a dix ans, que lorsque le circuit est fermé, ce qui fait qu'il ne s'use pas inutilement; de plus, lorsqu'il passe un peu d'or à travers la baudruche dans la dissolution acide où il plonge, cet or peut être plus facilement retiré. En employant le zinc du commerce, on

voit se former dans la dissolution acide dont il est entouré un peu de pourpre de Cassius, qui provient probablement de l'étain que le zinc non distillé renferme toujours en petite quantité. Du reste, l'opération réussit aussi bien avec le zinc ordinaire qu'avec le zinc distillé; la préférence à donner à l'un ou à l'autre n'est qu'une question d'économie qu'une longue pratique pourra seule décider.

La surface du métal à dorer peut être polie ou simplement décapée. Dans le premier cas, la dorure s'opère beaucoup plus facilement; elle ressort de l'opération parfaitement brillante; il suffit de la frotter avec un linge fin et une peau pour lui donner tout l'éclat dont elle est susceptible; il n'est nullement besoin du brunissoir. Dans le second cas l'opération est plus longue, et la dorure est tout-à-fait semblable à celle qu'on obtient quand on a chassé, en le vaporisant, le mercure de l'amalgame dont on a recouvert la surface à dorer. Il faut la brunir pour la rendre brillante : on peut, en un mot, lui donner les mêmes apparences qu'on donne au dorage opéré par l'emploi du mercure. Peut-être la seconde méthode a-t-elle l'avantage de donner un dorage plus solide; cependant jusqu'ici je n'ai pu m'en apercevoir, et s'il fallait énoncer une préférence, je donnerais la supériorité, tant sous le rapport de l'économie que sous celui de la promptitude, à la méthode dans laquelle on a soin de polir et même de brunir convenablement la surface à dorer avant de lui faire subir cette opération.

Voici maintenant la marche exacte des opérations pour effectuer le dorage. J'attache l'objet à dorer au fil métallique d'argent ou de platine fixé au zinc, je trempe cet objet un instant dans de l'eau acidulée, pour enlever de

sa surface, qui est brunie ou simplement *adoucie*, toute substance étrangère, toute poussière qui peut y être adhérente. Si l'objet est d'argent, c'est dans de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique que je le plonge; s'il est de laiton, c'est dans de l'eau acidulée avec l'acide nitrique (1). Après ce bain, je plonge l'objet en totalité, ou partiellement s'il est trop grand, dans la dissolution d'or; je l'y laisse une ou deux minutes, puis je le trempe de nouveau dans l'eau acidulée, et je l'essuie avec un linge fin en le frottant un peu fortement; je recommence encore une fois la même série d'opérations: bain dans l'eau acidulée, immersion dans la dissolution d'or, second bain dans l'eau acidulée, puis friction avec le linge. Il suffit de répéter deux ou trois fois cette même série d'opérations lorsque la surface à dorer a été bien polie et brunie; il faut la répéter jusqu'à cinq ou six fois quand cette surface a été simplement décapée sans avoir été polie. Si l'objet à dorer est trop considérable pour être plongé tout entier dans la dissolution d'or, au lieu de plonger constamment la même portion, il vaut mieux alterner entre les deux parties; plonger d'abord l'une, puis l'autre, revenir à la première, ensuite à la seconde, ainsi de suite. De cette manière les dorures

(1) J'ai trouvé avantageux de le mettre un instant en contact dans cette eau acidulée avec un morceau de zinc qui plonge dans la même solution. Le dégagement d'hydrogène qui s'opère sur la surface à dorer contribue à la décaper encore mieux et à la rendre plus propre à se couvrir de la dorure. Il est bon de séparer le zinc de la dissolution dans laquelle plonge l'objet à dorer au moyen d'un sac de vessie rempli de la même dissolution, afin d'empêcher l'oxide de zinc d'altérer la première. Quand l'objet a été doré il y a encore avantage en le lavant dans l'eau acidulée de le mettre en contact avec du zinc. Le dégagement d'hydrogène qui en résulte rend la dorure plus vive, et facilite le dépôt d'une nouvelle couche si l'on veut continuer l'opération.

des deux portions se fondent beaucoup mieux l'une avec l'autre, et l'on n'aperçoit point leurs points de jonction.

La couleur de la dorure me paraît tenir à plusieurs circonstances : d'abord au titre de l'or dissous ; elle est d'autant plus rouge que cet or renferme plus de cuivre ; elle est aussi, avec de l'or parfaitement pur, plus rouge sur le laiton que sur l'argent ; elle me paraît aussi être plus foncée quand la surface à dorer a été simplement décapée et non polie par le brunissoir avant l'opération, ce qui tient, je pense, à ce que les molécules d'or, se déposant sur une surface légèrement raboteuse et non pas parfaitement unie, elles sont un peu inclinées les unes relativement aux autres et donnent naissance à un jeu de lumière semblable à celui qui a lieu dans l'intérieur d'un vase doré, c'est-à-dire à une réflexion de la lumière des molécules d'or les unes aux autres. Le titre de l'argent influe aussi sur la couleur de la dorure. Enfin, il m'a paru que, dans les mêmes circonstances, plus la dissolution d'or est étendue, moins le dorage est foncé. On peut donc combiner toutes ces circonstances de manière à obtenir, pour la dorure, la nuance qu'on préfère. L'argent blanchi au feu avant l'opération prend une plus belle dorure que celui qui a été simplement bruni.

Enfin, je dirai que j'ai constamment employé une dissolution d'or aussi neutre que possible, étendue avec de l'eau distillée, de façon qu'il n'y eût que 5 milligrammes d'or dans un centimètre cube de la dissolution. Avec cette dissolution, j'ai remarqué que les premiers dorages étaient beaucoup plus promptement effectués et en général plus brillants. Quand la dissolution a déjà beaucoup servi, il vaut mieux la concentrer que de l'épuiser jusqu'au bout, d'autant plus qu'elle finit par renfermer passablement

d'or, qui se précipite à l'état métallique par l'effet prolongé de l'action de la vessie ou de la baudruche qui agit à la façon des substances animales. J'ai pu dorer dix cuillères à café d'argent avec 160 centimètres cubes de la dissolution, qui renfermaient par conséquent 800 milligrammes d'or ; la dissolution était loin d'être épuisée après cette opération, ainsi qu'on pouvait en juger par sa couleur encore bien jaunâtre et par de l'or en poudre qui se précipitait. Mais en supposant que la dorure de ces dix cuillères eût pris tout l'or de la dissolution, cela aurait fait 80 milligrammes d'or par cuillère, et en portant le prix de l'or fin à 4 francs par gramme, prix plutôt élevé, ce serait 32 centimes par cuillère. Il faudrait ajouter à ce compte, pour qu'il fût exact, les frais de préparation de la dissolution d'or, qui sont peu considérables, ainsi que ceux qui le sont encore moins, qu'occasionne l'emploi du zinc et de l'acide qui sert à aciduler l'eau dans laquelle on le plonge. Mais ces frais sont plus que couverts par l'or qui reste dans la dissolution, et dont je n'ai pas tenu compte. En résumé, non compris la main-d'œuvre, les frais de la dorure de chaque cuillère ne me paraissent pas devoir dépasser 30 à 40 centimes. Du reste, je ne présente point ce compte avec une parfaite certitude ; les praticiens seuls pourront évaluer exactement les frais du procédé que j'indique, quand ils en auront fait usage quelque temps. Ils dépendent aussi de l'épaisseur de la couche d'or, ainsi que cela est facile à comprendre. Les dix cuillères dont j'ai parlé n'avaient qu'une couche très mince, et étaient d'une nuance jaune-vert, qu'on appelle communément couleur de *l'or anglais*. Le dorage du laiton m'a paru encore moins coûteux que celui de l'argent ; il s'effectue beaucoup plus promptement, et il n'est

pas nécessaire d'avoir une couche d'or aussi épaisse pour obtenir la couleur convenable.

Il faut aussi ne pas négliger de recueillir l'or qui reste adhérent au linge avec lequel on essuie, chaque fois qu'on les a retirés de la dissolution, les objets que l'on dore, ainsi que celui qui recouvre les surfaces des vessies ou des baudruches quand elles ont servi pendant quelque temps aux opérations du dorage. Il faut mieux avoir soin de renouveler assez souvent ces vessies ou ces baudruches, et l'on peut facilement retirer l'or de celles qui ont servi, en les faisant incinérer avec les linges dont on ne fait plus usage.

Les divers objets que j'ai dorés au moyen du procédé que je viens de décrire sont des fils, des plaques, des cuillères à café d'argent, des cuvettes de montre en laiton. J'ai même réussi à dorer quelques roues d'horlogerie ; les extrémités des dents se dorent bien, mais la couleur n'est pas celle que préfèrent les horlogers, qui se contentent de polir leurs roues de laiton sans les dorer. Tout objet en laiton ou en argent me paraît pouvoir, quelle que soit sa forme, être doré par le procédé en question. On peut même dorer partiellement une surface, soit en recouvrant de cire les parties qu'on ne veut pas dorer, soit en amenant avec un pinceau la dissolution d'or sur les parties à dorer ; on peut ainsi y produire par la dorure des traits dont les contours forment des lettres ou des figures. C'est aussi de cette manière qu'on a doré jusqu'au haut l'intérieur d'une coupe que ses bords découpés ne permettraient pas de remplir complètement de la dissolution d'or. Mais je m'arrête ; tous ces détails, purement pratiques, me mèneraient trop loin si j'y insistais.

Il ne me reste plus qu'un vœu à former, c'est que l'ex-

périence et la pratique démontrent que le procédé que je viens d'exposer est d'une application utile, que les dorures qu'on obtient en l'employant sont solides et résistent à l'épreuve de l'usage et du temps. J'ai tout lieu d'espérer qu'il en sera ainsi, puisque ces dorures résistent au frottement le plus fort ; cependant il serait prématuré de l'affirmer. Toutefois ce que je puis dire sans crainte d'être démenti, c'est que la pratique du procédé est si facile, si simple, si peu coûteuse, que tout fabricant, tout ouvrier pourra dorer lui-même ou faire dorer par une personne quelconque de confiance, sans avoir besoin d'autre chose que d'un ou deux bocalx de verre, un peu de zinc, quelques sacs de vessie, de l'acide sulfurique et une dissolution d'or qu'on peut préparer soi-même ou faire préparer chez les fabricants de produits chimiques. Mais, en tout cas, si l'indication de ce procédé a pour effet, sinon de détruire complètement, du moins de diminuer l'emploi du dorage par le mercure, si dangereux pour la santé des ouvriers, je serai plus que dédommagé du temps considérable que j'ai consacré aux recherches que je viens de communiquer à la Société(1).

Addition à la Notice qui précède.

