



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

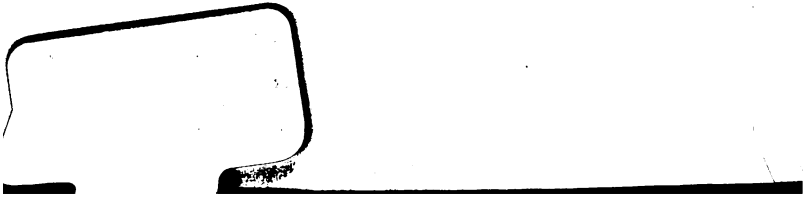
- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



3 3433 06272302 2



PAA

ANNALS



910

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

—•••—
TROISIÈME SÉRIE.

1854.
—•••—

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR
MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC
UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;
PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLII.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLAGE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

—
IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

—
1854.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

R

L

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DU RÔLE

ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE,

PAR M. VIARD,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Grenoble.

J'ai essayé, dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, page 129) de montrer par des mesures d'intensité l'influence de l'oxygène dans la production des courants. J'ai admis que les courants se formaient alors par la combinaison de l'oxygène de la lame négative avec l'un des éléments de l'électrolyte, tandis que la lame positive se combinait avec l'autre élément. Mais, dès lors, pour qu'il ne restât aucun doute sur cette théorie, il fallait suivre par l'analyse et constater la formation de ces produits nouveaux. C'est là l'objet de ce Mémoire, dans lequel rentrent, par conséquent, toutes les actions qu'un ou plusieurs métaux éprouvent au contact des électrolytes lorsque l'oxygène gazeux intervient.

Un grand nombre d'observations, en général isolées, devaient nécessairement avoir été faites sur les différentes parties d'un pareil sujet. Je me propose de rappeler plus tard, lorsque la discussion le demandera, et ces travaux et

leurs auteurs. Mais il est des noms que je dois immédiatement citer, parce que les études qu'ils rappellent ont été faites en relation avec les courants observés. Je veux parler de ceux de MM. Becquerel et Grove : car c'est M. Becquerel qui, dans ses travaux sur l'électrochimie, a suivi le premier la décomposition de l'électrolyte dans les piles à deux métaux, et c'est M. Grove qui le premier a bien distingué le point précis où l'oxygène est absorbé.

Confirmer ces observations, les étendre à des piles assez différentes pour que la généralité du phénomène puisse se montrer, puis passer au cas où les deux métaux des piles ordinaires sont remplacés par un seul, en suivant comparativement l'action chimique, voilà plus nettement l'objet de ce Mémoire.

Dans ce second travail, comme dans mon premier, j'ai en général employé des solutions qui renfermaient 1 partie de sel ou d'acide pour 19 parties d'eau. J'ai aussi expérimenté sur les mêmes métaux.

Mais, au lieu d'étudier d'abord les piles formées par des lames de même nature, j'ai commencé par les piles à deux métaux différents. En suivant cette marche inverse, j'ai été plus à même de présenter les phénomènes sous certains points de vue nouveaux.

Des actions chimiques qui se produisent dans les piles formées par deux lames de nature différente en présence de l'oxygène.

D'abord, voulant généraliser l'expérience de M. Grove, répétée par M. Adie, j'ai cherché à montrer que l'influence de l'oxygène sur un courant est toujours accompagnée de son absorption du côté de la lame négative.

A cet effet, j'ai disposé des éléments de piles aussi semblables que possible dont les lames négatives, de 8 centimètres environ de longueur, relevées verticalement, furent couvertes de cloches pleines d'oxygène, et j'ai comparé

les absorptions dans les éléments à circuit fermé et à circuit ouvert.

Dans la plupart des cas, l'électrolyte de la cuvette était librement exposé à l'air, et je cherchais à concentrer l'absorption dans la cloche en protégeant, par un tube de verre avec de la gomme laque ou de la gutta-percha, les languettes qui terminaient les lames et les soutenaient. Mais quand, par la faiblesse du courant, l'expérience a dû se prolonger, j'ai trouvé un grand avantage à empêcher le contact de l'air, comme on le conçoit facilement et comme cela devait résulter des expériences de Grove sur la pile à gaz.

Alors je me suis servi de cloches rodées dans la tubulure de petits réservoirs en verre à parois épaisses. Dans un appareil monté, la lame positive occupait le pourtour du réservoir, tandis que la lame négative, placée verticalement dans la cloche, restait appuyée sur le fond du vase. Les deux lames indépendantes dans certains éléments étaient liées à l'avance dans d'autres. Un petit trou, bouché à l'émeri, placé sur les bords de la cuvette, permettait de ne pas forcer la pression à la fermeture de cet appareil, dont les seuls inconvénients étaient peut-être d'être assez difficile à monter et d'exiger l'emploi d'une quantité un peu grande du liquide électrolytique.

Le tableau suivant, en indiquant les résultats des expériences faites sur les piles à zinc, donnera une idée de la manière dont se présentaient en général les phénomènes.

NATURE DES LAMES.	ÉLECTROLYTES.	ÉLÉVATIONS dans les éléments fermés.	ÉLÉVATIONS dans les éléments ouverts.	DURÉES des expériences.
Zinc-platine.....	HO	18,0	3,0	20 jours.
	SO ⁴ K	33,5	0,5	16 heures.
	Ch Na	29,0	0,5	Id.
Zinc-argent.....	HO	18,0	4,0	25 jours.
	SO ⁴ K	30,0	0,5	16 heures.
	Ch Na	27,0	0,5	Id.
Zinc-cuivre.....	HO	17,0	9,5	20 jours.
		16,5	8,0	Id.
		16,7	9,5	Id.
		18,0	8,5	Id.
		17,5	7,7	Id.
	SO ⁴ K	27,0	0,7	16 heures.
		28,0	0,5	Id.
		27,5	0,7	Id.
		26,7	0,5	Id.
		28,2	0,7	Id.
	SO ⁴ Mg	27,0	0,7	Id.
		26,5	1,0
		24,7	1,2	16 heures.
		25,5	1,5	Id.
		27,0	1,2	Id.
26,0		1,2	Id.	
25,5		1,0	Id.	
24,5		1,5	Id.	
Ch Ba	21,0	3,0	4 jours.	
Zinc-fer.....	HO	14,0	12,0
	SO ⁴ K	16,0	8,0	16 heures.
	Ch Na	14,0	7,5	Id.

On peut remarquer qu'à mesure que la lame négative devient de moins en moins oxydable, l'absorption de l'oxygène dans les éléments à circuit fermé devient de plus en plus considérable.

La nature de tous les éléments de pile dans lesquels j'ai constaté nettement l'absorption de l'oxygène au pôle positif, a été consignée dans ce nouveau tableau :

LAMES.	ÉLECTROLYTES.	
{ Platine.	HO, SO ⁺ K	Ch Na
{ Argent.	HO, SO ⁺ K	Ch Na
{ Cuivre.	HO, SO ⁺ K, SO ⁺ Mg	Ch Na, Ch Ba
{ Fer.	HO, SO ⁺ K	Ch Na
{ Platine.	HO, SO ⁺ K	Ch Na
{ Argent.	SO ⁺ K	Ch Na
{ Cuivre.	SO ⁺ Na	Ch Na
{ Plat. platiné.	SO ⁺ K, SO ⁺ Na, SO ⁺ Mg, SO ⁺ Zn, SO ⁺ H, SO ⁺ Cu, Ch Na, Ch Ba, Ch H	
{ Platine.	SO ⁺ H	
{ Argent.	SO ⁺ H	
1. Plat. platiné.	SO ⁺ H	Ch Na, Ch Ba, Ch H

En général, quand on remplace comme lame négative le zinc par le fer, on trouve qu'il faut, à peu près, un temps double pour obtenir les mêmes absorptions d'oxygène.

Pour les éléments où le cuivre a été opposé au platine ordinaire, les expériences avec ChH, SO⁺ H, ChNa, ChBa ont duré de cinq à trente jours. Aussi ai-je, depuis, jugé à propos de recourir à l'emploi du platine platiné. Alors leur durée est descendue à quelques heures pour Ch H et SO⁺ H, et est toujours restée assez courte avec les chlorures. Avec les sulfates, il est, de plus, très-utile d'éviter le contact de l'air, en employant le second appareil que j'ai décrit, et même encore ai-je dû prolonger quelquefois l'expérience pendant plusieurs mois.

Dans les piles à argent la marche de l'absorption est très-lente, et j'ai toujours employé, comme lame négative, du platine platiné. Avec l'acide chlorhydrique, les expériences ne duraient que seize heures; avec l'acide sulfurique, elles étaient prolongées deux jours; avec le sel marin et le chlorure de barium, quinze jours au moins. Avec le sulfate de cuivre, en employant le second mode d'expérimentation, il semble que la fermeture du circuit détermine une absorption. Avec le sulfate de potasse je n'ai pu voir aucun effet;

mais si l'on mesure avec un galvanomètre sensible les courants alors produits, et si l'on détermine, d'après la loi de Faraday, la hauteur dont le liquide aurait dû s'élever dans la cloche de l'élément fermé, on trouve qu'elle est au-dessous de ce que l'observation peut faire reconnaître.

Remarquons bien que l'absorption de l'oxygène sur la lame négative n'empêche pas qu'il puisse y en avoir une autre sur la lame positive, et il suffit de recouvrir la lame positive d'une cloche pleine d'oxygène pour la constater. Mais ce qui distingue cette dernière de la première, c'est qu'elle reste sensiblement la même, et dans les éléments ouverts et dans les éléments fermés. En cela, je suis en désaccord avec M. Adie, qui prétend, au contraire, que la fermeture du circuit diminue l'absorption sur la lame positive.

M. Adie dit aussi qu'il a reconnu l'influence de l'oxygène sur la lame positive, en remarquant que sa présence sur la lame de zinc diminuait l'absorption de l'oxygène sur l'autre lame. Comme lui, je crois à cette influence, mais c'est surtout d'après mes expériences galvanométriques; car, loin d'observer une réduction des deux cinquièmes sur la quantité du gaz disparu, c'est par des moyennes seulement que je suis parvenu à constater une diminution qui m'a toujours paru très-faible.

En présence de cette opposition, j'ai fait sur les piles zinc-cuivre, avec du sulfate de potasse et du sel marin comme électrolytes, une quarantaine d'expériences relatives au premier fait, une vingtaine relativement au second, et je crois que les résultats indiqués par M. Adie ne sont que des irrégularités d'expériences isolées.

Quant à la relation qui peut exister entre l'absorption de l'oxygène sur la lame négative et l'absorption sur la lame positive, elle varie suivant la nature du circuit, puisque la première doit être proportionnelle à la conductibilité totale et l'autre en être indépendante. Aussi dans les piles

zinc-cuivre, en présence de sulfate de potasse et de sel marin, ai-je pu les faire dominer tour à tour; et si dans les expériences de Pepys, de MM. Biot et Cuvier, où une pile à colonne ordinaire avec solution saline était placée sous une cloche pleine d'oxygène, l'absorption gazeuse a pu paraître sensiblement nulle lorsque le circuit était ouvert et devenir énorme par sa fermeture, c'est évidemment à cause de la grande conductibilité du circuit. Avec un élément à eau à grande résistance, j'ai vu l'ouverture et la fermeture du circuit perdre toute influence; c'est qu'alors l'absorption due au courant disparaît dans l'absorption par la lame positive.

Certes, dans l'examen des décompositions de l'électrolyte et des combinaisons que forment ses éléments séparés avec la lame positive et l'oxygène, il eût été avantageux de n'opérer, comme dans les expériences précédentes, qu'en présence de l'oxygène pur. Cependant, dans cette nouvelle partie de mes recherches, pour la commodité de l'expérimentation, je me suis, en général, laissé aller à ne faire fonctionner les piles que dans l'air. L'expérience prouve bien que, dans certains cas, l'azote peut intervenir et former de l'ammoniaque; mais les traces de cette action électrochimique disparaissent à cause de leur faiblesse dans l'action de l'oxygène, et, d'un autre côté, l'acide carbonique ne semble agir qu'en remplaçant par des carbonates les oxydes qui tendent à se former.

Les expériences les plus nettes que j'aie faites sont celles qui sont relatives au zinc amalgamé et au fer opposés au platine en présence de $\text{SO}^4 \text{K}$, Ch Na , $\text{SO}^4 \text{Mg}$, Ch Ba .