Depuis que l'article qui précède est rédigé et livré à l'impression, j'ai réussi à me procurer quelques détails sur la dorure par la voie humide, à laquelle j'ai fait allu-

(1) Je ne veux pas terminer cette Notice sans rappeler que l'un des savants qui ont opéré les premiers la précipitation des métaux les uns sur les autres par des procédés électro-chimiques, est M. Macaire. (*Bibl. Univ.* année 1820, tome XIII, page 279.)

sion au commencement de cette Notice, et que j'ai dit être pratiquée avec quelque succès en Allemagne et en Angleterre. Je pense qu'il ne sera pas sans intérêt de consigner ici le procédé dont il s'agit ; je montrerai ensuite en quoi il diffère du mien, et quelles sont, suivant moi, les imperfections qu'il présente et qui ont empêché qu'il ne soit généralement employé. Les détails suivants, qui donnent une idée exacte du procédé en question, sont extraits du rapport annuel de Berzélius pour l'année 1839, et j'en dois la communication à la complaisance de M. le professeur de Saussure :

« On a commencé à employer en Angleterre une dissolution d'oxide d'or dans la potasse pour la dorure, au lieu du procédé par l'amalgame de mercure. On est parvenu ainsi à dorer aussi bien, à moins de frais et sans les inconvénients de l'amalgame de mercure pour la santé des ouvriers. La bonté du nouveau procédé a été constatée par Schubart (*Journal für praktische Chemie*, vol. XI, p. 339) dans l'Institut industriel de Berlin. On dissout l'or dans l'eau régale, on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à la vaporisation de l'acide superflu. On dissout le chlorure d'or dans 130 fois son poids d'eau, et l'on y ajoute une quantité de bicarbonate de potasse égale à sept fois le poids du chlorure d'or. L'argent, le cuivre, le laiton, l'argentane et le fer sont dorés dans un bain bouillant de cette dissolution. On est obligé d'employer avec l'argent le contact d'un fil de fer poli pour le rendre électro-négatif et faire précipiter l'or à l'état métallique. Le fer qu'on veut dorer doit être recouvert d'abord d'une légère couche de cuivre au moyen de son immersion dans un mélange de sulfate de cuivre avec un peu de sel marin. La dorure est assez épaisse pour que la cou-

leur ne soit point altérée par un mélange de sel marin, de nitre et d'alun qu'on emploie pour la polissure, quoique celle-ci diminue l'épaisseur de la pellicule d'or. Lorsque la dissolution d'or est trop épuisée pour opérer une bonne dorure, on mêle la liqueur avec de l'alcool, qui précipite complètement l'or dans l'état métallique par l'ébullition. Ce métal, après son lavage, est employé à former de nouveau chlorure d'or. On parvient au même but en saturant l'alcali avec de l'acide nitrique et en précipitant cette dissolution par du sulfate de fer. »

Guidé par un tout autre ordre d'idées, j'étais arrivé de mon côté au procédé que j'ai décrit, et qui a quelques rapports avec celui dont je viens de reproduire la description, mais qui cependant en diffère dans plusieurs points, particulièrement dans les suivants :

1°. Les principes sur lesquels repose mon procédé sont purement physiques, ils tiennent tous aux propriétés des courants électriques. L'autre procédé est essentiellement chimique. J'appellerai donc l'un le procédé *électro-chimique*, et l'autre, le procédé *chimique*.

2°. Le procédé chimique exige l'emploi du bicarbonate de potasse et une préparation chimique plus ou moins difficile. Dans le procédé électro-chimique la dissolution d'or est employée immédiatement, sans autre préparation qu'une addition d'eau plus ou moins considérable.

3°. La température du liquide dans lequel plongent les objets à dorer doit être très élevée dans le procédé chimique ; dans le procédé électro-chimique on opère à froid, ce qui présente un avantage, tant sous le rapport de l'économie que sous celui de l'absence de déformation dans les objets délicats à dorer.

Les différences qui précèdent ne seraient pas de nature

par elles-mêmes à faire donner la préférence à l'un des procédés sur l'autre, si l'expérience ne venait pas indiquer que le procédé électro-chimique a une supériorité réelle, quant aux résultats. En effet, j'ai appris que le procédé chimique avait été déjà essayé à Genève, et abandonné, parce que la dorure qu'il procure n'est point brillante et est toujours un peu terne; de plus, elle ne paraît pas être égale et uniforme. Cela n'est pas étonnant, car le procédé présente le même inconvénient, mais à un moindre degré, il est vrai, que j'avais rencontré il y a quinze ans, quand je plongeais dans la même solution d'or l'objet à dorer, servant de pôle négatif à une pile, et le pôle positif de la même pile : cet inconvénient, c'est la dissolution dans la solution d'or du métal à dorer, et de plus l'*oxidation* ou la *chloruration* de sa surface.

En effet l'or est, dans une dissolution, ou à l'état de chlorure ou à l'état d'oxide : quand on y plonge, pour le dorer, un morceau de laiton, de cuivre, ou d'autre métal, l'oxide ou le chlorure d'or est décomposé, le métal à dorer se combine avec l'oxigène ou avec le chlore; sa surface est ainsi attaquée, ce qui la rend moins propre à recevoir la dorure, et ce qui fait que cette dorure est moins pure, et paraît terne par l'effet de son mélange avec l'oxide ou le chlorure formé. Dans le procédé électro-chimique les choses ne se passent pas de même : le courant électrique décompose le chlorure d'or et l'eau dans laquelle il est dissous; il porte le chlore et l'oxigène hors de l'enceinte à laquelle la vessie sert d'enveloppe sur le zinc qui est plongé dans un autre liquide. L'oxide et le chlorure de zinc se trouvent dissous dans ce dernier liquide, qui ne peut nullement se mélanger avec la dissolution d'or; celle-ci reste donc toujours pure et sans altération. D'un autre

côté, l'or et l'hydrogène se portent sur le métal à dorer, dont la surface se trouve ainsi, par l'effet de l'hydrogène, parfaitement décapée et prête à recevoir l'or qui lui arrive à l'état métallique le plus pur, car l'hydrogène lui a enlevé, s'il lui en reste quelques traces, tout l'oxygène et le chlore avec lesquels il aurait pu se trouver encore combiné. Quant à l'uniformité plus grande dans la dorure, que paraît présenter le procédé électro-chimique, elle est due à ce que le courant électrique dépose, comme je l'ai déjà fait remarquer, les molécules d'or qu'il transporte sur tous les points où le métal est nu, jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus un seul qui ne soit recouvert de la pellicule d'or.

La possibilité d'opérer à froid, outre qu'elle rend le procédé plus facile, plus prompt, moins coûteux, a aussi l'avantage de permettre de dorer par places et de tracer de simples traits en or sur les métaux à dorer, en recouvrant de cire les parties qui ne doivent pas recevoir de dorure. S'il fallait élever la température de la dissolution, il serait difficile de trouver un enduit qui résistât à la fois à l'action de la température et à l'action chimique du liquide chauffé.

Enfin, quoique les données me manquent pour établir une comparaison exacte, je suis convaincu que la différence de prix entre les deux procédés est très grande, tant à cause de la main-d'œuvre, qui est moindre dans le procédé électro-chimique, que de l'emploi des matières premières, qui est également beaucoup moins considérable. C'est surtout pour les dorures légères, telles que celles qu'on est appelé à faire dans beaucoup de cas, que la différence doit être très sensible.

Quoi qu'il en soit, l'expérience décidera quel est celui

des deux procédés qui a la supériorité, et ce qui m'encourage à faire connaître le mien, dût-il n'avoir qu'une application partielle, c'est de voir que le procédé purement chimique a été abandonné après quelques essais, et qu'on continue à faire usage de celui qui est fondé sur l'emploi du mercure, dans bien des cas où je me suis déjà assuré que la méthode électro-chimique pourrait lui être substituée avec avantage (1).



*Mémoire sur les variations du niveau de la mer
dans le port d'Alger;*

PAR M. AIMÉ,

Professeur au collège d'Alger.



Depuis plusieurs années, on s'est aperçu que les formules de Laplace pour calculer les hauteurs de la mer dans les ports laissaient quelque chose à désirer. Aussi

(1) Une précaution que j'ai oublié d'indiquer, et qui est essentielle, c'est que l'objet à dorer ne soit jamais en contact avec la dissolution d'or, même pendant une seule seconde, sans que le courant électrique soit établi : cela est surtout important pour l'argent. Ainsi quand on dore l'intérieur d'un vase en plaçant l'eau acidulée et le zinc dans un sac de vessie qui plonge dans le vase rempli de la dissolution d'or, il faut verser cette dissolution de façon que le filet liquide descende le long de la surface extérieure du sac de vessie, et forme un jet continu qui conduise le courant en même temps qu'il atteint le fond. Si on la versait de manière que les parois ou le fond du vase fussent atteints par la dissolution avant que l'enveloppe de vessie fût en contact avec elle, les portions atteintes ne se doreraient pas ou se doreraient mal, parce qu'elles auraient été attaquées par l'acide qui tient l'or en dissolution.

des essais ont-ils été dirigés dans le but d'apporter des corrections aux nombres calculés.

L'amirauté anglaise a même fait entreprendre des expériences dans plusieurs de ses ports. Dernièrement encore, un des secrétaires de l'Académie des Sciences vient de recommander aux personnes placées en position de pouvoir la faire, l'étude des variations du niveau de la Méditerranée. Ces diverses considérations m'ont déterminé à faire connaître les résultats des expériences que j'ai entreprises depuis plusieurs mois dans le port d'Alger, espérant qu'ils pourront être de quelque utilité.

Il y a quatre sortes de variations à rechercher dans les niveaux de la Méditerranée : 1^o celles qui sont sensibles d'une heure à l'autre, ou les variations horaires ; 2^o les variations diurnes qui ont, comme je me propose de l'établir, une relation intime avec la pression barométrique ; 3^o les variations mensuelles qui dépendent des pluies qui tombent à certaines époques de l'année et de l'évaporation qui a lieu à d'autres ; 4^o enfin, les variations annuelles qui sont en partie produites par les abaissements ou les soulèvements de grandes étendues de terrain. Ces deux dernières sortes ne pouvant s'évaluer qu'après une série d'observations de plusieurs années, je n'en ai parlé ici que pour indiquer leur importance, et pour avertir que j'apporte à leur détermination toute l'attention qu'elle mérite.

L'étude de ces variations présente deux difficultés principales : l'une est l'évaluation du niveau moyen quand la mer est houleuse, l'autre est la conservation du plan horizontal auquel on rapporte toutes les hauteurs. Quand on n'opère que pendant une année, il y a peu de chose à craindre de ce côté ; mais quand les observations em-

brassent un intervalle de dix ans , par exemple , on peut redouter avec raison qu'un affaissement dans le massif de maçonnerie sur lequel on s'appuie ne vienne affecter toutes les mesures d'une erreur commune qui doit nécessairement se retrouver dans la moyenne.

La seule méthode qui m'a paru susceptible de détruire la difficulté en question consiste à déterminer, aussi exactement que possible, trois bases d'observation assez éloignées entre elles, et à établir les rapports de hauteur qui les unissent; de cette manière, une déviation apportée à l'une d'elles peut être estimée et corrigée par l'inspection des deux autres. C'est ainsi que j'ai opéré; pour conserver une base d'observation, j'en ai déterminé trois, et jusqu'à présent je n'ai remarqué entre elles aucun changement.

Pour me mettre à l'abri de l'autre difficulté, j'ai cherché à diminuer les amplitudes des oscillations du niveau de la mer quand elle est houleuse, en faisant passer l'eau à travers un filtre destiné à diminuer son mouvement, et en la recevant dans une enceinte fermée. Mais il restait à savoir si le niveau dans l'enceinte ne variait pas avec les dimensions des trous donnant passage au liquide. Je fis quelques essais, et je reconnus que quand l'eau passe avec trop de peine, le niveau intérieur ne correspond souvent pas avec celui du dehors, parce qu'il faut trop de temps pour que l'équilibre s'établisse. C'est par tâtonnements que l'on arrive au point convenable; car il y a une limite supérieure qu'il ne faut pas dépasser, ou bien alors les oscillations extérieures se font ressentir dans l'enceinte, et les mesures deviennent difficiles à prendre. Au reste, c'est là le seul inconvénient; car quelle que soit la facilité avec laquelle l'eau passe, la moyenne des ni-

veaux reste sensiblement la même. Après m'être suffisamment éclairé sur ce phénomène, je commençai mes observations.

L'appareil dont je me suis servi pour opérer se compose d'un tube en plomb prismatique, à base carrée, de 2 décimètres de côté, et d'une longueur d'environ 4 mètres. Il est enveloppé de quatre fortes planches de chêne qui forment une espèce de manchon servant à empêcher que le tube ne s'affaisse par son propre poids. Une de ses extrémités est fermée par un crible supportant en dedans une cartouche remplie d'étoupes goudronnées; le tube et son manchon sont fixés verticalement à un mur, et plongent dans la mer d'environ 15 décimètres, de sorte que l'eau ne peut entrer dans le tube qu'en traversant l'espèce de filtre placé à son extrémité. Pour connaître le niveau dans l'intérieur, une poulie en bois de gaïac, très mobile sur son axe, a été adaptée à la partie supérieure de l'appareil, et un flotteur en liège a été placé dans l'intérieur du tube. Un cordon de soie communiquant au flotteur, et s'enroulant dans la gorge de la poulie, vient se terminer par un contre-poids placé hors du tube. Ce contre-poids glisse entre deux rainures graduées et fixées à l'extérieur, et fait connaître par son déplacement le mouvement qui a lieu dans l'intérieur de l'appareil. L'échelle est graduée en centimètres, et le zéro de la division placé à la partie supérieure. Pour connaître la correspondance existant entre l'index et le niveau de la mer, on a noté la position de l'index, et l'on a tracé sur l'appareil le niveau correspondant, un jour que la mer était très calme. Toutes les fois que l'agitation de la mer est faible, il est facile d'évaluer le niveau intérieur, car l'index se meut très lentement; quand au contraire la

houle le fait osciller, on prend la moyenne de plusieurs amplitudes d'oscillation pour trouver le niveau moyen : de cette manière on le détermine à peu près; cependant je ne regarde comme exactes que les hauteurs prises par une mer calme.

L'appareil fut placé, vers le commencement du mois de septembre 1838, à l'entrée du port, vis-à-vis du bâtiment appelé la Santé, où les navires qui entrent vont présenter leur patente.

Le lieu avait été choisi de manière à ce que la machine pût être protégée contre les chocs des câbles et autant que possible contre la houle.

Un gardien des travaux du môle fut chargé d'aller examiner l'appareil et de prendre la position de l'index quatre fois par jour, à des heures déterminées : le matin à 6 heures, à 8 heures, à midi et à 3 heures du soir. Les nombres observés étaient consignés sur un journal tenu dans un bureau placé près de l'endroit où se trouvait la machine.

Pendant le premier mois d'observation l'eau n'entra dans l'intérieur du tube qu'avec beaucoup de peine; aussi l'index n'oscillait pas, même quand la mer était houleuse; mais après cette époque il se déclara plusieurs voies d'eau et les oscillations devinrent quelquefois si fortes, qu'il était impossible de juger du niveau moyen intérieur. Je fus obligé de réparer l'appareil à plusieurs reprises, et par suite les observations furent interrompues plusieurs fois. Ce n'est qu'en décembre 1838 que la machine commença définitivement à fonctionner d'une manière régulière; c'est pour cette raison que, quoique ayant placé l'appareil en septembre, je ne rapporterai ici les observations qu'à partir du mois de janvier suivant.

Mon principal but en commençant mes expériences, était de rechercher si les marées lunaires étaient sensibles dans le port d'Alger. Le voisinage du détroit de Gibraltar m'avait fait penser que les marées océaniques pourraient bien se faire ressentir jusque dans ce port. Aussi, aux époques des plus fortes marées indiquées par l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, j'allai observer la mer depuis le matin jusqu'au soir, et je pus ainsi me convaincre qu'elles sont insensibles, comme on peut en juger d'ailleurs par l'inspection des nombres suivants, qui expriment en centimètres les hauteurs de la mer comptées à partir du zéro de l'échelle de la machine.

DATES.	6 HEURES du matin.	8 HEURES du matin.	12 HEURES du matin.	3 HEURES du soir.	6 HEURES du soir.
3 octob. 1838.	110	110	110	110	»
4 octobre....	110	110	110	110	»
2 novembre...	113	113	113	113	»
1 décembre...	122	122	122	121	»
17 décembre...	94	94	94	»	»
31 décembre...	105	105	105	»	»
15 janvier 1839.	99	97	93	92	92
15 mars.....	96	95	95	95	»
30 mars.....	102	102	99	99	»

Voici l'interprétation des nombres renfermés dans ce tableau. Le 3 octobre, la mer, dans un intervalle de temps de neuf heures, n'a pas varié d'un centimètre ; le 4 octobre, la hauteur a été la même que la veille ; le 2 novembre, il n'y a pas eu de changement pendant neuf heures ; le 1^{er} décembre, la variation n'a été que d'un centimètre ; le 17 décembre, le niveau est resté le même pendant six heures ; le 31 décembre aussi ; le 15 janvier, la mer a baissé constamment pendant douze heures et seu-

lement de sept centimètres; le 15 mars, de neuf heures à trois heures, la mer n'a pas changé de niveau; enfin le 30 mars, en six heures, la variation a marché dans le même sens et n'a été que de trois centimètres.

On peut donc en conclure, que les marées lunaires sont insensibles dans le port d'Alger, et que les variations de niveau que l'on remarque dans le niveau de la mer sont dues à d'autres causes qu'aux actions réunies du soleil et de la lune.

Pendant longtemps j'ai cru que les variations observées ne dépendaient que des vents, qui, suivant leur direction et leur force, tendent à entasser plus ou moins l'eau dans l'intérieur de la rade; et c'est lorsque je m'occupais de chercher à mesurer leurs effets, que je m'aperçus que toutes les fois qu'il faisait beau temps, le niveau de la mer baissait, et que quand au contraire il venait à pleuvoir, le niveau montait d'une quantité assez considérable. Je soupçonnai alors qu'il pouvait exister une relation entre la hauteur de la mer et la pression barométrique, qui elle-même, comme on sait, varie avec les changements de temps. Je comparai les hauteurs barométriques avec les hauteurs de la mer, d'un jour à l'autre, et je fus ainsi conduit à cette relation remarquable, que généralement quand, du jour au lendemain, le niveau de la mer monte, la colonne barométrique baisse; et réciproquement que, quand le niveau de la mer baisse, la colonne barométrique monte. C'est cette relation que je vais essayer d'établir, en présentant la série des hauteurs barométriques prises aux mêmes heures que les hauteurs de la mer.

La première colonne des tableaux suivants donne les dates des jours de l'observation, faite à 8 heures du matin.

La deuxième contient les hauteurs barométriques exprimées en dixièmes de millimètre.

La troisième indique les hauteurs de la mer, évaluées en centimètres et comptées à partir du zéro de l'échelle de la machine.

La quatrième renferme les différences barométriques d'un jour au suivant. Quand le baromètre monte, la différence est affectée du signe + : elle a le signe —, au contraire, quand le baromètre descend.

La cinquième colonne présente les différences entre les niveaux de la mer d'un jour à l'autre. Quand la mer monte, la différence est affectée du signe —. C'est précisément le contraire de ce qui a lieu pour le baromètre.

	Hauteurs du baromètre.	Hauteurs de la mer.	Différences barométriques.	Différences des niv. de la mer.	
Janvier.	1	7660	100	+ 14	+ 10
	2	7674	90	+ 9	+ 5
	3	7683	85	- 5	- 18
	4	7678	103	+ 1	- 1
	5	7679	104	+ 3	+ 4
	6	7682	100	+ 32	+ 8
	7	7714	92	- 38	- 8
	8	76-6	100	+ 16	+ 2
	9	7692	98	+ 10	- 4
	10	7702	102	+ 19	+ 2
	11	7721	100	+ 33	+ 9
	12	7754	91	- 12	+ 2
	13	7742	89	- 21	- 5
	14	7721	94	- 47	- 3
	15	7674	97	+ 1	0
	16	7675	97	- 22	- 8
	17	7653	105	- 34	- 5
	18	7619	110	+ 64	+ 13
	19	7683	97	+ 6	+ 5
	20	7689	92	+ 13	- 3
	21	7702	95	- 52	- 1
	22	7650	96	- 75	- 15
	23	7575	111	- 10	+ 1
	24	7565	110	+ 55	+ 0
	25	7620	110	+ 26	+ 13
	26	7646	97	- 77	- 18
	27	7569	115	- 77	- 5
	28	7492	120	+ 56	+ 8
	29	7548	112	+ 39	+ 2
	30	7587	110	- 27	- 2
	31	7560	112		
Février.	1	7556	112	+ 73	- 3
	2	7629	115	+ 68	+ 8
	3	7697	107	+ 9	+ 4
	4	7606	103	+ 13	- 1
	5	7719	104	+ 31	+ 9
	6	7750	95	+ 18	+ 6
	7	7768	80	+ 19	+ 3
	8	7787	96	+ 18	+ 6
	9	7769	80	- 4	+ 3
	10	7765	77	- 30	- 5
	11	7735	82	- 15	- 10
	12	7720	92	+ 23	+ 4
	13	7743	88	+ 2	+ 4
	14	7745	84	+ 54	- 3
	15	7699	87	- 35	- 5
	16	7664	92	- 39	- 6
	17	7625	98	- 21	- 7
	18	7604	105	+ 34	+ 5
	19	7638	100	+ 6	+ 0
	20	7644	100	- 61	- 4
	21	7583	104	+ 89	+ 9
	22	7672	95	+ 52	+ 6
	23	7724	89	- 40	- 1
	24	7684	90	- 43	- 2
	25	7641	92	+ 32	+ 4
	26	7673	88	- 68	- 20
	27	7605	108	- 87	+ 10
	28	7601	8		

	Hauteurs du baromètre.	Hauteurs de la mer.	Différences barométriques.	Différences des niv. de la mer.	
Mars.	1	7697	95	— 63	— 5
	2	7634	100	— 2	— 2
	3	7632	102	— 20	— 0
	4	7612	102	— 13	— 3
	5	7599	105	— 14	+ 1
	6	7585	104	+ 19	— 1
	7	7604	105	+ 9	+ 1
	8	7613	106	+ 75	+ 4
	9	7688	102	— 24	— 7
	10	7664	109	— 49	— 3
	11	7615	112	+ 47	+ 10
	12	7662	102	+ 6	+ 0
	13	7668	102	+ 17	+ 5
	14	7685	97	+ 1	+ 2
	15	7686	95	— 21	— 5
	16	7665	100	— 70	— 5
	17	7595	105	— 44	+ 3
	18	7551	102	+ 60	+ 2
	19	7611	100	+ 41	+ 0
	20	7652	100	— 26	— 4
	21	7626	104	+ 10	— 1
	22	7636	105	— 12	+ 3
	23	7624	102	— 16	— 2
	24	7608	104	— 28	— 10
	25	7580	114	+ 21	+ 7
	26	7601	107	+ 35	+ 10
	27	7636	97	— 8	+ 1
	28	7628	96	— 18	— 6
	29	7610	102	+ 19	+ 0
	30	7629	102	— 38	— 3
	31	7591	105		
Avril.	1	7541	120	+ 7	+ 0
	2	7548	120	+ 69	+ 21
	3	7617	99	+ 29	— 9
	4	7646	108	+ 14	+ 11
	5	7660	97	— 10	+ 5
	6	7650	102	— 6	— 0
	7	7644	102	+ 4	— 1
	8	7648	101	— 43	+ 10
	9	7605	111	— 8	— 6
	10	7597	117	— 23	+ 2
	11	7574	115	— 95	— 0
	12	7479	115	+ 85	+ 10
	13	7564	105	+ 84	+ 5
	14	7648	100	+ 15	+ 3
	15	7663	97	— 35	— 7
	16	7628	104	— 14	+ 2
	17	7614	102	— 27	+ 10
	18	7641	92	— 26	— 0
	19	7615	92	— 6	— 7
	20	7609	99	+ 42	+ 6
	21	7651	93	+ 17	+ 3
	22	7668	90	+ 2	+ 0
	23	7670	90	— 83	— 2
	24	7587	92	— 59	— 1
	25	7528	93	+ 60	+ 7
	26	7588	86	+ 25	— 8
	27	7613	94	+ 15	— 1
	28	7621	100	— 7	— 5
	29	7621	100	— 0	— 0
	30	7621	100		