Tantôt elles se faisaient au moyen d'un vase partagé en deux parties par une plaque de terre poreuse, tantôt au moyen d'un vase renfermant le pot poreux d'un élément de Bunsen. On plaçait la lame négative dans un des compartiments et la lame positive dans l'autre. La tige de la lame négative était recouverte de gomme laque dans la portion qui

se trouvait à la surface de séparation de l'électrolyte et de l'air, tandis que la lame négative présentait en ce point une large surface métallique.

L'inconvénient de cette disposition est dans la filtration des liquides séparés, et surtout dans le transport, qui cependant avec les solutions salines est bien loin d'approcher celui auquel l'eau pure donnerait lieu : mais il n'y a aucun moyen de l'éviter.

Dans les éléments restés ouverts, la seule modification observable se trouve dans quelques traces d'un dépôt d'oxyde de zinc que présente le compartiment positif.

Dans les éléments fermés, au contraire, on reconnaît, dans le compartiment positif, une grande quantité de sulfate ou de chlorure de zinc dissous qui se surajoute à un peu d'oxyde ou de sous-sel, tandis que dans l'autre compartiment on trouve de la potasse, de la soude, de la magnésie ou de la baryte libre ou carbonatée, et quelquefois quelques traces d'oxyde de zinc, que j'attribue au passage du sel de zinc. J'ai toujours poussé l'opération de manière à dissoudre au moins 1 gramme de zinc, et souvent plus du double et du triple.

Lorsque après l'expérience on mêle à froid les matières renfermées dans les deux compartiments, il y a réaction, mais jamais d'une manière assez complète pour précipiter tout le zinc dissous, surtout avec le chlorure de barium.

Voulant enfin, dans une dernière expérience, me rendre indépendant de l'azote et de l'acide carbonique, j'ai disposé deux éléments à sulfate de soude sur une platine séparée de la machine pneumatique, et sous une très-grande cloche que je remplis d'oxygène. L'action a été à peu près nulle dans l'élément ouvert, mais dans l'élément fermé la dissolution du zinc, alors simplement accompagnée d'une formation de soude caustique, a montré ainsi le phénomène électrochimique dans sa plus grande simplicité.

Les résultats des piles à zinc se retrouvent à peu près dans

les piles à fer. Dans les éléments ouverts, le vase positif présente de l'oxyde noir, de l'oxyde rouge, de l'alcali libre ou carbonaté, et un sel de fer dissous. Dans les éléments fermés, une grande quantité de fer en solution s'y ajoute du côté du fer, tandis que la base de l'électrolyte se montre à peu près seule du côté du platine. Quand on mêle les solutions, il y a formation d'un précipité vert, qui est bien loin cependant de comprendre la totalité du fer.

En voyant les réactions qui ont lieu entre les liquides des deux compartiments d'un élément fermé à zinc ou à fer, on conçoit très-bien ce qui doit arriver lorsque les deux lames d'un élément ne sont pas séparées. Ce sont les produits que nous venons de montrer; seulement, la précipitation est moins incomplète.

Cependant il est encore quelquefois possible d'obtenir une portion des produits séparés. C'est ainsi qu'avec des solutions concentrées M. Becquerel a obtenu de beaux cristaux de carbonate de soude (*Comptes rendus*, 1846) et plusieurs oxydes terreux cristallisés (*Comptes rendus*, 1852). Quant aux incrustations de carbonate de chaux et de magnésie que l'on a trouvées sur les doublures en cuivre de vaisseaux protégés suivant la méthode de Davy, et qui proviennent soit directement de l'action électrochimique, soit indirectement de l'action de carbonates alcalins formés électrochimiquement sur l'eau de mer, elles persistent particulièrement par leur insolubilité. Les incrustations de carbonate de chaux que M. Dumas a observées aux soudures d'une conduite en plomb, devaient avoir été formées et persister par les mêmes causes.

Au cuivre, je n'ai opposé que des lames de platine platiné. Avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus, en même temps que le cuivre se dissout, on voit noircir la plaque.

Avec le sel marin, une expérience tentée en séparant l'électrolyte par un vase poreux de Bunsen, ne m'a pas bien

réussi ; car j'ai trouvé dans les deux éléments du vert de Brunswick et de la soude du côté du cuivre , et de la soude du côté du platine. J'en ai conclu que l'attaque directe du cuivre par le liquide aéré était trop rapide , et que la filtration de la soude masquait l'effet du courant. J'ai donc cherché à éviter, autant que possible, les effets de l'oxygénation de la portion de l'électrolyte en contact avec la lame positive, en employant un appareil assez semblable à celui que je décrivais à la page 7 , mais plus grand. Le vase inférieur est conservé, et une lame de cuivre qui en occupe le fond fournit une languette qui sort par la petite tubulure latérale à travers un bouchon de caoutchouc. La cloche est remplacée par un tube ouvert à sa partie supérieure, et fermé à sa partie inférieure par une plaque de terre poreuse, couverte elle-même d'une petite couche de sable siliceux. C'est dans ce tube que se trouve la lame de platine platiné. Alors on voit facilement l'influence de la fermeture du circuit sur la formation de la soude.

Une expérience analogue a montré la décomposition du chlorure de barium.

L'action du sulfate de potasse , du sulfate de soude étant beaucoup moindre que celle des chlorures , j'ai simplement placé les deux lames dans l'électrolyte, en recouvrant une partie du platine de papier rouge de tournesol. Au bout de quelques jours, il s'est trouvé bleui dans l'élément fermé.

Une lame d'argent, unie à du platine platiné, est rapidement attaquée par l'acide chlorhydrique : l'argent noircit. Il en est de même dans le sel marin et le chlorure de barium, et en même temps que l'argent se dissout la liqueur devient alcaline. J'ai même, dans des solutions très-concentrées de sel marin, obtenu à la fois des cristaux de chlorure double d'argent et de sodium, et du carbonate de soude. Dans l'acide sulfurique, l'argent se dissout assez rapidement. Je n'ai pu constater l'attaque de l'argent par

le sulfate de soude, mais j'ai réussi avec le sulfate de cuivre bien pur. Au bout de deux mois on trouve, dans l'élément fermé, par l'acide chlorhydrique et par la coupellation, des indices d'argent dissous que ne présente pas l'élément ouvert. Un moyen plus simple de reconnaître l'action consiste à plonger de 2 à 3 millimètres dans le sulfate un petit fil de cuivre isolé : l'argent s'y accumule à mesure qu'il se dissout dans la liqueur, et quoique le fil de cuivre acquière aussi une teinte blanchâtre dans l'élément ouvert, l'effet de la fermeture est très-net. Ce procédé peut s'employer avec le sel marin, le chlorure de barium, et il donne des résultats extrêmement rapides.

Les expériences que je viens de citer achèvent de nous faire connaître les actions chimiques dont nous avons commencé l'étude en observant l'absorption de l'oxygène ; car, après nous avoir montré qu'à l'absorption de l'oxygène sur la lame négative correspond la solution du métal positif, elles nous font voir ce que deviennent l'oxygène et le métal, et comment ils se combinent avec les éléments de l'électrolyte qu'ils séparent.

Mais quand je parle de la décomposition de l'électrolyte, il faut bien comprendre que j'entends parler de la décomposition simultanée de l'acide ou du sel et de l'eau. On peut se rappeler qu'à une certaine époque on admettait que le passage du courant dans une solution saline ou acide produisait directement seulement la décomposition de l'eau ; que, plus tard, on a admis seulement, au contraire, la décomposition de l'acide ou du sel. Or il me semble que l'on s'est jeté d'un extrême dans l'autre. Quand on voit des acides monohydratés, des sels aussi peu conducteurs que l'eau former avec elle des composés bons conducteurs, on ne peut évidemment tirer du fait de la conductibilité aucune bonne raison qui puisse faire admettre que la décomposition porte plutôt sur l'acide ou le sel que sur l'eau. La solution d'une pareille question ne peut se trouver que dans l'observation

des produits qui résultent du passage du courant. Or, si une multitude de faits prouvent la décomposition de l'acide et du sel, ils permettent fort bien de supposer en même temps une décomposition d'eau très-faible peut-être, il est vrai, dans certains cas. Et ce qui tend à me faire admettre cette simultanéité, c'est que souvent dans les piles que nous avons étudiées, où l'électrolyte acide ou alcalin ne semblerait devoir donner naissance qu'à des sels métalliques, on voit la formation du sel s'accompagner de celle de l'oxyde. Je citerai comme exemple le cuivre et le platine dans l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou le sel marin. Évidemment il faut admettre là la décomposition simultanée de l'acide ou du sel, et le phénomène étant une fois prouvé, il est presque impossible de ne pas admettre qu'il se reproduit à quelque degré dans tous les autres.

Des actions chimiques qui se produisent entre deux parties d'un même métal plongées dans un même électrolyte en présence de quantités différentes d'oxygène.

J'ai dit ailleurs comment, après avoir constaté, au moyen du galvanomètre, la production d'un courant entre deux lames métalliques de même nature, plongées dans un même liquide et différemment oxygénées, on arrivait à soupçonner qu'une grande partie de l'oxydation des métaux était due à des courants analogues produits à leur surface par une répartition inégale de l'oxygène.

Je n'insisterai pas sur le fait bien connu de l'influence et de l'absorption de l'oxygène libre dans l'action d'un grand nombre de liquides aérés; mais ce que je veux faire voir, c'est que, dans ce cas, les produits de l'attaque sont précisément ceux que l'on devrait obtenir dans le cas de l'existence de pareils courants.

Scheele avait depuis longtemps montré que le fer en présence du sel marin donnait lieu à des composés rougeâtres et à du carbonate de soude. M. Becquerel, rappe-

lant ce fait, l'a étendu aux sulfates de soude et de potasse. (*Comptes rendus*, 1846; *Traité de l'électricité*, BECQUEREL, tome V, 1^{re} partie, page 88.)

Quand les solutions, au lieu d'être concentrées comme dans les expériences précédentes, sont étendues, et que les lames sont entièrement plongées, les produits sont très-différents, parce que les oxydes et carbonates formés réagissent sur les sels de fer beaucoup plus facilement. Alors il se forme sur le fer une matière verdâtre qui coule, et, au bout de quelque temps, il se dépose du peroxyde de fer. Quand on filtre la liqueur, elle se trouve alcaline et renferme du fer.

Avec le chlorure de barium, le sulfate de magnésie ou de chaux, il y a encore des décompositions semblables. En humectant des lames de tôle avec des solutions concentrées, et en les laissant dans un lieu humide, la couleur des oxydes et des sous-sels de fer formés tranche avec celle du carbonate de la base de l'électrolyte. Tous ces phénomènes se retrouvent à la fois dans la formation si connue d'oxydes, de sous-sulfates, de sous-chlorures de fer, de carbonates de soude, de chaux et de magnésie dans l'action de l'eau de mer sur le fer. Et la présence du fer dans l'eau de mer, qu'on constate MM. Malagutti et Durocher, peut dépendre de la même cause.

En soumettant des feuilles de zinc à l'action simultanée des électrolytes et de l'air, j'ai retrouvé encore des résultats analogues aux précédents. Seulement la couleur des composés de zinc permet difficilement de les distinguer de la base de l'électrolyte. Mais, en s'aidant de la loupe, en sondant, pour ainsi dire, la plaque avec du papier de tournesol, en fractionnant les produits par un lavage rapide et incomplet, on ne peut avoir de doute sur la décomposition des sulfates de potasse, de soude, des chlorures de potassium, de sodium et de barium.

Dans les solutions très-étendues, il semble tout d'abord

qu'il n'y ait que de l'oxyde et du carbonate de zinc formé. Cependant, en filtrant, on trouve en général un peu de zinc en solution et une trace d'alcalinité qui restent encore pour indiquer la décomposition de l'électrolyte.

On sait que le cuivre est très-rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, et qu'il y a production d'oxyde, de chlorure et de sous-chlorure. Avec les chlorures de sodium et de barium, la production d'oxyde et d'oxychlorure est accompagnée de la séparation de la base. Dans l'attaque par l'acide sulfurique, il y a formation d'oxyde et de sulfate (John Davy, Gay-Lussac). Avec les sulfates alcalins, la faiblesse de l'action ne m'a pas permis de saisir les produits formés; les lames se ternissent.