	Hauteurs . du baromètre.	Hauteurs de la mer	Différences barométriques.	Différences des niv. de la mer.	
Mai.	1	7616	100	— 5	— 2
	2	7611	102	+ 3	+ 0
	3	7614	102	+ 7	+ 2
	4	7621	100	— 8	— 2
	5	7613	102	— 19	— 9
	6	7594	111	— 15	— 9
	7	7579	120	+ 34	+ 3
	8	7613	117	— 9	+ 5
	9	7604	112	— 9	+ 3
	10	7595	115	+ 19	+ 0
	11	7614	115	+ 30	+ 7
	12	7644	108	— 6	+ 3
	13	7638	105	— 108	— 12
	14	7530	117	+ 4	+ 0
	15	7534	117	+ 53	+ 15
	16	7587	102	+ 82	— 5
	17	7669	107	— 10	— 0
	18	7659	107	+ 17	+ 7
	19	7676	100	+ 7	+ 1
	20	7683	99	— 27	— 0
	21	7656	99	— 15	— 1
	22	7641	100	— 34	— 3
	23	7607	103	+ 20	+ 1
	24	7627	102	— 37	— 0
	25	7590	102	+ 38	— 1
	26	7628	103	+ 12	— 2
	27	7640	105	+ 6	— 1
	28	7646	106	— 27	+ 1
	29	7619	107	+ 21	+ 5
	30	7640	102	+ 8	+ 2
	31	7648	100		

J'ai placé des signes en avant des différences, afin de pouvoir reconnaître facilement si les variations de la mer et celles du baromètre ont lieu comme je l'ai indiqué précédemment. Une élévation dans le niveau de la mer ayant le même signe qu'un abaissement dans la hauteur du baromètre, il suffit, pour savoir si la loi énoncée est vraie, de compter les concordances et les discordances de signe pour chaque mois. J'appelle variations concordantes ou simplement concordances les couples de variations de la mer et du baromètre affectées du même

signe, et variations discordantes ou discordances les couples affectés de signes différents. En examinant les tableaux précédents, on arrive aux conséquences suivantes :

	Concordances.	Discordances.
Janvier.....	22	5
Février.....	22	3
Mars.....	20	6
Avril.....	19	5
Mai.....	17	7

Je dois faire remarquer que je n'ai compris ni dans les concordances ni dans les discordances de ce tableau les couples des variations dans lesquels l'une d'elles est zéro. L'inspection des nombres précédents me paraît bien prouver la relation énoncée plus haut, surtout si l'on tient compte des erreurs d'observation que l'on n'évite pas toujours quand la mer est houleuse, et si l'on fait attention que les vents, qui ont une action évidente sur le niveau de la mer, peuvent tendre à produire des effets en sens contraire à ceux que la pression atmosphérique elle seule aurait engendrés. Pour mieux juger encore des rapports qui lient les mouvements de la mer à ceux du baromètre, j'ai tracé la courbe des hauteurs barométriques et celle des hauteurs de la mer que j'ai mise en regard; voilà quel a été leur mode de construction. J'ai mené autant de droites parallèles et également espacées qu'il y a de jours dans le mois; j'ai élevé deux droites perpendiculaires aux premières et distantes l'une de l'autre d'une quantité déterminée restant la même pour chaque mois. L'une de ces droites a été la ligne des abscisses de la courbe barométrique, l'autre a été celle des variations de niveau de la mer réduites au treizième de leur véritable

grandeur. Ensuite j'ai noté 74 centimètres sur la ligne des abscisses barométriques, et 100 centimètres sur la ligne des abscisses de la courbe pour la mer ; puis, prenant pour ordonnées les différences de la hauteur barométrique avec 74 centimètres, j'ai porté ces différences dans leur véritable grandeur à partir de la ligne des abscisses barométriques sur les parallèles correspondantes aux jours de l'observation ; de même, prenant les différences des hauteurs de la mer avec 100 centimètres, réduites au treizième, pour ordonnées de la courbe des niveaux de la mer, je les ai disposées de manière à les diriger contre celles qui indiquent les variations barométriques. J'ai obtenu ainsi des courbes qui montrent bien le parallélisme qui existe entre les deux mouvements ; car chaque fois qu'une ondulation se fait apercevoir dans la courbe barométrique, on trouve une ondulation semblable en regard dans la courbe des niveaux. Il y a cependant quelques exceptions, et j'ai cherché à en rendre compte, en comparant les anomalies observées avec la nature et la force des vents qui ont soufflé à ces mêmes époques ; mais je ne suis arrivé à aucun résultat qui mérite d'être rapporté. Dans certains cas le défaut de parallélisme me permettait de découvrir la direction réelle du vent ; dans d'autres, au contraire, j'étais induit en erreur. On peut expliquer ce fait par la disposition géographique d'Alger et de ses environs. Les collines qui se trouvent dans le voisinage de la ville modifient quelquefois assez la direction véritable du vent, pour qu'elle soit à Alger un peu différente de celle qui existe en mer à une certaine distance des côtes.

Quoi qu'il en soit, on peut voir que les maxima de l'une des courbes correspondent aux minima de l'autre : c'est particulièrement dans le tableau pour le mois de

février que cette coïncidence est remarquable ; car c'est dans ce mois que le baromètre est monté à la plus grande hauteur, et c'est aussi à la même époque que la mer est descendue le plus bas, depuis que les observations de niveau sont faites. Dans les autres mois la loi se remarque aussi : on peut donc admettre qu'elle est généralement vraie pour le port d'Alger. Par analogie, on peut supposer qu'elle a lieu dans les autres ports de la Méditerranée, et en général partout où se rencontre une nappe d'eau d'une étendue un peu considérable. Il est même probable qu'en observant sur des lacs ou même sur des étangs, on pourrait retrouver le phénomène dont il est question ici, et ces observations auraient l'avantage de faire voir comment la pression barométrique se répartit, et de montrer si dans un intervalle de quelques lieues elle peut varier d'une manière notable.

Peut-être encore la loi précédente est-elle appréciable sur de très petites surfaces, par exemple sur celles des eaux de certains puits. L'aspiration ou le refoulement produit par l'atmosphère, en tendant à accélérer ou à retarder le mouvement des sources qui alimentent les réservoirs, déterminent-ils une oscillation dans les niveaux, qui n'a pas encore été signalée, parce que l'attention des observateurs n'a pas été dirigée sur ce point ? La mesure des effets de la pression présente des difficultés, car il est nécessaire de tenir compte de ceux produits par l'évaporation et par la pluie. J'ai essayé d'étudier les variations de niveau de plusieurs puits, mais leur grande profondeur m'a empêché d'arriver à des mesures précises. Cependant j'ai lieu de croire que des expériences tentées dans des conditions favorables pourraient conduire à des résultats intéressants.

La liaison qui unit les variations barométriques à celles du niveau de la mer, nous offre un baromètre d'une nouvelle espèce, un baromètre en quelque sorte naturel, et qui, s'il ne sert à mesurer les pressions atmosphériques, peut du moins être aussi utile que ces instruments destinés à prédire le beau ou le mauvais temps. J'en ai fait l'essai avec mon appareil, et plusieurs employés du môle que j'avais avertis, ont été le consulter comme s'il eût été un baromètre ordinaire.

Ayant remarqué qu'à Alger le baromètre monte ordinairement dans la matinée jusqu'à vers midi, je recherchai si la hauteur de la mer ne variait pas en sens contraire; et d'abord je voulus savoir quels effets l'humidité de la nuit et la chaleur du jour produisaient sur le cordon de soie de mon appareil. Je mouillais donc ce cordon après une exposition d'une journée entière au soleil, et je n'aperçus pas de variation sensible dans sa longueur. Je fis la même opération sur d'autres cordons de même qualité que celui de la machine, et je reconnus enfin qu'il y avait un allongement, mais tellement faible, que l'on pouvait le négliger sans crainte d'être induit en erreur par la machine.

Les tableaux suivants vont nous faire voir si à l'élévation diurne du baromètre correspond un abaissement de niveau de la mer. Voici comment ils sont disposés :

La première colonne indique les dates des jours de l'observation.

La deuxième présente les hauteurs de la mer prises à huit heures du matin, et comptées à partir du zéro de l'échelle.

La troisième donne les hauteurs de la mer à midi.

La quatrième contient les différences affectées du signe

+ quand la mer baisse, de huit heures à midi, et du signe — quand le contraire a lieu.

La cinquième indique les différences barométriques de huit heures à midi, affectées du signe +, quand le baromètre monte dans la matinée; l'unité pour les hauteurs barométriques est le dixième de millimètre. C'est le centimètre qui est l'unité pour les hauteurs de la mer.

	Mer à 8 heures.	Mer à 12 heures.	Différences des niv. de la mer.	Différences barométriques.	
Janvier.	1	100	100	0	2
	2	90	90	0	9
	3	85	97	— 12	— 1
	4	103	103	.0	7
	5	104	105	— 1	3
	6	100	92	8	22
	7	92	92	0	— 13
	8	100	101	— 1	2
	9	98	100	— 2	18
	10	102	101	1	1
	11	100	100	0	13
	12	91	88	3	8
	13	89	88	1	— 6
	14	94	95	— 1	4
	15	97	93	4	1
	16	97	92	5	— 4
	17	105	105	0	2
	18	110	110	0	3
	19	97	97	0	21
	20	92	96	— 4	1
	21	95	94	1	— 4
	22	96	96	0	— 19
	23	111	115	— 4	7
	24	110	110	0	7
	25	110	98	2	27
	26	97	95	2	— 19
	27	115	116	— 1	— 19
	28	120	120	0	2
	29	112	108	4	11
	30	110	106	4	12
	31	112	112	0	— 29

	Mer à 8 heures	Mer à 12 heures.	Différences des niv. de la mer.	Différences barométriques.	
Février.	1	112	114	— 2	8
	2	115	115	0	35
	3	107	105	2	10
	4	103	105	— 2	2
	5	104	104	0	8
	6	95	95	0	0
	7	89	88	1	12
	8	86	80	6	— 2
	9	80	78	2	5
	10	77	80	— 3	4
	11	82	84	— 2	8
	12	92	92	0	10
	13	88	82	6	18
	14	84	77	7	— 3
	15	87	82	5	— 3
	16	92	87	5	0
	17	98	97	1	— 10
	18	105	104	1	4
	19	100	99	1	20
	20	100	101	— 1	— 22
	21	104	100	4	33
	22	95	95	0	27
	23	89	85	4	2
	24	90	90	0	— 4
	25	92	90	2	11
	26	88	88	0	1
	27	108	108	0	1
	28	98	99	— 1	12
Mars.	1	95	90	5	— 7
	2	100	95	5	1
	3	102	102	0	0
	4	102	102	0	— 5
	5	105	100	5	2
	6	104	104	0	— 9
	7	105	104	1	1
	8	106	100	6	27
	9	102	102	0	4
	10	109	108	1	9
	11	112	110	2	5
	12	102	102	0	8
	13	102	98	4	4
	14	97	93	4	2
	15	95	95	0	6
	16	100	95	5	— 17
	17	105	105	0	7
	18	102	100	2	10
	19	100	90	10	12
	20	100	95	5	7
	21	104	98	6	0
	22	105	95	9	4
	23	102	98	4	— 3
	24	104	105	— 1	— 12
	25	114	98	16	8
	26	107	99	8	25
	27	97	87	10	3
	28	96	95	1	— 6
	29	102	96	6	— 5
	30	102	99	3	8
	31	105	»	»	»

	Mer à 8 heures.	Mer à 12 heures.	Differences des niv. de la mer.	Differences barométriques.	
Avril.	1	120	118	2	1
	2	120	111	9	23
	3	99	97	2	18
	4	108	102	6	12
	5	97	97	0	1
	6	102	100	2	0
	7	102	100	2	— 3
	8	101	100	1	— 11
	9	111	110	1	— 5
	10	117	110	7	3
	11	115	115	0	— 38
	12	115	115	0	26
	13	105	95	15	35
	14	100	90	5	17
	15	97	92	5	— 5
	16	104	100	4	— 2
	17	102	96	6	3
	18	92	90	2	10
	19	92	95	— 3	— 20
	20	99	100	1	12
	21	93	96	1	18
	22	90	87	3	— 8
	23	90	88	2	— 6
	24	92	92	0	— 14
	25	93	90	3	25
	26	86	85	1	13
	27	94	90	4	6
	28	95	95	0	34
	29	100	98	2	0
	30	100	97	3	7
Mai.	1	100	100	0	1
	2	102	101	1	»
	3	102	100	2	0
	4	100	98	2	7
	5	102	101	1	— 16
	6	111	110	1	4
	7	120	120	0	— 5
	8	117	115	2	0
	9	112	112	0	— 12
	10	115	111	4	3
	11	115	116	— 1	6
	12	108	107	1	0
	13	105	109	— 4	— 12
	14	117	109	8	0
	15	117	110	7	2
	16	102	102	0	41
	17	107	104	3	1
	18	107	104	3	9
	19	100	100	0	2
	20	99	96	3	0
	21	99	100	— 1	0
	22	100	100	0	— 5
	23	103	103	0	12
	24	102	104	— 2	— 47
	25	102	105	— 3	23
	26	103	103	0	»
	27	105	103	2	8
	28	106	106	0	2
	29	107	104	3	0
	30	102	97	5	13
	31	109	107	0	— 4

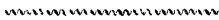
Tableau général contenant les résultats précédents groupés de manière à mettre la loi des niveaux en évidence.

	MER.	Son abaissem. moyen en centimèt.	BAROMÈTRE.	Son élévation moyenne en centimèt.
Janvier .	11 abaisséments.	0,29	21 élévations.	0,22
	12 états stationn.		»	
	8 élévations.		10 abaisséments.	
Février .	14 abaisséments.	1,28	19 élévations.	0,61
	8 états stationn.		2 états stationn.	
	6 élévations.		7 abaisséments.	
Mars ..	22 abaisséments.	3,9	19 élévations.	0,29
	7 états stationn.		2 états stationn.	
	1 élévation.		9 abaisséments.	
Avril... .	24 abaisséments.	2,89	17 élévations.	0,48
	5 états stationn.		2 états stationn.	
	1 élévation.		11 abaisséments.	
Mai. . . .	16 abaisséments.	1,08	16 élévations.	0,13
	10 états stationn.		7 états stationn.	
	5 élévations.		7 abaisséments.	

Nous voyons par ce qui précède que généralement la mer baisse et le baromètre monte dans la matinée, et cette coïncidence des deux mouvements est une nouvelle preuve de la loi que j'ai voulu établir dans ce travail. Cependant les abaisséments de la mer ne sont pas proportionnels aux élévations barométriques. Je n'entreprends pas d'expliquer cette anomalie; mes expériences sont encore trop peu nombreuses pour conduire à quelque appréciation numérique exacte.

Je termine en faisant remarquer que toutes les observations barométriques rapportées ont été faites avec soin et exactement aux heures indiquées, dans le cabinet de physique du Collège. Les hauteurs de la mer, au contraire,

ayant été prises par un employé aux ponts-et-chaussées, n'ont pas toujours été prises aux heures indiquées. Ainsi, par exemple, l'observation de huit heures a été faite quelquefois à huit heures et demie, quelquefois même à neuf heures. Quoique pour établir la loi des niveaux cette inexactitude soit de peu de valeur, car dans une demi-heure de temps le baromètre ne varie que d'une quantité excessivement faible, j'ai cependant cru devoir rapporter les choses comme elles ont eu lieu.



MÉMOIRE

Sur les combinaisons du phosphore avec le soufre;

PAR M. A. DUPRÉ,

Professeur au collège royal de Rennes.

Margraff est le premier qui ait combiné le phosphore avec le soufre. Depuis, cette combinaison a été l'objet de recherches faites par plusieurs chimistes très distingués, qui n'ont pas toujours obtenu des résultats semblables. (Voyez *Annales de Chimie*, tomes IV, XXX et LXXXI; *Annales de Chimie et de Physique*, tome VII, page 71, où se trouvent des articles de MM. Pelletier, Mussin-Puschin, Thenard et Faraday.) Un phosphore de soufre, qui s'est formé dans l'espace de deux à trois ans au fond d'un vase contenant du phosphore réduit en poudre très ténue, ayant attiré mon attention sur ce sujet, j'ai été assez heureux pour obtenir, au moyen d'un nouveau procédé de préparation, des phosphures à proportions définies, et jeter quelque lumière sur ce qui concerne ces corps.

Voici le procédé par lequel je remplace ceux qui sont en usage :

Après avoir bien desséché un vase quelconque, j'y verse de l'huile de naphte en quantité suffisante; je place ce vase dans le bassin d'une balance, et, dans l'autre, des matières convenables pour établir l'équilibre. Cela fait, j'essuie avec du papier à filtre du phosphore nouvellement moulé, et j'en introduis une quantité arbitraire dans l'huile de naphte : l'augmentation de poids me fait connaître le poids du phosphore. Je pèse ensuite à part la quantité de soufre que je veux unir au phosphore, et je la mets dans le même vase. Le soufre doit être pris en morceaux ; nouvellement fondu, il est dépouillé d'humidité, ce qu'on obtient plus difficilement avec la fleur de soufre.

Pour opérer la combinaison, il suffit de chauffer le vase sans aucune précaution que celle d'éviter de mettre feu à la vapeur du naphte, si on le porte jusqu'à l'ébullition.

Au moyen de ce procédé, on n'a à craindre aucune explosion, quelle que soit la quantité de phosphore qu'on veuille former à la fois; l'huile de naphte n'est pas décomposée pendant cette opération, il ne se dégage aucune bulle de gaz.

J'ai aussi essayé l'emploi de l'essence de térébenthine distillée et mise en contact pendant plusieurs semaines, dans un flacon plein et bouché, avec du chlorure de calcium fondu. Elle a été altérée; son odeur, devenue très différente, était insupportable et tout-à-fait persistante. Le phosphore obtenu était très trouble, il ne s'est éclairci que lentement et en le mettant en contact, comme l'indique M. Faraday, avec une solution d'ammoniaque.

L'huile de naphte, au contraire, n'est pas altérée, elle dissout seulement une petite quantité des matières réa-

gissantes et devient lumineuse dans l'obscurité, pourvu qu'elle ait le contact de l'air ; le phosphore qu'on y forme est immédiatement limpide, demi transparent, jaune clair.

Desirant déterminer les proportions qui donnent les phosphures les plus fusibles, proportions sur lesquelles MM. Thenard et Pelletier ne sont pas d'accord, j'ai formé trois composés contenant pour un atome de soufre 1, $1\frac{1}{2}$, 2 atomes de phosphore. Un refroidissement lent d'abord, puis plus rapide, et poussé jusqu'à -4° , ne transforma aucun d'eux en une masse solide. Le troisième était entièrement liquide ; les deux autres contenaient des cristaux transparents, jaune clair, clivables, fusibles à 80° , et qui constituaient un phosphure particulier. Les ayant séparés, j'analysai les deux premiers liquides qui se trouvèrent composés comme le troisième.

De toutes ces expériences, je crois pouvoir conclure que le phosphore et le soufre sont capables de se combiner en deux proportions, et de donner un protophosphure et un perphosphure de soufre.

Perphosphure de soufre. — Le perphosphure de soufre est liquide, demi transparent, jaune clair, fumant à l'air, moins que le phosphore quand la température est basse, plus facile à enflammer que ce dernier corps, lumineux dans l'obscurité, pourvu qu'il ait le contact de l'air ; sa densité est 1,80. Ce corps a la propriété d'adhérer au papier à filtre dont on se sert pour le dessécher ; il mouille également un grand nombre d'autres corps qui acquièrent, en en recevant une couche sur leur surface, la propriété de luire dans l'obscurité. Il se combine aisément avec l'oxygène en donnant lieu à la production d'une vive chaleur, d'une belle lumière, et à celle d'une

certaine quantité d'acides phosphorique et sulfureux. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

Refroidi jusqu'à -19° centigrades, ce n'est qu'autant qu'on le tient assez longtemps à cette température, que le perphosphure de soufre se solidifie. Si ensuite on veut le ramener à l'état liquide, il faut le porter jusqu'à $+5^{\circ}$ ou $+6$ centigrades; de sorte qu'il y a entre le point de fusion et le point de solidification une différence d'environ 24° . On connaissait déjà des faits de ce genre, mais je ne crois pas qu'on ait remarqué des différences aussi considérables.

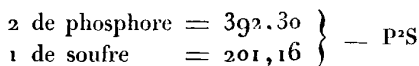
On ne l'a pas encore mis en contact avec les corps combustibles; probablement que la plupart des métaux le décomposeraient et en absorberaient les deux éléments.

Mis en contact avec l'eau, il la rend laiteuse, même quand elle a été privée d'air. Cet effet est surtout très prompt, lorsque la température est plus élevée que celle de l'atmosphère, quand elle atteint par exemple 60 à 80 degrés centigrades. La matière blanche qui reste alors en suspension dans l'eau n'a pas encore été bien examinée. Plus tard, je chercherai à en déterminer la composition autrement que par des conjectures.

La préparation du perphosphure de soufre a été décrite plus haut; pour l'obtenir, il convient d'employer deux parties de phosphore pour une de soufre, et de faire passer le phosphure produit, préalablement bien refroidi, à travers une peau de chamois, pour en séparer les impuretés. Quand le phosphore et le soufre sont purs et pesés avec soin dans le rapport de 2×196 à 201, cette précaution est inutile. Ce corps doit être conservé sous l'huile de naphte.

D'après ce qui précède, la composition du perphos-

phure de soufre est évidemment :

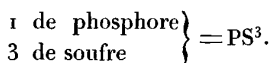


Protophosphure de soufre. — Ce protophosphure est solide jusqu'à 80° centigrades environ ; à 100° il n'est pas encore parfaitement liquide. Il est transparent, jaune clair, cristallise aisément ; sa densité est 2,02. Toutes les fois qu'on le fond et qu'on le laisse refroidir, il est ensuite susceptible d'être partagé par un choc léger en parties terminées évidemment par des faces cristallines. Mis en contact avec l'air, il fume peu, brille dans l'obscurité, mais moins que le phosphore. Qu'on le place, par exemple, pendant le jour, au fond d'une boîte qui ne présente qu'une ouverture pour l'œil, qu'on y mette en même temps du phosphore et du perphosphure de soufre : l'œil habitué à une trop vive lumière ne sera pas affecté sensiblement au moment où on l'approchera de l'ouverture ; ce ne sera qu'au bout d'un certain temps qu'on commencera à apercevoir le phosphore ; plus tard on verra aussi le perphosphure sans distinguer encore le protophosphure, qui n'apparaîtra qu'après un temps plus long. La température de 100° centigrades n'est pas suffisante pour l'enflammer dans l'air. Il est sans action sur l'eau.