L'action du sel marin sur l'argent est un fait très-connu. Prout et Humboldt ont constaté de grandes épaisseurs de chlorure d'argent sur des pièces restées pendant longtemps dans l'eau de mer. Wetzlar, en abandonnant une lame d'argent dans une solution de sel marin, a vu la liqueur acquérir une saveur métallique et devenir alcaline. En répétant l'expérience, et en laissant la cristallisation s'opérer, j'ai souvent trouvé des chlorures d'argent dans les cristaux, car les cubes traités par l'eau laissent toujours quelques points blancs qui disparaissent par l'ammoniaque. Le chlorure de barium attaque l'argent. L'action des sulfates est en général trop faible pour pouvoir être constatée directement. Cependant, en laissant dans du sulfate de cuivre neutre ou basique de l'argent pulvérulent obtenu par l'azotate d'argent et le sulfate de protoxyde de fer, et en plongeant dans la solution la pointe d'un fil de cuivre très-fin, on peut voir à la longue le fil de cuivre blanchir. Ce mode d'expérimentation est très-délicat, et, avec les chlorures de sodium et de barium, l'argent se montre au bout de très-peu de temps.

Partant de l'opinion que, dans un très-beau *Mémoire des Archives de l'électricité*, M. de la Rive a émise sur l'oxy-

dation du platine, j'ai fait quelques expériences sur l'attaque de ce métal. Quelques grammes de mousse de platine bien lavés et calcinés au rouge ont été mis en présence d'acide chlorhydrique concentré et d'acide chlorhydrique étendu. Au bout de quinze jours, j'ai filtré et essayé la solution par du protochlorure d'étain, suivant le procédé qu'a indiqué M. Gueymard, dans ses beaux travaux sur la présence du platine dans les Alpes. Une coloration jaune a dénoté quelques traces de platine. Mais, en concentrant les liqueurs filtrées dans des capsules de porcelaine, elles ont pris elles-mêmes une teinte jaunâtre, et l'addition du protochlorure d'étain y a développé de magnifiques colorations rougeâtres.

Dans une autre série d'expériences, le platine a été précipité sur le fer, et les raclures du fer ont été mêlées avec du plomb argentifère. Le bouton obtenu à la coupellation a encore donné du platine.

Une capsule de platine de 5 centimètres de diamètre avec de l'acide étendu ou concentré n'a pas donné, au bout de quinze jours, des signes certains d'attaque. Mais l'expérience ayant successivement été continuée pendant cinq mois, la liqueur a fourni à chaque fois, avec le protochlorure d'étain, une coloration qui a indiqué une trace de platine.

Je n'ai pas réussi à constater l'attaque du platine par l'acide sulfurique et les chlorures.

J'ai indiqué, plus haut, le but que je me proposais en présentant le résultat de l'attaque des métaux par les électrolytes aérés; et vraiment on ne peut s'empêcher d'être frappé de l'identité qui semble exister entre les produits observés et ceux que l'on aurait obtenus si l'on avait relié le métal avec une lame moins oxydable. De sorte qu'en se rappelant tout d'abord les courants qui se produisent entre deux lames de même nature différemment oxygénées, on

est tout naturellement conduit à admettre que l'oxydation d'une lame métallique se fait au moins en partie par une série de courants superficiels.

Au premier abord il semblerait tout naturel d'aller chercher plus loin des preuves nouvelles en isolant les produits qui se forment sur les parties aérées et les parties non aérées. Et en lisant le premier Mémoire de M. Adie, on trouve l'indication d'une expérience qui, si elle était vraie, montrerait sans réplique le rôle de l'oxygène dans l'attaque des métaux par les électrolytes. Elle consiste à opposer deux lames de zinc en recouvrant l'une d'elles d'une cloche pleine d'oxygène, et, suivant M. Adie, la fermeture du circuit augmente de beaucoup l'absorption.

Malheureusement, à une époque où j'avais simplement en vue de généraliser ce résultat, après être parvenu, à la suite de longues tentatives, à régulariser le courant de piles formées par des lames de cuivre dans l'acide sulfurique, j'ai fait de nombreuses expériences en employant d'abord des lames égales, puis en diminuant l'une ou l'autre des lames, en réduisant même la lame négative à un simple fil, et, en somme, je n'ai pu apercevoir l'influence de la fermeture sur l'absorption.

Je n'ai pu même reproduire le résultat de M. Adie.

En réfléchissant à ces succès, il m'a finalement semblé que je m'obstinais à l'observation d'une absorption que ne permettaient pas d'observer les circonstances de l'expérience. Car on conçoit que, simultanément avec le courant des deux lames, il doit se produire un courant entre la partie de la lame exposée à l'oxygène et celle qui reste plongée dans le liquide, et que, la conductibilité du premier circuit surpassant beaucoup celle du second, l'absorption de l'oxygène due au premier doit disparaître au milieu de celle qui est due au second.

Au reste, j'ai mis le fait hors de doute en calculant la partie de l'absorption qui revient à chaque courant; car,

après avoir monté une pile à zinc, une pile à cuivre, j'ai mesuré l'intensité des courants produits entre les lames, déterminé, d'après la loi de Faraday, les absorptions d'oxygène qui doivent correspondre aux courants, et, en comparant les volumes calculés aux quantités totales d'oxygène absorbé, j'ai trouvé qu'elles étaient trop faibles pour être reconnues.

Voilà donc un mode de vérification qui nous échappe. Mais rappelons-nous bien que l'impossibilité de constater expérimentalement l'absorption de l'oxygène qui doit correspondre au courant des deux lames, quelque regrettable qu'elle puisse être, n'est en aucune manière opposée à l'existence du fait.

Il est heureux, pour la théorie, que M. Becquerel ait finalement découvert un fait qui nous montre, pour ainsi dire en place, les produits de la décomposition de l'électrolyte. Des cylindres de fer étant à moitié plongés dans une solution de sulfate de soude ou de chlorure de sodium, M. Becquerel remarque qu'il se forme à la surface de séparation du liquide et de l'air un dépôt considérable de carbonate de soude cristallisé. Il montre donc que dans l'action d'un électrolyte aéré sur un métal, le métal de l'électrolyte va se combiner avec l'oxygène libre, tandis que la lame métallique se dissout.

L'analyse chimique confirme donc l'existence des décompositions qui semblaient devoir être la conséquence des courants observés entre deux lames de métal différemment oxygénées, et tend donc à montrer que l'attaque des métaux par des électrolytes oxygénés se fait par des courants superficiels.

Certes, en voyant les résultats de l'attaque d'un métal aussi peu directement oxydable que l'argent, et d'ailleurs susceptible d'être obtenu aussi pur, on est tout porté à croire que les courants, que les attaques peuvent se produire entre deux points du métal parfaitement semblables, et ne

différant du moins que par la présence de l'oxygène sur l'un d'eux.

Mais il est bien évident qu'à cette cause d'attaque il s'en est joint en général une autre souvent beaucoup plus énergique, celle des impuretés des lames.

Le Mémoire de M. de la Rive ne pourrait laisser presque aucun doute sur l'influence d'impuretés conductrices. Les travaux de Ed. Davy, de M. Millon, de M. Bouchardat, ces faits, que la fonte est plus oxydable que le fer, que dans les piles l'amalgamation du zinc, du fer, et la présence d'une très-légère couche d'huile sur le fer s'opposent à l'attaque locale, sans diminuer la force électromotrice, ont achevé la démonstration.

Les premières couches d'oxyde formé deviennent aussi la cause d'une oxydation postérieure. Et quand une pièce de fonte a commencé à se rouiller, ou même qu'elle a été simplement en contact avec une surface rouillée, il ne suffit pas, pour ne plus retrouver dans une plus facile attaque de trace de l'oxydation première, de donner un nouveau poli : il faut enlever à la lime une certaine épaisseur de métal qui, quelquefois, doit aller à $\frac{1}{2}$ millimètre.

Les matières conductrices étrangères exercent même certainement une influence. Il suffit de placer au fond d'un vase deux plaques de tôle polies, et de jeter sur l'une d'elles de petits morceaux de verre, ou encore de poser sur l'une d'elles une lentille en verre pour voir l'oxydation commencer au point de contact. Le verre agit-il comme pôle? c'est ce qui est possible à la rigueur; mais il est probable qu'il agit plus particulièrement en déterminant une condensation d'oxygène à la surface du métal.

Cette opinion s'accorderait assez avec le fait de la rapide oxydation des métaux poreux ou simplement rugueux, et avec cet autre que, lorsque deux lames de tôle bien polies se touchent en formant un angle, c'est à la ligne de contact que commence l'oxydation.

Dans tous les cas, l'oxygène, au moins en partie, disparaît toujours en décomposant l'électrolyte à la suite des courants qu'il fait naître, phénomène dont le but de ce Mémoire a été de démontrer la généralité.

**MÉMOIRE SUR PLUSIEURS SULFITES NOUVEAUX A BASE D'OXYDES
MERCURIQUE ET CUIVREUX ;**

PAR M. LÉON PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

SECONDE PARTIE (2).

Sulfites de cuivre.

L'examen de plusieurs réactions exercées par l'acide sulfureux sur les oxydes et sur les sels de cuivre a été, depuis longtemps déjà, l'objet de recherches assez multipliées. Mais si la découverte de quelques faits intéressants a permis d'étudier isolément certains composés, les chimistes qui ont traité cette question se sont d'ailleurs bornés à constater l'existence des produits qu'ils obtenaient, sans chercher à relier leurs expériences par un système complet de réactions bien définies. Il en est résulté souvent de l'incertitude dans l'interprétation des analyses, et même des contradictions dont on est frappé dès qu'on cherche à comparer les divers travaux publiés sur ce sujet.

En suivant une méthode plus générale, j'espère être par-

(1) Voir, pour la première partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXVI.

(2) Ce second travail, ainsi que le premier, relatif aux sulfites mercuriques, a été présenté à l'Académie des Sciences, et renvoyé à l'examen d'une Commission composée de MM. Pelouze et Balard. Après avoir analysé les deux parties du Mémoire, la Commission, par l'organe de son Rapporteur, M. Balard, en a proposé l'insertion dans le *Recueil des Savants étrangers*.

Dans sa séance du 20 février 1854, l'Académie a adopté ces conclusions.

venu à recueillir des notions suffisamment précises sur la nature et les propriétés essentielles des sulfites de cuivre, m'étant plutôt appliqué à en déterminer les caractères chimiques qu'à rechercher des combinaisons nouvelles.

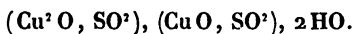
Dans ce but, j'examinerai successivement les réactions des principaux sels de cuivre au contact de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins. Je commencerai par l'étude des combinaisons oxygénées, qui, dans les séries salines de cuivre, diffèrent essentiellement des sels halogénés.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE CUIVRE.

§ I. — *Acétate, carbonate ou hydrate cuivrique, et acide sulfureux. Sulfites cuivrosocuvriques.*

Les réactions de l'acétate cuivrique étant les plus nettes et donnant naissance aux produits les plus purs, je les prends, en quelque sorte, comme type des expériences tout à fait analogues effectuées sur les autres oxydes.

Lorsqu'on fait passer lentement un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'acétate cuivrique, on voit d'abord la liqueur se colorer en vert émeraude, puis déposer un précipité léger et floconneux, d'un jaune légèrement verdâtre, qui, après avoir rempli tout le volume du liquide, se redissout aisément dans un excès d'acide sulfureux. La teinte verte de la liqueur est devenue beaucoup plus faible après cette dissolution, et par l'évaporation de l'acide sulfureux libre on obtient un sel cristallisé, d'un rouge grenat, plus ou moins foncé suivant son état de division. Ce composé, qui ne se redissout plus dans l'eau chargée d'acide sulfureux, est le sel rouge décrit par M. Chevreul, et qui, selon M. Rammelsberg, est un sulfite cuivrosocuvrique, ayant pour formule



Sel jaune. — Le précipité jaune, mentionné par M. Vo-

gel (1) comme hydrate cuivreux, est un nouveau sulfite cuivrosocuvrique, qui présente les réactions suivantes :

Il se dissout aisément sans résidu dans les acides sulfureux et acétique; la liqueur se colore faiblement en vert.

Les oxysels cuivriques le dissolvent également, surtout lorsqu'il a été préparé tout récemment et n'a pas été séché; la dissolution prend alors une teinte d'un beau vert émeraude. Cette propriété explique pourquoi les oxysels cuivriques se colorent toujours en vert, avant de laisser déposer le sulfite jaune qu'on produit dans leurs dissolutions.