La préparation du protophosphure de soufre a été décrite précédemment. Les meilleures doses de soufre et de phosphore à employer sont une partie de soufre et une partie et demie de phosphore ; en mettant plus de soufre, on l'obtient moins bien cristallisé, à moins que le refroidissement ne soit lent ; par exemple, avec 10 grammes de chacune des matières réagissantes combinées dans un vase, que l'on renferme ensuite dans un enceinte de peu d'étendue

et dont les parois rendent très lente la déperdition de chaleur, on obtient un bel assemblage de cristaux. Ces cristaux doivent être desséchés avec du papier à filtre plusieurs fois renouvelé; ce papier s'imbibe du perphosphure qui les mouille.

Le protophosphure de soufre est sans usages. Sa composition déterminée, en brûlant un poids connu avec de l'acide azotique, et dosant l'acide sulfurique au moyen du sulfate de baryte qu'il peut former, est



Pour que dans la préparation des phosphures de soufre, il ne reste ni phosphore ni soufre en excès, il faut évidemment, d'après leur composition, que le rapport du phosphore au soufre soit compris entre les deux fractions

$$\frac{196,15}{603,48} \quad \text{et} \quad \frac{392,30}{201,16}$$

ou égal à l'une d'elles. Dans ce dernier cas, on n'obtiendrait pas les deux composés dans une seule opération.

Cette condition étant remplie, on peut toujours calculer d'avance les poids du protophosphure et du perphosphure qui seront produits.

En effet, soient :

a , le poids du phosphore employé ;

b , celui du soufre ;

x , le poids du phosphore et y le poids du soufre qui entreront dans le protophosphure formé. On aura les deux équations

$$x - \frac{196,15}{603,48}, \quad \frac{a-x}{b-y} = \frac{392,30}{201,16}$$

desquelles on déduit

$$x + y = \frac{799,63}{980,75} \left(\frac{392,30}{201,16} b - a \right).$$

Or, $x + y$ est le poids du protophosphure, et, en le retranchant de $a + b$, on aura celui du perphosphure.

Dans une expérience faite pour servir de vérification aux analyses précédentes, j'avais

$$\begin{aligned} a &= 9^{\text{gramm.}}, 485, \\ b &= 10 \quad , 564. \end{aligned}$$

Il en résultait : $x + y = 9,064$. Le protophosphure donné par cette opération s'est trouvé avoir pour poids $9^{\text{grammes}}, 17$. La différence $0^{\text{gramme}}, 106$ entre le résultat du calcul et celui de l'expérience est négligeable, surtout quand on considère que le protophosphure a pu retenir un peu de perphosphure dont il est difficile de le débarasser complètement.

La composition du protophosphure de soufre étant connue, il devient facile de calculer sa densité d'après celles du phosphore et du soufre, en supposant que la combinaison ait lieu sans contraction. Cette densité se trouvant égale, à moins de $0,02$, à celle indiquée plus haut, il en résulte que les éléments ne changent pas de volume en s'unissant, ou au moins que leurs changements de volume sont bien faibles.

En rapprochant les faits qui viennent d'être décrits de ceux qui avaient été signalés auparavant, il devient évident que les procédés en usage pour la préparation des phosphures de soufre ne les donnent pas purs. En effet, M. Faraday a remarqué que l'ammoniaque les privait d'une matière étrangère dont il n'a pas cherché à déterminer la nature, et les rendait plus fusibles. Je présume

que c'est de l'hydrogène. Sa présence dans la combinaison du phosphore avec le soufre s'expliquerait au moyen de la décomposition de l'eau; elle serait la cause qui permettrait à ces deux matières de rester unies dans toutes sortes de proportions, et qui diminuerait beaucoup la fusibilité du phosphure P^2S préparé par MM. Thenard, Pelletier et Faraday. Ce sont les variations de quantité de cette matière qui ont causé, ce me semble, le désaccord qui existe entre les résultats obtenus par des chimistes si distingués. En employant l'huile de naphte, comme elle n'est nullement décomposée et qu'il ne se dégage aucun gaz pendant l'opération, on est assuré de la pureté des produits. Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que le phosphore et le soufre rentrent dans la loi commune et ne donnent plus que des composés en proportions définies aussitôt qu'on les unit seuls.



Analyse de quelques substances bitumineuses ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Bitume visqueux de Bechelbronn (Bas-Rhin).

En soumettant ce bitume à une distillation ménagée au bain d'huile chauffé à 230° , on obtient une huile jaune qui présente toutes les propriétés du pétrolène.

Cette huile a donné à l'analyse par l'oxide de cuivre .

I.	0,290	acide carbon...	0,929	Fau	0,322
II.	0,289	0,922	...	0,326
III.	0,318	1,014	...	0,366

	I.	II.	III.
Carbone . . .	88,6	88,2	88,2
Hydrogène .	12,3	12,5	12,7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,9	100,7	100,9

Bitume vierge de Bechelbronn.

Ce bitume surgit à la surface d'une prairie, dans le voisinage de la fabrique; son odeur est aromatique; il est brun, sa consistance est beaucoup moins forte que celle du bitume provenant du traitement du sable. Le bitume analysé est très pur; après sa combustion il ne laisse pas de résidu.

L'analyse a été terminée par un courant de gaz oxygène.

0,2665 acide carbon... 0,851 Eau 0,268

0,216 ont donné azote 2^{c. cub.},1; température 19°,6, barom. 0^m,753.

Carbone.....	88,3
Hydrogène.....	11,1
Azote.....	1,1
	<hr/>
	100,5

Comme ce bitume doit très probablement contenir une certaine quantité d'oxygène, le gain réel fait dans l'analyse doit s'élever au-dessus de 0,50.

Bitume liquide, huile de pétrole des environs de Hatten (Bas-Rhin).

Cette huile ne paraît pas former un gisement bitumineux important; elle est montée au jour à la suite de quelques coups de sonde donnés dans le terrain tertiaire. L'huile de pétrole de Hatten est très fluide, d'un brun assez foncé. son odeur est agréable et rappelle celle du pétrolène. Elle brûle sans laisser de résidu.

L'analyse a été terminée par un courant de gaz oxygène.

0,246 acide carbon.... 0,789 Eau 0,280

0,145 azote ^{c. cub.},5; tempér. 19°; barom. 0^m,757.

Pour 100 on a :

Carbone.....	88,70
Hydrogène.....	12,60
Azote.....	0,40
	<hr/>
	101,70

Asphalte solide de Coxitambo, près Cuenca au Pérou.

J'ai analysé ce bitume en terminant par un courant d'oxygène longtemps continué; l'asphalte était placé sur une lame de platine, dans l'intérieur du tube à combustion, on a pu ainsi déterminer rigoureusement le poids des cendres du bitume analysé :

I. Matière 0,1815

Cendres 0,0020

Asphalte 0,1795

Acide carbon.... 0,575 Eau 0,158

II. Matière 0,2005

Cendres 0,0022

Asphalte 0,1983

Acide carbon.... 0,636 Eau 0,174

	I.	II.
Carbone.....	88,63	88,70
Hydrogène.....	9,69	9,68
Oxygène et azote .	1,68	1,62
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

J'ai analysé il y a quelques années l'asphalte de Coxitambo, par la méthode alors généralement suivie; par cette méthode je n'ai jamais pu obtenir plus de 76 pour cent de carbone.



OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1840.

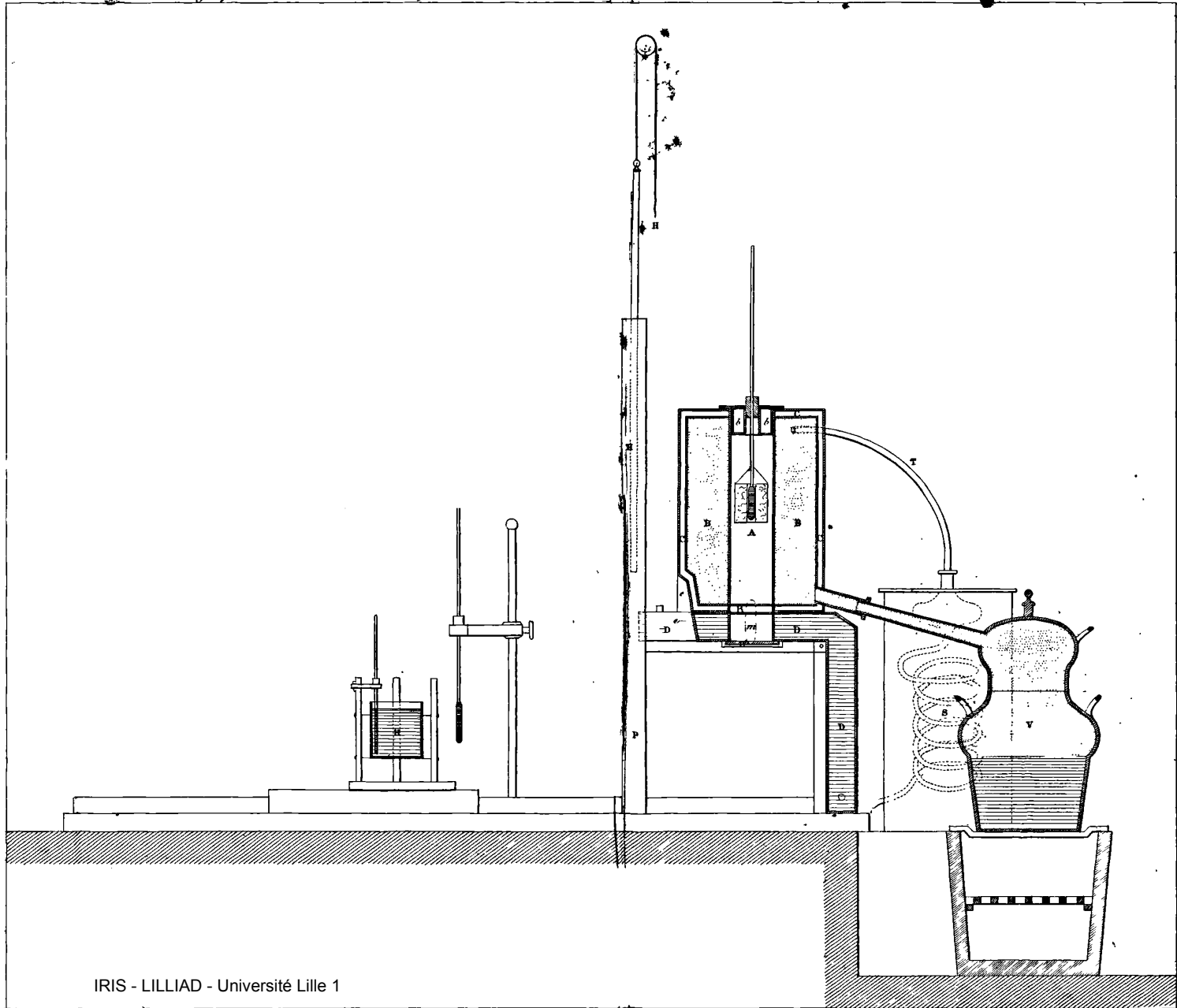
9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à midi.
Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. exter.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
751,48	+1,0	75,0	748,83	+12,8	75,4	748,58	+5,0	75,0	748,58	+5,0	75,0	+13,6	+3,4	Beau.	S.
749,28	+10,6	72,9	749,00	+14,2	74,8	751,03	+10,0	75,1	751,03	+10,0	75,1	+16,2	+1,0	Beau.	S.
753,21	+10,1	72,7	752,00	+14,5	75,2	752,63	+7,4	74,4	752,63	+7,4	74,4	+15,5	+5,1	Beau.	N. E.
751,36	+6,2	75,0	749,98	+12,0	75,9	753,00	+5,4	75,4	753,00	+5,4	75,4	+12,7	+2,0	Beau.	N. N. E.
755,93	+5,6	75,5	755,97	+11,4	75,4	756,08	+7,2	75,9	756,08	+7,2	75,9	+11,9	+0,0	Beau.	N. N. E.
754,78	+9,8	75,3	752,18	+9,6	75,6	749,71	+8,0	74,9	749,71	+8,0	74,9	+13,7	+3,2	Couvert.	O.
741,39	+5,8	74,4	744,44	+8,8	74,7	747,08	+4,6	74,7	747,08	+4,6	74,7	+8,1	+4,9	Couvert.	N. N. O.
750,33	+5,0	75,1	752,00	+8,0	75,2	754,98	+5,4	75,4	754,98	+5,4	75,4	+8,7	+2,5	Couvert.	N. N. O.
758,51	+5,6	75,8	758,52	+11,6	75,6	761,50	+6,0	76,1	761,50	+6,0	76,1	+11,7	+3,0	Couvert.	N. N. O. fort.
763,70	+7,1	76,3	761,90	+12,5	76,1	763,16	+7,9	76,3	763,16	+7,9	76,3	+12,9	+3,6	Très nuageux.	N. fort.
762,72	+7,4	76,1	760,74	+12,8	76,0	759,63	+10,8	75,9	759,63	+10,8	75,9	+12,9	+2,6	Beau.	N. N. E.
757,85	+9,8	75,6	755,79	+17,3	75,5	754,17	+13,5	75,4	754,17	+13,5	75,4	+13,8	+4,0	Beau.	N. N. E.
751,56	+12,7	75,0	749,40	+17,0	74,9	749,97	+12,7	74,9	749,97	+12,7	74,9	+18,4	+6,3	Beau.	E. N. E.
751,53	+13,0	75,1	751,80	+18,4	75,1	753,41	+12,9	75,3	753,41	+12,9	75,3	+21,0	+4,4	Couvert.	O.
755,65	+13,8	75,5	754,58	+18,8	75,4	755,75	+12,4	75,5	755,75	+12,4	75,5	+21,1	+5,1	Quelques nuages.	S. S. E.
750,08	+15,0	75,5	754,73	+20,2	75,4	755,36	+15,3	75,5	755,36	+15,3	75,5	+20,9	+5,7	Beau.	N. E. E.
756,96	+13,1	75,6	754,64	+18,3	75,4	754,57	+15,2	75,4	754,57	+15,2	75,4	+21,0	+7,7	Beau.	N. N. E.
754,12	+15,0	75,3	752,64	+20,0	75,2	752,54	+15,5	75,2	752,54	+15,5	75,2	+22,0	+6,7	Beau.	N. N. E.
751,10	+16,1	75,1	750,08	+20,3	75,0	751,29	+14,5	75,1	751,29	+14,5	75,1	+21,9	+9,0	Vapeurs.	E. N. E.
753,02	+13,8	75,2	752,66	+17,7	75,2	755,17	+13,2	75,5	755,17	+13,2	75,5	+19,0	+8,5	Beau.	N. E.
758,85	+12,6	75,8	759,23	+16,0	75,9	761,06	+11,6	76,1	761,06	+11,6	76,1	+18,0	+6,0	Beau.	N. O.
764,05	+12,1	76,3	763,53	+16,1	76,3	764,95	+13,5	76,4	764,95	+13,5	76,4	+18,7	+6,9	Eclaircies.	O.
765,54	+16,5	76,1	763,62	+20,3	76,3	763,55	+17,0	76,3	763,55	+17,0	76,3	+21,9	+11,0	Nuages et vapeurs.	O.
762,63	+18,4	76,1	760,15	+22,4	76,0	759,88	+19,1	75,9	759,88	+19,1	75,9	+23,8	+9,3	Beau.	E.
759,84	+19,2	75,8	758,05	+24,7	75,8	759,21	+19,2	75,9	759,21	+19,2	75,9	+26,1	+9,3	Beau.	E. N. E.
761,87	+18,8	76,1	760,62	+25,5	76,0	761,41	+18,8	76,1	761,41	+18,8	76,1	+26,9	+12,0	Beau.	E. N. E.
762,21	+21,2	76,1	760,47	+26,2	76,0	760,44	+12,2	76,0	760,44	+12,2	76,0	+27,7	+12,0	Beau.	E. N. E.
761,66	+20,5	76,0	760,25	+27,0	76,0	761,12	+21,7	76,1	761,12	+21,7	76,1	+29,6	+14,3	Beau.	N. E.
762,22	+2,2	76,1	761,66	+26,0	76,1	760,79	+21,1	76,0	760,79	+21,1	76,0	+27,5	+12,2	Beau.	N. N. O.
762,00	+21,0	76,1	760,36	+23,2	76,0	760,88	+18,5	76,0	760,88	+18,5	76,0	+26,5	+12,3	Beau.	N. E.
753,30	+5,5	75,3	752,42	+11,5	75,2	753,81	+6,7	75,3	753,81	+6,7	75,3	+12,5	+2,9	Moy. du 1 ^{er} au 10.	Pluie en centim.
753,12	+13,0	75,4	753,71	+18,2	75,3	754,18	+13,6	75,4	754,18	+13,6	75,4	+19,5	+6,0	Moy. du 11 au 20.	Cour. 6,80
762,09	+19,1	76,1	760,75	+23,1	76,0	761,33	+18,9	76,1	761,33	+18,9	76,1	+24,8	+10,5	Moy. du 21 au 30.	Terr. 5,00
750,81	+13,2	75,0	755,63	+17,0	75,5	756,40	+12,0	75,6	756,40	+12,0	75,6	+18,3	+6,5	Moyennes du mois. + 12,7