En dissolvant le sel dans l'ammoniaque, à l'abri du contact de l'air, j'ai obtenu immédiatement une coloration d'un bleu intense, qui ne pouvait être attribuée à une suroxydation du cuivre avant l'expérience, car le précipité avait été lavé très-rapidement, puis desséché dans le vide, et pendant ces opérations il n'avait nullement changé de teinte. D'ailleurs, j'en conserve depuis plusieurs mois sans que la moindre altération se soit manifestée.

Traité par la potasse, le sel prend une teinte verdâtre prononcée, qu'on doit attribuer au mélange de l'hydrate cuivrique bleu avec l'hydrate cuivreux jaune. Le sulfite rouge, dans les mêmes circonstances, devient, non pas vert, mais brunâtre, parce que la potasse en sépare l'oxyde cuivrique anhydre, qui est noir, mélangé à l'oxyde cuivreux jaune.

L'acide chlorhydrique le dissout en dégageant une forte odeur d'acide sulfureux, et le transforme en un mélange des chlorures cuivrique et cuivreux.

Le caractère le plus saillant du sulfite jaune est sa transformation complète en sulfite rouge, dans certaines circonstances. En effet, bouilli dans l'eau pure, il brunit et perd de l'acide sulfureux sans se transformer en un composé

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome XXIX.

fixe. Mais si l'on y ajoute un peu d'acide sulfureux, pour compenser la perte que l'ébullition lui fait subir, il se change rapidement en une poudre rouge cristalline, qui est le sulfite rouge précédemment connu. Je ferai même voir que ce dernier sel ne prend jamais naissance que par suite d'une réaction analogue à celle-ci.

En centièmes :

	Calculé.	Trouvé.	
3 Cu.....	43,17	43,42	43,31
2 SO ²	29,09	28,70	29,16
5 HO.....	20,45	20,16	•

Ces nombres correspondent à la formule

(Cu²O, SO²), (CuO, SO²), 5 HO ou Cu³O², 2 SO², 5 HO.

La formule du sulfite rouge est

(Cu²O, SO²), (CuO, SO²), 2 HO ou Cu³O², 2 SO², 2 HO.

La transformation du sel jaune en sel rouge s'explique donc naturellement par une simple déshydratation, et par une modification profonde dans l'état moléculaire de la substance; on voit ainsi qu'il existe deux sulfites cuivrosocuvriques, qui ne diffèrent chimiquement que par trois équivalents d'eau, mais dont les propriétés physiques sont tout à fait distinctes; en effet, l'un est jaune, amorphe, soluble dans les acides faibles, tandis que l'autre est rouge foncé, cristallin, et inattaquable par les dissolvants du premier.

Sel rouge. — M. Chevreul (1) a, le premier, donné l'analyse et la description de ce sulfite. Mais cet illustre chimiste ne détermina pas l'équivalent du sel rouge. Il se borna à signaler les caractères non douteux de réduction qui accompagnent le dépôt du sel, et, par suite, le considéra comme un sulfite cuivreux. Toutefois il annonça, dès lors,

(1) *Annales de Chimie*, 1^{re} série, tome LXXXIII, 1812.

page 191, que dans toutes ses expériences il avait trouvé une proportion notable d'oxyde cuivrique uni à l'oxyde cuivreux.

La formule exacte du sulfite rouge cuivroso-cuivrique est due à M. Rammelsberg (1); mais, malgré l'écart apparent des formules proposées par d'autres chimistes, la plupart des analyses effectuées sur ce sel présentent un accord remarquable dans leurs résultats numériques. On pourra en juger d'après le tableau suivant :

	Cuivre.	Ac. sulfureux.	Eau.
Théorie.....	49,20	33,17	9,33
MM. Chevreul.....	49,07	32,48	»
Bottinger (2).....	49,51	33,93	»
Dœpping (3).....	49,71	33,23	10,68
Rammelsberg.....	49,04	32,85	»
Péan de Saint-Gilles	49,24	32,93	9,53

La forme cristalline du sulfite rouge varie suivant les conditions de température où il s'est formé. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution du sulfite jaune dans l'eau chargée d'acide sulfureux, on obtient des octaèdres transparents, d'un rouge grenat foncé, qui offrent une assez grande ressemblance avec les cristaux de chloroplatinate d'ammoniaque, bien qu'ils n'appartiennent pas au système régulier. Lorsque, au contraire, on chauffe la liqueur afin d'en chasser l'acide sulfureux, le même sel se dépose en paillettes cristallines d'un rouge plus clair, qui, vues au microscope, se présentent sous forme d'étoiles ou de feuilles dentelées, ou bien encore, et c'est le plus grand nombre, offrent un groupement particulier qu'on peut représenter par deux aiguilles prismatiques croisées et supportées par un cristal plat. La figure suivante rendra

(1) *Revue scientifique du Dr Quesneville*, tome XXV, 1846.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, septembre 1844.

(3) *Bulletin de Saint-Petersbourg*.

compte de cette disposition :



Je dois l'indication de ces dernières particularités, ainsi que la description de divers cristaux dont je m'occuperai plus loin, à l'extrême obligeance de M. Berthelot, et je suis heureux de pouvoir lui en témoigner ici ma gratitude.

§ II. — *Sulfate cuivrique et acide sulfureux.*

Lorsqu'on sature d'acide sulfureux une dissolution concentrée de sulfate cuivrique, on n'observe aucun phénomène particulier. Toutefois, la réaction de l'acétate m'a mis sur la voie d'une expérience qui serait l'application directe de la *loi des masses*, formulée par Berthollet dans sa *Statistique chimique* (tome I, chapitre 2, page 75), et confirmée tout récemment encore par les expériences ingénieuses de M. Malaguti (1). En voici l'énoncé :

« Lorsqu'un sel neutre est dissous, et qu'on ajoute un
 » acide à sa dissolution, ou lorsqu'on opère sa dissolution
 » par le moyen d'un acide, celui-ci entre en concurrence
 » avec l'acide combiné; l'un et l'autre agissent sur la base
 » alcaline, *chacun en raison de sa masse*, comme si la
 » combinaison n'eût pas existé. »

En attribuant à la locution *chacun en raison de sa masse* le sens nouveau que lui assigne nécessairement le système des équivalents, inconnu à Berthollet, on devra conclure de cette loi que l'acide sulfureux, quoique en présence d'un acide fort, comme l'acide sulfurique, se combine à l'oxyde de cuivre dans une certaine proportion. Mais il résulte de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXVII, 1853.

l'expérience effectuée sur l'acétate, que l'acide sulfureux, en dissolvant l'oxyde cuivrique, le réduit en partie, et produit un sulfite cuivrosocuvrique. Si maintenant, à l'aide de l'ébullition, on dégage le gaz sulfureux dissous, l'acide sulfurique, que celui-ci avait déplacé, devra réagir de nouveau sur le mélange des oxydes cuivrique et cuivreux du sulfite; il dissoudra simplement l'oxyde cuivrique, mais il n'en sera pas de même de l'oxyde cuivreux qui, on le sait, est dédoublé par les oxacydes libres en oxyde cuivrique et en cuivre métallique. C'est ce dernier caractère qui doit servir à constater la réaction, d'autant plus prononcée que la neutralité du sulfate sera plus complète.

En effet, l'expérience a nettement vérifié ces prévisions; après une ébullition de quelques instants, qui a dégagé complètement l'acide sulfureux, la liqueur a laissé déposer une quantité très-notable de petites paillettes cristallines offrant tous les caractères du cuivre métallique.

Je dois seulement rapporter ici une observation faite pendant le cours de cette expérience. La dissolution du sulfate cuivrique, saturée d'acide sulfureux, est restée bleue tant qu'elle a été maintenue à la température ambiante; mais quand je l'ai fait bouillir, elle a pris une teinte d'un beau vert, sans cesser d'être limpide. Ce changement de couleur est facile à expliquer, si l'on se rappelle que le sulfite jaune est soluble dans les oxysels cuivriques (*voir* page 25). L'acide sulfureux étant donc expulsé par l'ébullition, le sulfite entre alors en dissolution dans le sulfate cuivrique, en lui communiquant cette teinte verte.

§ III. — *Sels cuivriques et sulfites alcalins en excès.*

Lorsqu'on introduit peu à peu un sel cuivrique, haloïde ou oxygéné, dans la dissolution concentrée d'un sulfite alcalin, on obtient toujours la réduction au minimum de l'oxyde cuivrique, qui se dissout, surtout avec l'aide de la chaleur, à l'état de sulfite double cuivroso-alcalin.

Les sulfites doubles cuivreux sont incolores et cristallisés. Le meilleur procédé pour les obtenir consiste à dissoudre le chlorure cuivreux dans un sulfite alcalin. Je n'ai pas cherché à préparer toutes les séries de ces sels doubles, mais je me suis borné à choisir des types bien définis qui pussent m'éclairer sur la nature des divers produits appartenant à cette classe de composés.

Les sels doubles ammoniques m'ont paru réunir les conditions les plus favorables pour cet examen; ceux de potasse, et surtout ceux de soude, ne pourraient, au contraire, être employés, car ils sont beaucoup plus altérables, et, en général, cristallisent difficilement, ou bien se déposent en masses confuses et mélangées.

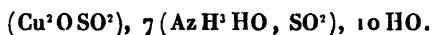
Sulfite A. — En traitant le chlorure cuivreux par un grand excès de sulfite d'ammoniaque, on obtient, au bout de peu d'instants, une multitude de petites aiguilles blanches, qui se produisent en telle abondance lorsque le sulfite alcalin est concentré, que la liqueur se prend en masse. Si l'on y ajoute un peu d'eau pure, le sel se redissout à l'aide d'une douce chaleur, et, par le refroidissement, se dépose de nouveau en prismes à quatre pans très-volumineux, qui offrent une grande ressemblance d'aspect avec le sulfite d'ammoniaque. Plongés dans leur eau mère, les cristaux ne s'altèrent pas tant que l'excès de sulfite alcalin n'est pas entièrement transformé en sulfate par l'action de l'air; mais lorsqu'on veut les recueillir, ils s'oxydent avec la plus grande facilité, et l'on ne peut éviter que la surface au moins ne soit un peu altérée. Cette circonstance a empêché qu'on n'étudiât leur forme, mais j'ai pu toutefois les obtenir assez intacts pour les soumettre sans trop d'inconvénients à l'analyse; j'y suis parvenu en les lavant une ou deux fois à l'eau faiblement aiguillée d'acide sulfureux, et en les portant tout humides sous le récipient de la machine pneumatique.

(31)

En centièmes :

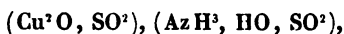
	Calculé.	Trouvé.
Cu ² O	11,9	12,0
8 SO ²	42,7	42,3
7 Az H ³	19,9	19,7
17 HO	25,5	"
	<u>100,0</u>	

Ces nombres correspondent à la formule



Je ne pense pas que ce sulfite ait encore été décrit M. Ram-
melsberg a seulement donné la composition d'un sulfite
cuivrosopotassique dans lequel le rapport des deux sulfites
serait représenté par (Cu²O SO²), 8 (KO, SO²).

Sulfite B. — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sul-
fureux dans l'eau mère du sel précédent, il se dépose un
abondant précipité blanc cristallin, qui est un autre sulfite
cuivroso-ammonique. Ce sulfite a été découvert par M. Ro-
gojski (1), en étudiant l'action de l'acide sulfureux sur la
dissolution ammoniacale du sulfite rouge. Ce chimiste a
exprimé la composition du sel par la formule



qui s'est trouvé d'accord avec mon analyse.

En centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Cu ² O	44,2	44,5
SO ²	39,7	40,0
Az H ³	10,5	10,1
HO	5,6	"

Ce sulfite est, comme le sulfite rouge, insoluble dans
l'eau et dans les acides faibles; arrosé avec une dissolution
de sulfate cuivrique, il se transforme, par double échange,

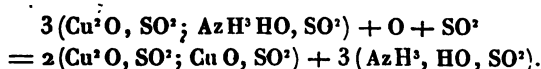
(1) *Comptes rendus*, juin 1851.

en sulfite rouge, tandis que le même réactif transforme le sulfite A en sulfite jaune. On l'obtient en plus beaux cristaux, lorsqu'on traite le chlorure cuivreux par la quantité de sulfite d'ammoniaque strictement nécessaire pour le dissoudre; en outre, ce dernier sel doit être saturé d'acide sulfureux libre. Le sulfite double se dépose au bout de quelques heures en tables hexagonales formées par la combinaison d'un prisme et d'un octaèdre appartenant au système du prisme droit rhomboïdal.

En remplaçant le sulfite d'ammoniaque par celui de potasse, j'ai obtenu des cristaux octaédriques tout à fait analogues aux précédents; mais ils étaient trop impurs et trop altérés pour fournir à l'analyse des résultats satisfaisants.

Dans la Note que j'ai citée plus haut, M. Rogojski annonça avoir préparé le sulfite cuivreux simple, coloré en rouge minium, en épuisant l'action de l'acide sulfureux sur le sulfite B cuivroso-ammoniaque mis en suspension dans l'eau pure. Ayant voulu répéter cette expérience, j'obtins effectivement un produit de la couleur indiquée, en opérant à l'air libre; mais quand je l'examinai, je m'aperçus qu'il retenait du sulfite d'ammoniaque, et se dissolvait dans l'eau ammoniacale avec une couleur bleue intense, indiquant d'une manière certaine la présence d'une très-notable proportion d'oxyde cuivrique. Je recommençai donc sous une atmosphère d'hydrogène, et avec de grandes précautions pour éviter l'accès de l'air. Dans ces conditions, le sel double ne se décompose pas, même sous l'action très-prolongée de l'acide sulfureux, et l'ébullition ne l'altéra pas non plus. Convaincu dès lors que l'acide sulfureux seul n'en pouvait séparer le sulfite d'ammoniaque, j'examinai quelle était l'action de l'air sur ce sel double. Plongé dans l'eau pure, il s'oxyde peu à peu, surtout à la surface, en prenant une teinte rougeâtre et en perdant un peu d'ammoniaque. Mais en présence des acides qui ne le décomposent pas (acides sulfureux, acétique et carbonique), l'oxy-

dation se manifeste avec une rapidité suprenante, car ces acides en séparent l'ammoniaque à mesure que l'oxygène absorbé produit le sulfite rouge ordinaire. En effet,



Malgré le pouvoir réducteur de l'acide sulfureux, on peut aisément constater qu'en sa présence l'oxydation du sel est accélérée encore plus énergiquement que par les acides acétique et carbonique.

§ IV. — *Sulfites alcalins et oxysels cuivriques en excès.*

Sulfites verts. — Le précipité jaune-verdâtre déterminé par les sulfites de potasse et d'ammoniaque dans les dissolutions de sulfate, de nitrate et d'acétate cuivrique, a été, d'après M. Chevreul, signalé pour la première fois par Vauquelin, et, jusqu'à présent, a été considéré comme un sulfite cuivroso-alcalin. Guidé par mes premiers résultats, je me suis bientôt assuré que ce précipité n'est autre que le sulfite jaune cuivrosocuvrique, mélangé ou combiné à une quantité variable de sulfite cuivroso-alcalin; cette quantité peut même devenir presque nulle, lorsque les liqueurs sont étendues et le sel cuivrique en très-grand excès : c'est ainsi que, dans une expérience, 1^{gr},349 du sel jaune ne m'ont pas laissé plus de 2 milligrammes de résidu alcalin.

Toutefois le sulfite alcalin peut, dans certains cas, se combiner en proportion définie, par la production d'un composé intéressant que je vais décrire.

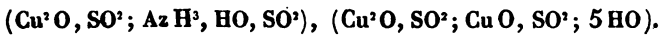
Lorsqu'on mélange deux solutions concentrées de sulfite d'ammoniaque et de sulfate cuivrique saturées toutes deux d'acide sulfureux, il ne se dépose aucun précipité, et la liqueur devient verte, le sulfite jaune restant tout entier à l'état de dissolution. Mais si l'on a employé une quantité suffisante de sulfite alcalin, on voit bientôt se former une cristallisation abondante de paillettes lamelleuses colo-

rées en vert clair. Ce sont des tables prismatiques biréfringentes, tronquées sur leurs arêtes, et appartenant au système du prisme droit rhomboïdal. L'eau et les acides faibles ne les dissolvent pas; mais, lorsqu'elles restent en contact avec une liqueur acide, elles ne tardent pas à s'altérer, et se transforment en sulfite rouge. Dissoutes dans l'ammoniaque, elles la colorent immédiatement en bleu; la potasse les change en un oxyde jaunâtre, et en dégage une odeur prononcée d'ammoniaque. On y constate donc l'existence simultanée des oxydes cuivrique et cuivreux, ainsi que de l'ammoniaque; pour les analyser, je les ai recueillis sans altération en les lavant dans l'eau aiguisée d'acide sulfureux. Les résultats suivants ont été obtenus :

En centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
5 Cu.....	41,50	41,71 et 41,43
4 SO ²	33,50	33,58
Az H ³	4,46	4,28

Ces nombres correspondent à la formule



Les réactions observées sont tout à fait d'accord avec cette composition, que Berzelius exprime par le terme de *sel double doublé*. Ce sulfite est donc produit par l'union, molécule à molécule, du sulfite jaune cuivrosocuvrique, avec le sel double obtenu par M. Rogojski.

Bouilli dans l'eau pure, le sulfite vert se décompose, perd de l'acide sulfureux, et laisse un résidu formé, en grande partie, de sulfite rouge.

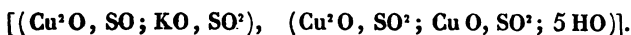
J'ai annoncé déjà que les sels doubles formés par le sulfite de soude cristallisent très-difficilement. En effet, je n'ai jamais pu obtenir de composés définis analogues aux précédents, quand j'ai voulu substituer la soude à l'ammoniaque. La potasse m'a donné des résultats plus satisfaisants : pour obtenir le sulfite vert potassique, on doit employer deux

dissolutions, aussi concentrées que possible, de sulfite de potasse et de nitrate cuivrique, qu'on sature complètement d'acide sulfureux; les meilleures proportions à employer sont 1 équivalent de cuivre pour 2 ou 2 $\frac{1}{2}$ équivalents de potasse. Lorsque les solutions sont trop étendues, le sulfite rouge et le sulfite cuivosopotassique se déposent séparément, sans qu'il se produise de combinaison verte.

En centièmes :

	Calculé.	Trouvé.	
5 Cu.	39,3	39,0	39,1
4 SO ²	31,8	31,6	31,86
KO.	11,7	11,7	"

Ces nombres correspondent à la formule



Les cristaux de ce second sel vert sont, comme ceux du sel ammoniac, des tables prismatiques biréfringentes, appartenant au système du prisme droit à base rhombe; les deux sels semblent donc isomorphes; seulement, le dernier n'offre pas sur les arêtes de ses cristaux les troncutures qui, dans le premier, caractérisent le rhombe du système.

Dans son Mémoire sur le sulfite de cuivre, M. Chevreul avait constaté qu'en précipitant à chaud le sulfate cuivrique par le sulfite de potasse, le sel rouge qu'il obtenait était mélangé de cristaux jaunes microscopiques. Cette observation, qui est parfaitement exacte, s'expliquera naturellement, je crois, si l'on admet l'identité de ces cristaux avec le sel vert potassique qui, en effet, paraît jaune lorsqu'il est divisé. On aperçoit aussi fréquemment, dans le dépôt en question, de petits cristaux blancs de sulfite cuivosopotassique, et ce fait vient encore à l'appui de l'hypothèse que je viens d'énoncer.

§ V. — *Hydrate cuivreux et acide sulfureux.* (Action particulière de cet acide sur le cuivre métallique et sur divers métaux.)

On sait, d'après les recherches de M. Vogel, que l'hydrate cuivreux ne peut se combiner directement à l'acide sulfureux sans produire une réduction manifestée par un dépôt de cuivre métallique. L'action de cet acide est, sous ce rapport, entièrement comparable à celle des autres oxacydes qui dédoublent tous l'hydrate cuivreux en sel cuivrique et en cuivre métallique.

Le dépôt rouge, formé également par l'acide sulfureux, est ordinairement un mélange de cuivre en paillettes cristallines, et de sulfite rouge cuivrosocuvrique. Son examen m'a révélé un fait remarquable que je dois signaler ici. En effet, j'ai constaté que l'acide chlorhydrique concentré réagit sur ce dépôt en produisant des flocons noirs de sulfure cuivreux, tandis que le même acide, étendu d'eau, laisse seulement déposer du chlorure cuivreux blanc, et sépare le cuivre métallique avec sa couleur rouge, sans formation de sulfure. Ce dernier résultat, qui ne permet pas de supposer l'existence préalable du sulfure dans le dépôt, me fit penser que la réaction pouvait être due à l'acide sulfureux dégagé du sulfite rouge par l'acide chlorhydrique. J'essayai donc de reproduire directement le phénomène, et, dans ce but, j'arrosai du cuivre en tournure avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, puis j'y versai une ou deux gouttes d'acide sulfureux en dissolution. Presque aussitôt la liqueur devint trouble, et le cuivre fut attaqué en produisant un dépôt de sulfure.

On doit sans doute rapprocher cette réaction de celle qu'on obtient avec l'étain dans les mêmes conditions, et qui a été signalée par M. Girardin. Toutefois, il est important de remarquer que l'étain étant soluble dans l'acide chlorhydrique, la formation du sulfure peut être, dans ce cas,

très-simplement attribuée à la décomposition de l'acide sulfureux par l'hydrogène à l'état naissant, comme l'ont fait observer MM. Fordos et Gélis (1). Mais il n'en est pas de même du cuivre, qui doit agir directement, et non plus par l'intermédiaire de l'hydrogène, dont on ne pourrait justifier la production. En tous cas, il paraît évident que l'acide sulfureux agit là comme oxydant, et je serais même porté à croire que le sulfure ne se forme pas directement, mais plutôt par suite de l'action du métal sur le soufre éliminé; car on observe ordinairement que la liqueur prend un aspect laiteux semblable à celui qu'affectent les dépôts de soufre.

J'ai obtenu des réactions analogues avec d'autres métaux attaquables par l'acide nitrique, et dont les chlorures, au minimum, sont solubles dans l'acide chlorhydrique; tels sont le plomb, l'antimoine, le bismuth et l'étain. Ceux dont les chlorures, au minimum, sont insolubles, comme l'argent et le mercure, ne produisent aucune réaction de ce genre; on peut même fonder sur ce caractère un procédé très-sensible pour reconnaître l'étain dans le mercure, car il se produit alors immédiatement un dépôt de sulfure.

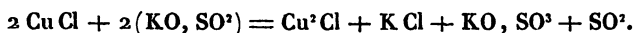
SELS HALOÏDES DE CUIVRE.

§ VI. — *Chlorures.*

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution très-concentrée de chlorure cuivrique, la liqueur ne tarde pas à brunir, puis à déposer des cristaux tétraédriques bien définis de chlorure cuivreux blanc. Une grande partie du chlorure cuivreux reste cependant dissoute dans l'acide chlorhydrique, éliminé par la réduction. L'acide sulfureux libre n'agit plus sur la solution étendue de chlorure cuivrique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome VII; 1843.

Lorsqu'on verse peu à peu un sulfite alcalin dans une dissolution de chlorure cuivrique, on détermine, au moment du contact, un précipité de sulfite jaune, qui disparaît presque immédiatement en occasionnant un dépôt blanc, lourd et cristallin de chlorure cuivreux. En considérant le phénomène dans son ensemble, et sans tenir compte de la production momentanée du sulfite, on peut exprimer ainsi la réaction :



On voit, d'après cette expression, que la liqueur renferme seulement l'acide sulfureux à l'état libre, et l'on sait que cet acide ne peut dissoudre le chlorure cuivreux.

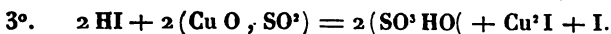
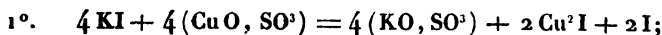
Jusqu'à présent on a surtout prescrit, pour la préparation du chlorure cuivreux, l'emploi du chlorure stanneux et celui du cuivre métallique. Cette méthode offrirait, je crois, sur les précédentes, l'avantage de la promptitude, et fournirait un produit pour le moins aussi pur.

Lorsque les dissolutions sont très-étendues, le précipité jaune, qu'on obtient en premier lieu, est un peu plus persistant; mais l'application d'une légère chaleur suffit pour transformer le sulfite en chlorure cuivreux.