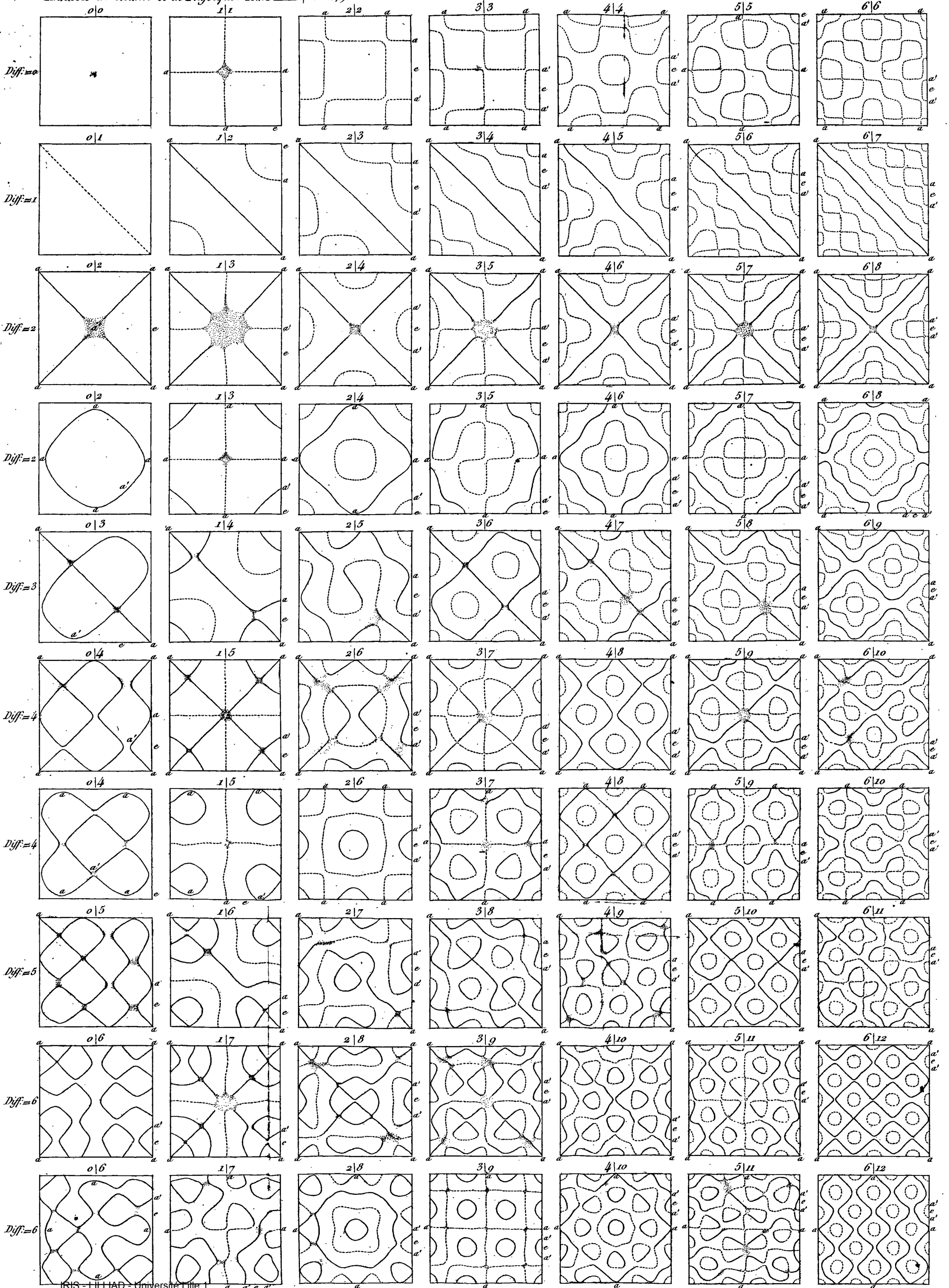
TABLE DES MATIÈRES

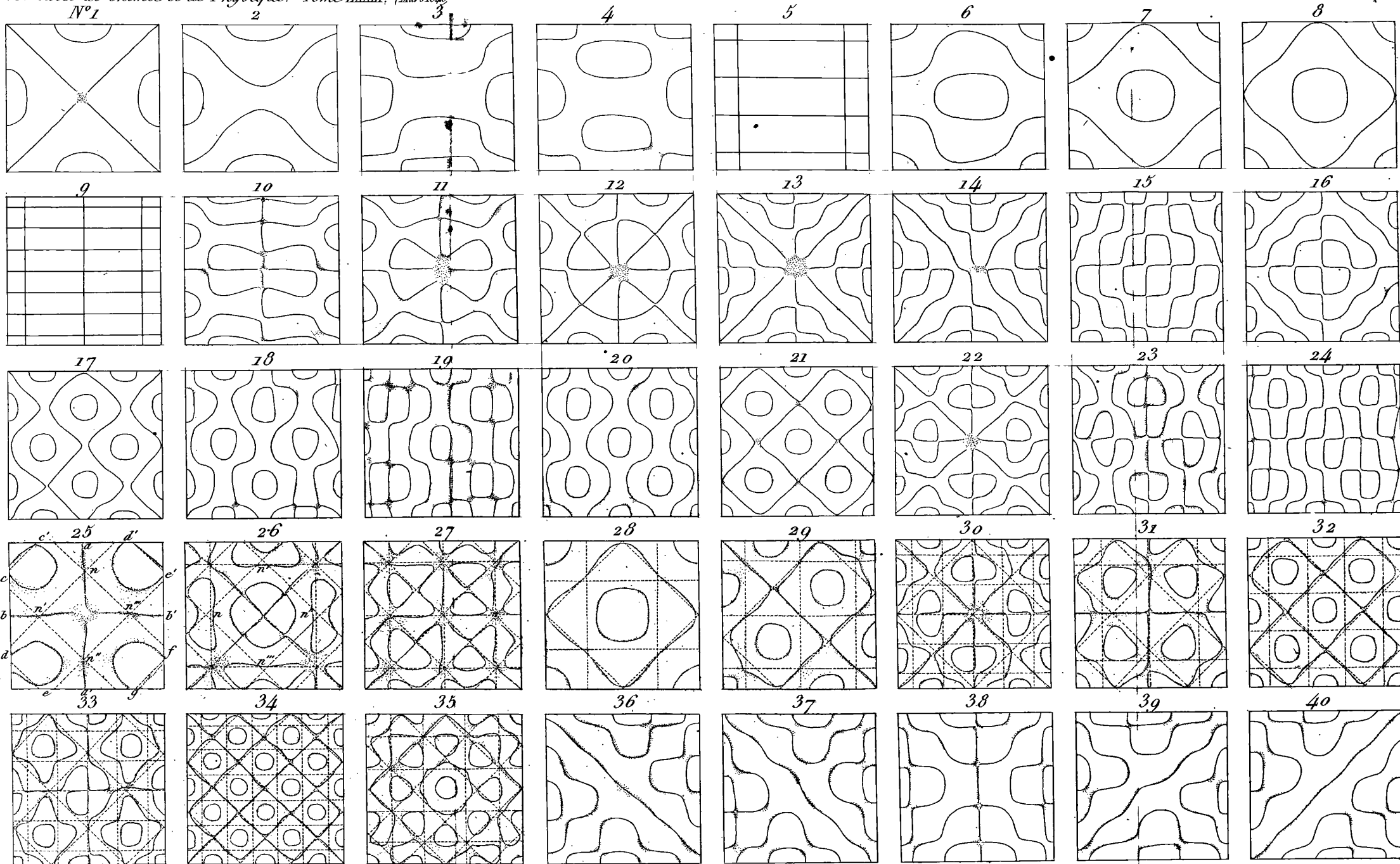
contenues dans ce volume.

	Pages
Recherches sur la Chaleur spécifique des Corps simples et composés; par M. VICTOR REGNAULT.....	5
Premier Mémoire sur les Types chimiques; par M. J. DUMAS.	73
— Note de M. LIEBIG.....	100
Sur la composition du Saccharate de Plomb; par M. EU- GÈNE PÉLIGOT.....	103
Observations météorologiques du mois de Janvier 1840..	112
Second Mémoire sur les Types chimiques; par MM. J. DU- MAS et J.-S. STAS.....	113
Mémoire sur la Fécule; par M. V.-A. JACQUELAIN.....	167
Recherches sur l'Acide ulmique; par M. EUGÈNE PÉLIGOT	208
Sur la composition de l'Iodure d'azote; par M. R.-F. MAR- CHAND.....	222
Observations météorologiques du mois de Fevrier 1840..	224
Extrait d'un Mémoire sur les modes de division des plaques vibrantes; par M. FÉLIX SAVART.....	225
De la préexistence de la matière colorante dans la Racine de Garance; par M. ROBIQUET.....	274
Sur la composition de l'Acide phosphorique cristallisé; par M. EUGÈNE PÉLIGOT.....	286
Troisième Mémoire sur le maximum de densité des Li- quides; par M. C. DESPRETZ.....	296
Nouvelle Méthode d'analyse des Eaux sulfureuses, l'Iode réactif de l'Acide sulfhydrique; Sulfhydromètre; par M. ALPHONSE DU PASQUIER.....	310

Sur les Étoiles filantes périodiques des mois d' <i>août</i> et de <i>novembre</i> ; par M. ERMAN.....	315
Sur le Sel gemme décrépitant de Wieliczka; par H. ROSE..	334
Observations météorologiques du mois de Mars 1840.....	336
Mémoire sur les modifications que la réflexion spéculaire à la surface des corps métalliques imprime à un rayon de lu- mière polarisée; par H. DE SENARMONT.....	337
Action de l'Acide sulfureux sur l'Acide hypoazotique; cris- taux des chambres de plomb; théorie de la fabrication de l'Acide sulfurique; par M. DE LA PROVOSTAYE.....	362
Sur les rapports qui existent entre la forme cristalline et la composition chimique; par M. MITSCHERLICH.....	384
Notice sur un procédé électro-chimique, ayant pour objet de dorer l'argent et le laiton; par M. DE LA RIVE.....	398
— Addition à la Notice qui précède.....	411
Mémoire sur les variations du niveau de la mer dans le port d'Alger; par M. AIMÉ.....	416
Mémoire sur les combinaisons du Phosphore avec le Soufre; par M. A. DUPRÉ.....	435
Analyse de quelques substances bitumineuses; par M. BOUS- SINGAULT.....	442
Observations météorologiques du mois d'Avril 1840.....	446







10

15

20

25

30

35
40

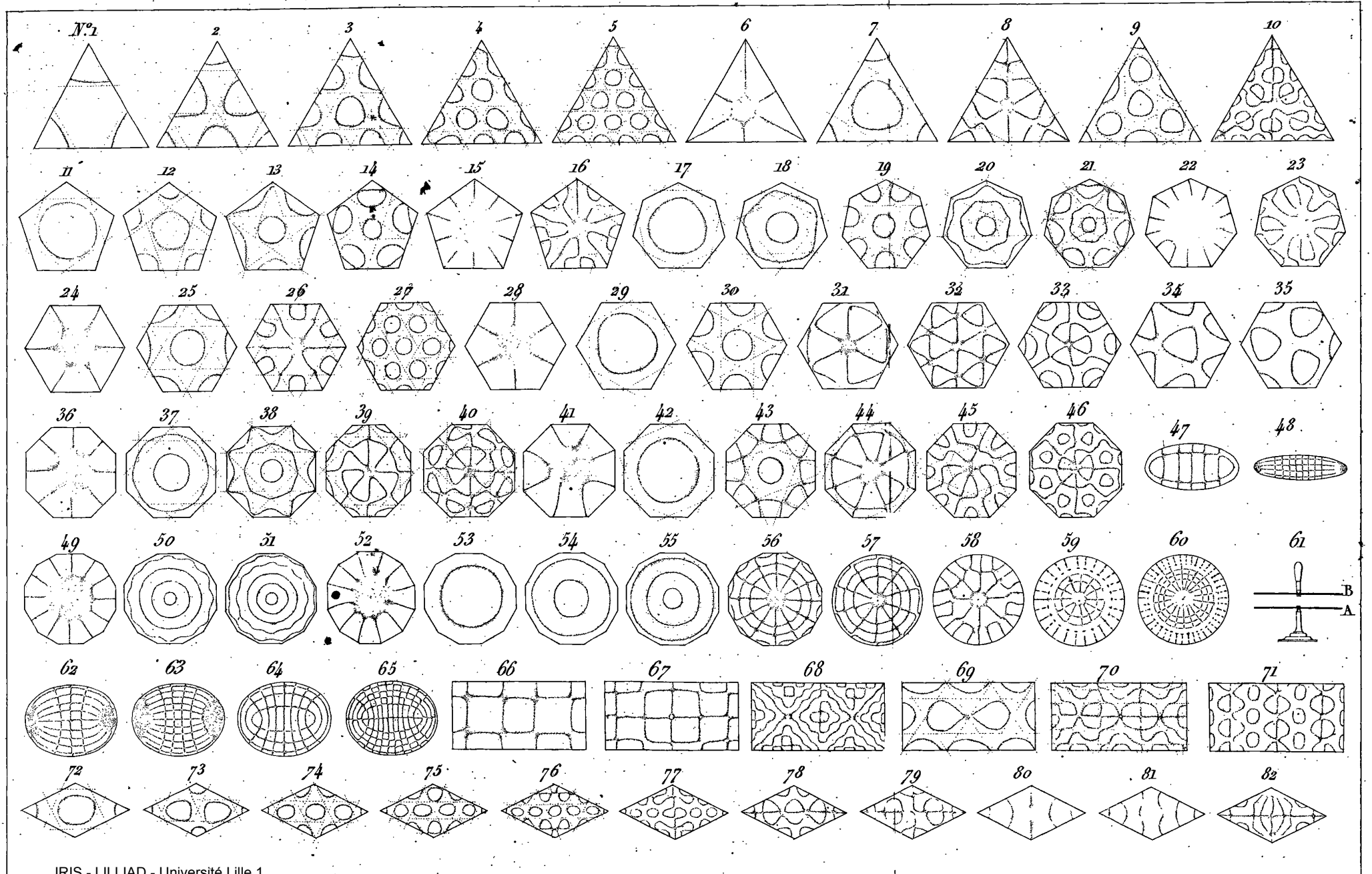


Fig. 1.

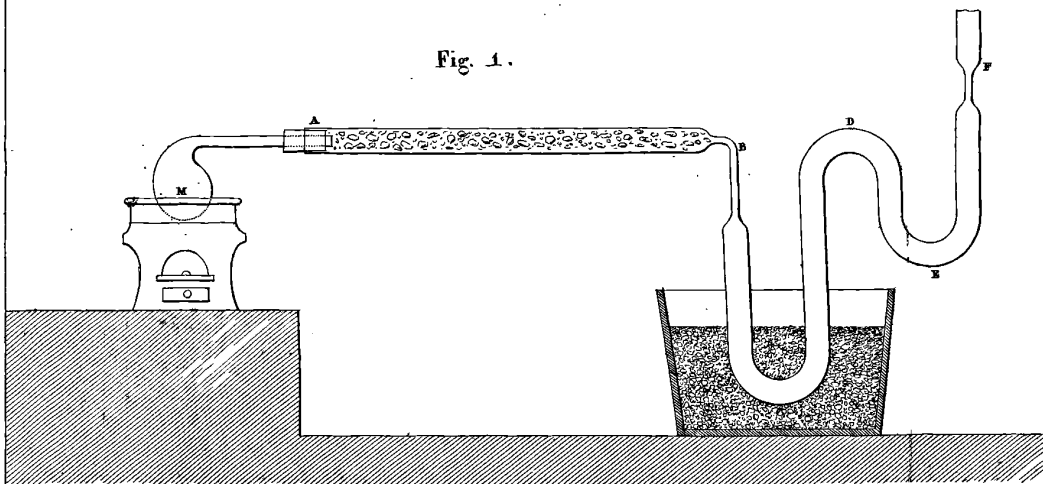


Fig. 2.

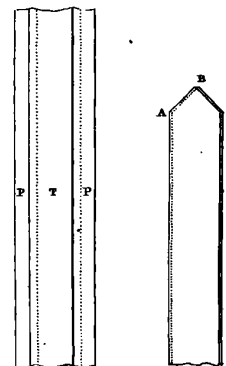


Fig. 3.

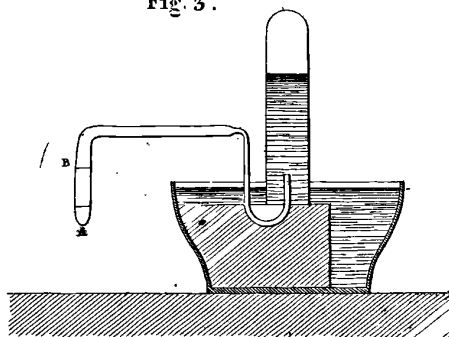


Fig. 4.