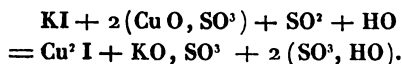
§ VII. — *Iodures.*

L'iodure cuivrique est tellement instable, que, si l'on mélange deux dissolutions de sulfate cuivrique et d'iodure alcalin, on obtient immédiatement un précipité d'iodure cuivreux et un dépôt d'iode. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à cette liqueur (procédé de Duflos pour l'extraction de l'iode), on détermine, il est vrai, la précipitation à l'état d'iodure cuivreux, de tout l'iode éliminé; mais il est facile de s'assurer que dans ce cas l'acide sulfureux exerce son action directement sur l'iode, et nullement sur le sel cuivrique.

En effet,



Un simple calcul de progressions suffit pour démontrer que l'enchaînement de ces trois réactions consécutives conduit à l'expression suivante, qui représente le phénomène dans son ensemble :

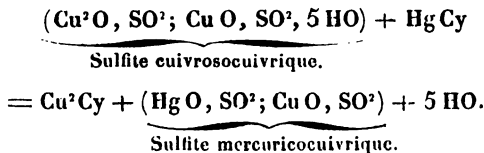


§ VIII. — Cyanures.

Sulfite mercuricocuvrique. — Lorsqu'on verse un cyanure alcalin dans le sulfate cuivrique, on obtient un précipité verdâtre de cyanure cuivrosocuvrique, que l'acide sulfureux et les sulfites alcalins réduisent immédiatement au minimum.

Le cyanure mercurique ne manifeste aucune réaction sur les sels cuivriques; mais il n'en est pas de même au contact de quelques sels cuivreux, qu'il peut décomposer par double échange, en donnant naissance à du cyanure cuivreux. Le cyanure mercurique n'agit pas, il est vrai, sur le chlorure cuivreux; mais, par son contact avec l'iodure, on obtient un mélange rougeâtre, formé de cyanure cuivreux et d'iodure mercurique. En effet,

Avec le sulfite jaune, on détermine une réaction analogue, qui produit, par double échange, du cyanure cuivreux blanc et caillebotté, et un nouveau sulfite double, mercurique et cuivrique :



Ce dernier composé, qui, par sa formule, se rapporte à la fois aux deux séries du cuivre et du mercure, se distingue par plusieurs propriétés fort remarquables. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions; sa solution est bleue, et se décompose à l'ébullition comme celle des autres sulfites mercuriques doubles. Traitée par la potasse caustique, elle donne un précipité bleu pur d'hydrate cuivrique, tout l'oxyde mercurique restant dissous à l'état de sulfite double potassique. L'alcool détermine dans cette liqueur un précipité blanchâtre qui, un instant après, se décompose spontanément; enfin, lorsqu'on l'évapore dans le vide, elle devient d'abord sirupeuse, puis laisse un résidu bleu non cristallin, qui se redissout sans altération dans l'eau pure.

La solubilité de ce sulfite de mercure et de cuivre, qui n'a même pu être obtenu cristallisé, est d'autant plus remarquable, que, jusqu'à présent, on ne connaît de sulfites solubles que ceux formés par les bases alcalines.

Résumé.

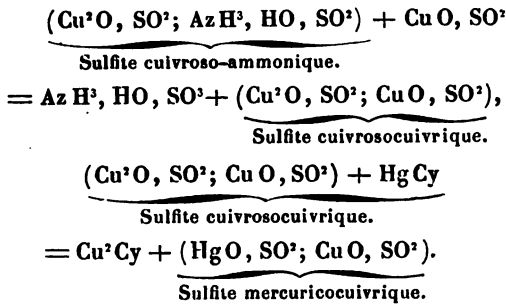
En résumé, je crois pouvoir énoncer de la manière suivante les conclusions des faits que je viens de décrire.

Le sulfite *jaune* cuivrosocuvrique est *toujours* le produit *immédiat* de la réaction déterminée par l'acide sulfureux ou les sulfites solubles au contact des sels cuivriques: le sulfite *rouge* est un produit *secondaire* résultant de la déshydratation de ce sulfate jaune (§ I).

En présence du chlorure cuivrique, cette première réaction est accompagnée d'un double échange qui détermine la précipitation du chlorure cuivreux, insoluble et très-stable; mais on a vu (§ VI) que la production du sulfite jaune précède toujours celle du chlorure cuivreux.

Si maintenant on considère le sulfite cuivrosocuvrique comme type de tous les autres sulfites doubles de cuivre, on voit les bases électropositives, par rapport aux oxydes du cuivre (potasse, soude, ammoniacque), remplacer tou-

jours l'oxyde *cuvrique*, tandis que les bases électronégatives, comme l'oxyde mercurique, se substitueront constamment à l'oxyde cuivreux. Ce fait, d'ailleurs très-rationnel, est tout à fait mis en évidence par la comparaison des deux réactions suivantes que j'ai constatées (§ III et § VIII) :



D'après ce qui précède, les sulfites de cuivre peuvent être rapportés à quatre espèces distinctes :

1°. SULFITES CUIVROSOCUIVRIQUES.

Sulfite jaune. (Cu²O, SO²); (Cu O, SO²); 5 HO. (§ I.)

Jaune-verdâtre, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les oxydels cuivriques et dans les acides sulfureux et acétique.

Sulfite rouge. (Cu²O, SO²), (Cu O, SO²), 2 HO. (§ I.)

Rouge grenat, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les dissolvants du sulfite jaune.

2°. SULFITES DOUBLES CUIVRIQUES (formés par les métaux nobles).

Sulfite mercuricocuvrique. (§ VIII.)

Bleu, incristallisable, soluble dans l'eau en toutes proportions, décomposé par l'alcool.

3°. SULFITES DOUBLES CUIVREUX (formés par les métaux des premières sections).

Sels ammoniques.

Sulfite A. (Cu²O, SO²), Az H³, HO, SO²), 10 HO. (§ III.)

Blanc, soluble dans l'eau, s'oxyde à l'air en prenant une teinte verdâtre. Aiguilles prismatiques.

Sulfite B. (Cu^2O , SO^2), (AzH^3 , HO , SO^2). (§ III.)

Blanc, insoluble dans l'eau, se transforme en sulfite rouge par l'action oxydante de l'air. Tables octaédriques.

4°. SULFITES INTERMÉDIAIRES CUIVREUX OU SULFITES VERTS.

Sulfite vert ammonique. (§ IV.)

(Cu^2O , SO^2 ; AzH^3 , HO , SO^2), (Cu^2O , SO^2 ; CuO , SO^2 , 5 HO).

Vert-pomme, insoluble dans l'eau et dans les acides faibles. Tables prismatiques biréfringentes.

Sulfite vert potassique. (§ IV.)

(Cu^2O , SO^2 ; KO , SO^2), (Cu^2O , SO^2 ; CuO , SO^2 ; 5 HO).

Vert émeraude clair, entièrement analogue au précédent.

Les caractères essentiels des sulfites de cuivre permettent d'attribuer à l'acide sulfureux un rôle intermédiaire entre celui des oxacides et celui des hydracides dans les séries salines de ce métal. En effet, tandis que les oxacides ne peuvent se combiner par voie humide à l'oxyde *cuvireux* (1), et qu'au contraire les hydracides produisent peu de combinaisons cuivriques très-stables; l'acide sulfureux ne fournit, il est vrai, aucun sel simple de cuivre, mais donne naissance à des sels doubles d'une stabilité remarquable, qui ont pour type principal la combinaison des deux sulfites *cuvrique* et *cuvireux*.

(1) La réaction du nitrate d'argent, conseillée par Berzelius (*Traité de Chimie*, tome IV, page 144), ne donne lieu qu'à la production de nitrate cuivrique avec dépôt d'argent métallique.

**MÉMOIRE SUR LES ÉTHERS CYANIQUES ET CYANURIQUES,
ET SUR LA CONSTITUTION DES AMIDES.**

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Il y a peu de combinaisons qui offrent aux chimistes un champ de recherches aussi vaste et une source aussi abondante de découvertes que les combinaisons du cyanogène. Ce corps joue, il est vrai, le rôle d'un radical, et, à beaucoup d'égards, les composés qu'il peut former viennent se ranger à côté de ceux dans lesquels il entre du chlore, du brome ou de l'iode. Néanmoins il s'en faut de beaucoup que leur histoire soit aussi simple que celle de ces combinaisons minérales. Cela est facile à comprendre. En raison de sa nature complexe et de la facilité avec laquelle ses éléments se séparent dans certaines circonstances, le cyanogène imprime, en effet, à tous les composés dans lesquels il entre, un cachet particulier qu'il est impossible de méconnaître. Pour s'en convaincre, il suffit de considérer la facilité avec laquelle se dédoublent le cyanogène, l'acide cyanhydrique, certains cyanures simples, l'acide cyanique et les cyanates; de se rappeler les transformations qu'éprouvent le chlorure de cyanogène et le cyanate d'ammoniaque, la constitution et les propriétés des polycyanures, et enfin les dédoublements si remarquables que subissent les éthers cyanhydriques sous l'influence des alcalis.

Les éthers cyaniques que je me propose de décrire dans ce Mémoire donnent lieu, comme les composés que je viens de citer, à des réactions extrêmement curieuses. Celui de ces éthers qui a été étudié avec le plus de soin, et dont la préparation est la plus facile, est l'éther cyanique de l'alcool ordinaire. Comme il peut servir de type à tous les autres, je commencerai par la description de son mode de préparation et de ses propriétés.

Préparation de l'éther cyanique. — J'obtiens cet éther

en distillant au bain d'huile un mélange intime de 2 parties de sulfovinat de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse bien sec (1).

A une température d'environ 180 degrés les deux sels commencent à réagir. Ils entrent en fusion et émettent des

(1) La préparation de grandes quantités de cyanate de potasse pur n'est pas une opération facile. Je crois donc devoir décrire ici le procédé que j'emploie et auquel une longue expérience m'a fait donner la préférence. Ce procédé est celui qui a été indiqué d'abord par M. Wöhler, et qui consiste à chauffer le prussiate de potasse sec avec du peroxyde de manganèse. Voici comment j'opère : 2 parties de prussiate de potasse bien sec et réduit en poudre très-fine sont mêlées avec 1 partie de peroxyde de manganèse soigneusement tamisé et préalablement chauffé à une température suffisante pour chasser toute l'eau hygroscopique qu'il peut renfermer.

Ce mélange, qui doit être aussi intime que possible, est chauffé dans une capsule plate en tôle forte ou bien dans le couvercle légèrement concave d'une grande marmite en fonte. Il est essentiel que le vase ne soit pas profond. Bien avant la température rouge, le peroxyde de manganèse réagit sur le prussiate, et cette réaction, qui commence par quelques points isolés, ne tarde pas à gagner la masse tout entière. Il est facile d'en suivre les progrès en observant la couleur du mélange, qui est grise d'abord et qui ne tarde pas à devenir complètement noire. Cette réaction donne lieu d'ailleurs à un dégagement de chaleur qu'il convient de modérer en remuant continuellement le mélange avec une spatule en fer. Sans cette précaution, l'élévation trop forte de la température pourrait occasionner la décomposition partielle du cyanate de potasse, qui se forme non-seulement par la désoxydation du peroxyde de manganèse, mais encore par la fixation d'une certaine quantité d'oxygène de l'air. Il faut par conséquent favoriser cette absorption d'oxygène en renouvelant continuellement les surfaces. Si l'on opère ainsi, en laissant la capsule sur un feu modéré, la masse noire que l'on remue ne tarde pas à devenir pâteuse par suite de la fusion du cyanate de potasse formé. On ne retire la capsule du feu que lorsque cette pâte est devenue molle, ce qui arrive ordinairement au bout d'un quart d'heure. Par le refroidissement la masse devient très-dure. On la réduit en poudre fine et on l'épuit avec de l'alcool à 82 degrés centigrades. Plus concentré, l'alcool ne dissout que difficilement le cyanate de potasse; plus étendu, il le décompose en partie à l'ébullition. Par le refroidissement les liqueurs alcooliques laissent déposer le cyanate de potasse sous la forme de paillettes blanches, et qui remplissent, si l'opération a réussi, la moitié de la liqueur au sein de laquelle ils se sont formés. On exprime fortement ces cristaux dans un linge, et avant de les dessécher au bain-marie on les lave avec une petite quantité d'alcool absolu.

vapeurs blanches qui se dégagent tumultueusement , et que l'on condense dans des récipients bien refroidis.

Pour que cette opération réussisse, il est essentiel d'employer le cyanate de potasse aussitôt après sa préparation. Le sel conservé pendant quelque temps , même lorsqu'il est parfaitement sec, ne donne plus d'éther cyanique , ou n'en donne qu'une très-petite quantité , quoiqu'il puisse encore servir à la préparation de l'éther cyanurique.

Il est d'ailleurs facile de s'assurer, dans le cours même de la distillation, si l'opération réussira bien. L'éther cyanique possède une odeur tellement irritante, que les traces qui échappent à la condensation, excitent le larmolement le plus vif pour peu que l'on s'approche de l'appareil.

Quand il ne passe plus rien dans le récipient, on introduit le liquide distillé dans une cornue , et on le soumet à une nouvelle distillation. On arrête cette opération lorsque le thermomètre, plongeant dans la cornue, marque environ 100 degrés. A cette température, l'éther cyanique a passé presque tout entier, et le liquide qui reste dans la cornue se prend ordinairement en une masse de cristaux après le refroidissement. Pour avoir l'éther cyanique parfaitement pur, il est nécessaire de le rectifier une seconde fois, et de ne recueillir que ce qui passe à 60 degrés environ.

A l'état de pureté, c'est un liquide mobile parfaitement incolore. Sa densité est de 0,8981 ; il bout à 60 degrés. Ses vapeurs sont extrêmement irritantes ; même très-diluées, elles excitent le plus vif larmolement, et lorsqu'on les inspire, elles déterminent une toux violente accompagnée d'un véritable accès de suffocation. A cet égard, on ne peut comparer l'éther cyanique qu'au chlorure de cyanogène, et je suis convaincu que son action sur l'économie est encore plus énergique que celle de ce dernier composé.

La densité de vapeur de l'éther cyanique est de 2,475.

Ce chiffre a été déduit des données suivantes :

Excès du poids du ballon . . .	0 ^{sr} ,265
Capacité du ballon	342 ^{cc}
Température du bain	164°
Température de l'air	20°,5
Baromètre	758 ^{mm} ,6
Air restant	5 ^{cc}

La densité théorique est de 2,460, chiffre qui correspond à 4 volumes de vapeur.

La composition de l'éther cyanique a été déduite des analyses suivantes :

I. 0^{sr},4815 brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,312 d'eau et 0,892 d'acide carbonique.

II. 0^{sr},4495 ont donné 0,294 d'eau et 0,830 d'acide carbonique.

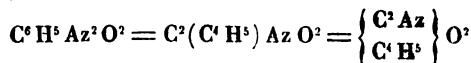
III. 0^{sr},405 décomposés par la chaux sodée ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 150 divisions d'une liqueur titrée dont 322 divisions saturaient 0,6125 d'acide sulfurique monohydraté. Cette quantité d'acide sulfurique correspond à 0^{sr},175 d'azote.

IV. 0^{sr},409 décomposés par la chaux sodée ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 93 divisions d'une liqueur alcaline dont 200 divisions saturaient 0,6125 d'acide sulfurique monohydraté.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.	IV.	
Carbone . .	50,51	50,35	»	»	C ^s . . 50,70
Hydrogène.	7,19	7,26	»	»	H ^s . . 7,04
Azote. . . .	»	»	20,12	19,89	Az ^s . 19,71
Oxygène. .	»	»	»	»	O ^s . . 22,55
					100,00

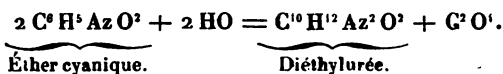
La formule



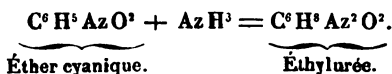
s'accorde, comme on voit, parfaitement avec les nombres trouvés par l'analyse.

Lorsque l'éther cyanique est bien pur, il n'éprouve aucune altération spontanée. J'ai conservé pendant plusieurs années de l'éther cyanique bien préparé, et en ouvrant les tubes scellés à la lampe, je l'ai retrouvé avec tous ses caractères.

Action de l'eau sur l'éther cyanique. — Au contact de l'eau l'éther cyanique se dédouble instantanément. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme de la *diéthylurée* qui se dissout dans l'eau. L'équation suivante rend compte de cette réaction :



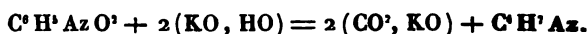
Action de l'ammoniaque sur l'éther cyanique. — L'ammoniaque aqueuse dissout instantanément l'éther cyanique avec dégagement de chaleur ; il se forme dans cette circonstance de l'*éthylurée* :



Les ammoniaques composés exercent sur l'éther cyanique une action analogue à celle de l'ammoniaque elle-même. Je décrirai ces réactions curieuses dans un prochain Mémoire.

Action des alcalis fixes sur l'éther cyanique. — Lorsqu'on agite dans un flacon bien bouché de l'éther cyanique avec une solution de potasse caustique, la couche du liquide éthéré diminue rapidement, en même temps que la température s'élève. Pendant tout le temps que dure la réaction, il est nécessaire de bien fixer le bouchon, et en même temps de refroidir les parois du flacon en le plongeant dans de l'eau froide. Sans ces précautions, la tension qu'acquièrent dans l'intérieur du vase les vapeurs d'éther

cyanique feraient sauter le bouchon, et pourraient même occasionner la rupture du flacon. Lorsque la réaction est terminée et que le liquide est refroidi, on trouve souvent, à la surface de la lessive, des cristaux de diéthylurée, formée par l'action de l'éthyliaque qui s'est dégagée sur une petite portion d'éther cyanique qui échappe à la décomposition. En ouvrant le flacon, on sent immédiatement l'odeur de l'éthyliaque qui est dissoute dans la solution de potasse. La réaction donne lieu, en effet, à la formation de 1 équivalent d'éthyliaque et de 2 équivalents d'acide carbonique, comme le démontre la formule suivante :



Action de l'éther cyanique sur l'alcool. — Lorsqu'on mélange environ volumes égaux d'éther cyanique et d'alcool absolu, et qu'on expose à la chaleur d'un bain-marie ce mélange, renfermé dans un tube de verre vert, scellé à la lampe, les deux liquides réagissent l'un sur l'autre. Au bout de quelques heures la réaction est terminée. En ouvrant le tube, après le refroidissement, on s'aperçoit immédiatement que l'odeur de l'éther cyanique a disparu; et si l'on ajoute au liquide obtenu un peu d'eau, on observe immédiatement la séparation d'une couche huileuse, plus légère que l'eau. On la décante, et on la distille dans une cornue munie d'un thermomètre. La plus grande partie du liquide passe entre 170 et 180 degrés; et, après plusieurs rectifications, il est facile d'obtenir un liquide oléagineux, doué d'une odeur qui se rapproche un peu de celle de l'éther carbonique. C'est le produit principal de la réaction de l'alcool sur l'éther cyanique. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0^{gr},2905 de matière ont donné 0,544 d'acide carbonique et 0,2545 d'eau.

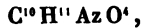
0^{gr},3465 de matière ont donné 0,656 d'acide carbonique et 0,3025 d'eau.

0^{sr},2525 de matière décomposés par la chaux sodée ont donné une quantité d'ammoniaque (ou d'éthyliaque) correspondant à 142 divisions d'une liqueur titrée dont 843 divisions saturaient 0,6125 d'acide sulfurique monohydraté.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Carbone.....	51,06	51,62	»	C ^o ... 51,28
Hydrogène...	9,72	9,68	»	H ^o ... 9,40
Azote.....	»	»	11,61	Az... 11,96
Oxygène.....	»	»	»	O ^o ... 27,36
				100,00

Ces nombres correspondent à la formule



d'après laquelle la substance analysée serait de l'*éthyluréthane*,

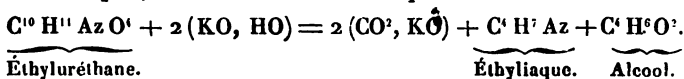


A l'état de pureté, l'éthyluréthane est un liquide étheré, doué d'une odeur particulière, rappelant beaucoup celle de l'éther carbonique. A 21 degrés, sa densité est de 0,9862. Il bout de 174 à 175 degrés. Sa densité de vapeur est de 4,071. Ce chiffre a été déduit des expériences suivantes :

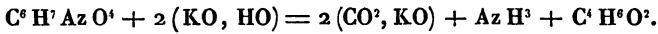
Excès du poids du ballon.....	0 ^{sr} ,446
Capacité du ballon.....	315 ^{cc} ,5
Température du bain.....	27 ^o
Température de l'air.....	20 ^o ,5
Baromètre.....	763 ^o ,5
Air restant.....	4 ^{cc}

La densité de vapeur calculée est de 4,058.

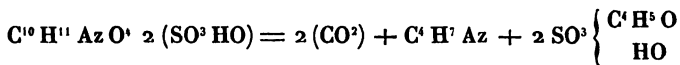
Lorsqu'on fait bouillir l'éthyluréthane avec de la potasse caustique, elle se dédouble en alcool, éthyliaque et acide carbonique, comme le fait voir l'équation suivante :



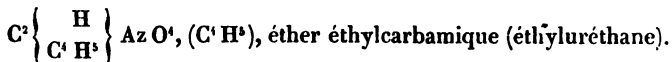
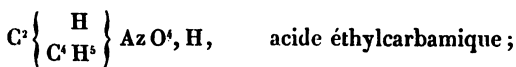
Cette réaction est complètement analogue à celle qu'éprouve, dans les mêmes circonstances, l'uréthane elle-même, et qui est exprimée par la formule suivante :



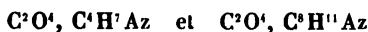
L'éthyluréthane se mêle à l'acide sulfurique, sans se décomposer à froid; mais, dès que l'on chauffe le mélange, il se dégage instantanément de l'acide carbonique. Il se forme en même temps de l'acide sulfovinique et de l'éthyliaque. L'équation suivante rend compte de ce dédoublement :



Les réactions que je viens d'indiquer font voir clairement les rapports qui existent entre l'éthyluréthane et l'uréthane, et nous permettent de fixer la constitution de la première de ces substances. Si, comme l'a démontré M. Balard, l'uréthane est l'éther carbamique, l'éthyluréthane sera nécessairement l'éther éthylcarbamique. Ces rapports vont devenir évidents à l'inspection des formules suivantes :



Si l'on retranche les éléments de 2 équivalents d'acide carbonique de la formule de l'uréthane et de celle de l'éthyluréthane, il reste, dans le premier cas, les éléments de l'éthyliaque, et, dans le second, les éléments de la diéthyliaque. Néanmoins les formules



n'expriment pas le mode de groupement des éléments dans ces deux substances, comme le démontrent parfaitement les réactions qui viennent d'être indiquées.

On obtient souvent de l'éthyluréthane comme un produit accessoire dans la préparation de l'éther cyanique. Soit que le cyanate de potasse ait retenu un peu d'alcool, soit sous l'influence d'une autre cause dont je ne puis me rendre compte, il m'est quelquefois arrivé en distillant un mélange de cyanate et de sulfovinat de potasse, d'obtenir plus d'éthyluréthane que d'éther cyanique. Il est facile, dans ces cas, d'isoler l'éthyluréthane par la distillation, car elle se sépare aisément de l'éther cyanique qui bout à 60 degrés, et de l'éther cyanurique dont le point d'ébullition n'est situé qu'à 253 degrés. Les analyses suivantes démontrent que le produit obtenu dans ces circonstances est identique avec l'éthyluréthane.

I. Produit bouillant à 174 degrés. 0^{sr},327 de matière ont donné 0,613 d'acide carbonique. La détermination de l'eau a manqué.

II. Produit bouillant à 175 degrés. 0^{sr},3455 de matière ont donné 0,649 d'acide carbonique et 0,299 d'eau.

III. 0^{sr},260 de matière décomposés par la chaux sodée ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 150 divisions d'une liqueur alcaline dont 830 divisions neutralisaient 0^{sr},6125 d'acide sulfurique monohydraté.

Ces nombres donnent, en centièmes :

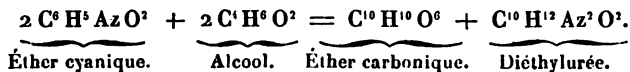
	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Carbone.	51,12	51,22	»	C ^o . . . 51,28
Hydrogène.	»	9,60	»	H ¹ . . . 9,40
Azote.	»	»	12,16	Az. . . 11,96
Oxygène.	»	»	»	O ¹ . . . 27,36
				100,00

Il est facile de se rendre compte de la formation de l'éthyluréthane lorsque l'éther cyanique réagit sur l'alcool. En

effet, les éléments de 1 équivalent d'alcool, en s'ajoutant à ceux de 1 équivalent d'éther cyanique, forment 1 molécule d'éthyluréthane :

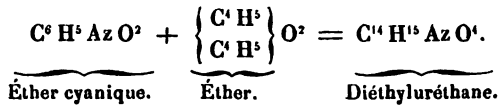


Cette réaction n'est cependant pas aussi nette que semble l'indiquer la formule précédente. En effet, lorsque l'éthyluréthane a distillé, et que le point d'ébullition s'est élevé au-dessus de 180 degrés, la petite quantité de matière qui reste dans la cornue, se prend ordinairement en une masse cristalline, par le refroidissement. Les cristaux que l'on obtient ainsi, et qu'il est facile de purifier, présentent tous les caractères de la diéthylurée. Ils se forment probablement en vertu d'une réaction secondaire qui donne naissance en même temps à une petite quantité d'éther carbonique. Faute de matière, il m'a été impossible de purifier et d'analyser cet éther. Quoi qu'il en soit, cette réaction secondaire serait exprimée par la formule



Action de l'éther cyanique sur l'éther. — L'éther ordinaire ne réagit pas ou ne réagit que très-difficilement sur l'éther cyanique. J'ai enfermé ces deux liquides si volatils dans des tubes très-forts, et, en plongeant ces tubes dans des bains d'huile, j'ai soumis le mélange qu'ils renfermaient à des températures très-élevées et à des pressions énormes. En les ouvrant, après le refroidissement, je n'ai jamais observé un dégagement de gaz; lorsque j'ai distillé le contenu, j'ai retrouvé l'éther et l'éther cyanique non altérés; seulement, à la fin de la distillation, il a passé une très-petite quantité d'un liquide volatil vers 200 degrés; ce liquide pourrait être la diéthyluréthane (éther diéthylcarbonique $C^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{array} \right\} Az O^4$, $(C^4 H^5)$, formée en vertu de la

réaction suivante :



Je dois dire cependant que les réactions qualitatives que j'ai faites avec ce produit ne me permettent pas d'affirmer qu'il constitue réellement la diéthyluréthane.

Action de l'éther cyanique sur l'acide acétique. Éthyl-acétamide. — Lorsqu'on mélange volumes égaux environ d'éther cyanique et d'acide acétique monohydraté, ces deux corps réagissent immédiatement l'un sur l'autre, même à la température ordinaire. Il se dégage du gaz carbonique pur. Lorsque la réaction est terminée, ce qui arrive assez rapidement si l'on expose le mélange à une douce chaleur, il reste dans le tube dans lequel elle s'est accomplie un liquide beaucoup moins mobile que le mélange primitif. Soumis à la distillation, ce liquide laisse dégager d'abord l'excès d'acide acétique employé, et puis le point d'ébullition s'élève rapidement jusque vers 200 degrés. A cette température, il passe un produit à peu près neutre au papier de tournesol, et qui possède tous les caractères de l'éthylacétamide (1).

Voici l'analyse de cette substance :

I. 0^{gr},337 de matière ont donné 0,676 d'acide carbonique et 0,3105 d'eau.

II. 0^{gr},336 de matière ont donné une quantité d'ammoniaque équivalente à 49 divisions d'une liqueur dont 158^{div},5 neutralisaient 0^{gr},6125 d'acide sulfurique SHO⁴.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone . . .	54,70	»	C ¹⁴ . . .	55,11
Hydrogène . .	10,22	»	H ¹⁵ . . .	10,34
Azote	»	16,10	Az . . .	16,09
Oxygène . . .	»	»	O ⁴ . . .	18,46
				<u>100,00</u>

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXX, page 491.

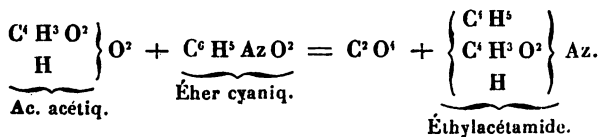
La potasse dédouble l'éthylacétamide en acétate et en éthyliaque. Cette base ayant été transformée en chlorhydrate double d'éthyliaque et de platine, 0^{gr},3585 de ce sel ont donné, par la calcination, 0^{gr},140, soit 39^{gr},0 pour 100 de platine. La formule



exige 39^{gr},1 pour 100.

L'éthylacétamide ainsi obtenue bout à 205 degrés. A + 4^o,5 sa densité est de 0,942. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique dans la solution aqueuse, l'éthylacétamide se sépare, à froid, sous la forme d'un liquide huileux qui surnage la lessive alcaline.

Rien de plus facile d'ailleurs que de se rendre compte de la formation de ce corps. En effet, la réaction de l'éther cyanique sur l'acide acétique est exprimée par l'équation suivante :



L'éthylacétamide peut être envisagée comme de l'ammoniaque dans laquelle 2 molécules d'hydrogène se trouvent remplacées, la première par le groupe C⁴H⁵, la seconde par le radical oxygéné acétyle C⁴H³O². Comme il reste encore dans cette amide 1 molécule d'hydrogène libre, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'obtenir une amide dans laquelle ce troisième équivalent disparaîtrait à son tour pour être remplacé par un groupe complexe. Je suis arrivé à ce résultat en faisant réagir l'éther cyanique sur l'acide acétique anhydre de M. Gerhardt.

Action de l'éther cyanique sur l'acide acétique anhydre. Éthylodiacétamide. — Environ volumes égaux d'éther cyanique et d'acide acétique anhydre (bouillant à 137 degrés) ont été introduits dans un tube en verre vert très-fort qui a

été scellé à la lampe, et plongé ensuite pendant quelques heures dans un bain d'huile chauffé de 180 à 200 degrés. En ouvrant le tube refroidi (1), on a remarqué un abondant dégagement d'acide carbonique qui s'est échappé avec violence.

Le liquide brun que le tube renfermait était lui-même sursaturé d'acide carbonique. Chauffé doucement, il en a laissé dégager plus de cinquante fois son volume. Soumis à la distillation, son point d'ébullition s'est élevé rapidement à 185 degrés, et la plus grande partie du liquide a passé à la distillation vers 192 degrés.

Le produit ainsi recueilli était parfaitement limpide et incolore. Sa densité est de 1,0092 à 20 degrés.

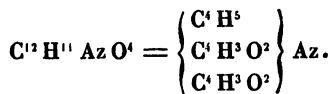
Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 9^{gr},4265 de matière ont donné 0^{gr},344 d'eau et 0,871 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	55,69	C ¹²	55,81
Hydrogène.	8,95	H ¹¹	8,52
Azote.	»	Az.	10,85
Oxygène.	»	O ¹	24,82
			<hr/> 100,00

Ces résultats conduisent à la formule



La substance analysée était donc l'*éthylldiacétamide*.

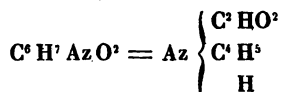
Action de l'éther cyanique sur l'acide formique. Éthylformiamide. — On a préparé de l'acide formique pur en décomposant le formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et en rectifiant le produit obtenu sur un excès de formiate

(1) Il est bon, pour diminuer la tension du gaz carbonique qu'il renferme, de n'ouvrir la pointe effilée du tube qu'après l'avoir préalablement entouré d'un mélange réfrigérant.

de plomb: le liquide ainsi obtenu, et bouillant à 100 degrés, a été mélangé avec de l'éther cyanique. A l'instant même une réaction très-vive s'est déclarée, réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'une effervescence d'acide carbonique comparable à celle que produit l'action d'un acide sur un carbonate. Pour modérer cette réaction, il a fallu plonger le tube qui renfermait le mélange dans de l'eau glacée. Le dégagement d'acide carbonique a continué pendant une journée entière, et quand il s'est arrêté, on a fermé l'extrémité du tube à la lampe et on l'a chauffé au bain-marie. En cassant la pointe après le refroidissement, il s'est dégagé une dernière portion d'acide carbonique; et l'on a obtenu un liquide incolore renfermant un excès d'éther cyanique, et qui a été soumis à la distillation. La plus grande partie du liquide a passé de 198 à 200 degrés, et l'on a obtenu ainsi un produit parfaitement incolore, neutre, possédant une saveur douce. C'est l'*éthylformiamide*.

A + 2 degrés, la densité de ce corps est de 0,967; il bout à 199 degrés. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool; la potasse le dédouble à l'ébullition en acide formique et en éthylamine.

Sa composition est représentée par la formule



qui se déduit de l'analyse suivante :

0^{gr},3225 de matière ont donné 0,285 d'eau et 0,586 d'acide carbonique.

Ce qui donne, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	49,55	C ²	49,31
Hydrogène.	9,80	H ³	9,45
Azote.	”	Az.	19,17
Oxygène.	”	O ²	22,07
			<hr/>
			100,00

J'ai constaté que l'éther cyanique attaque un grand nombre d'autres acides ; les produits que l'on obtient dans ces réactions sont des amides dont la composition est facile à prévoir.

Éther cyanurique. — Le résidu de la préparation de l'éther cyanique se prend ordinairement en une masse de cristaux formés par de l'éther cyanurique. Il est facile de purifier ces cristaux en les faisant dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. On les obtient ainsi incolores et sous la forme de prismes volumineux.

L'éther cyanurique fond à 95 degrés. Son point d'ébullition est situé à 253 degrés : il est parfaitement neutre. L'alcool le dissout facilement, surtout lorsqu'il est concentré. Lorsqu'on ajoute de l'eau froide à une solution alcoolique d'éther cyanurique, ce corps se précipite à l'état cristallin : il n'est pourtant pas complètement insoluble dans l'eau ; car lorsqu'on le fait bouillir avec ce liquide, il s'en dissout une partie qui cristallise par le refroidissement. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique, ou mieux encore lorsqu'on le fait fondre avec de l'hydrate de potasse, il se dédouble en acide carbonique et en éthyliaque ; cette réaction, dont il est très-facile de se rendre compte, peut être utilisée avec avantage pour la préparation de cette base. L'ammoniaque aqueuse n'altère pas l'éther cyanurique ; lorsqu'on la fait chauffer dans un tube fermé avec cet éther, elle en dissout une certaine quantité, qu'elle laisse cristalliser sans altération par le refroidissement.

La composition de l'éther cyanurique est représentée par la formule



qui est un multiple par 3 de celle qui représente la composition de l'éther cyanique.

Ces deux produits, l'éther cyanurique et l'éther cya-

nique sont donc polymériques, comme l'établissent d'ailleurs les analyses suivantes :

I. 0^{gr},4965 de matière ont donné 0,922 d'acide carbonique et 0,320 d'eau.

II. 0^{gr},397 de matière ont donné 0,7295 d'acide carbonique et 0,261 d'eau.

III. 0^{gr},3755 de matière ont donné 0,694 d'acide carbonique et 0,232 d'eau.

IV. 0^{gr},568 de matière ont donné 1,0635 d'acide carbonique et 0,364 d'eau.

V. 0^{gr},429 de matière décomposés par la chaux sodée ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 105 divisions d'une liqueur alcaline dont 211 divisions neutralisaient 0,6125 d'acide sulfurique monohydraté.

VI. 0^{gr},361 de matière ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 91,5 divisions d'une liqueur dont 224 divisions neutralisaient 0,6125 de potasse.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone . . .	50,60	50,11	50,40	51,05	»	»
Hydrogène .	7,15	7,04	6,86	7,11	»	»
Azote	»	»	»	»	20,29	19,77
Oxygène . . .	»	»	»	»	»	»
				Théorie.		
				C ¹⁸	50,70	
				H ¹⁸	7,04	
				Az ³	19,71	
				O ⁶	22,55	
					<u>100,00</u>	

Je ne pense pas que l'éther cyanurique que je viens de décrire soit le seul produit solide qui résulte de l'action du cyanate de potasse sur le sulfovinat de la même base. J'ai obtenu dans quelques circonstances des produits qui diffé-

raient, par leurs propriétés et par leur composition, de l'éther cyanurique tribasique; mais je n'ai pas obtenu ces produits en quantité suffisante pour pouvoir les étudier, et il m'est impossible même d'indiquer les conditions de leur formation. Quoi qu'il en soit, je pense qu'il existe d'autres éthers cyanuriques que celui qui vient d'être décrit. J'indiquerai, dans mon Mémoire sur les urées, le mode de formation et la composition d'un de ces produits.

Éther méthylcyanique. — On le prépare en distillant un mélange de 2 parties de sulfométhylate de potasse avec 1 partie de cyanate de potasse. On conduit l'opération comme je l'ai indiqué en traitant de la préparation de l'éther cyanique lui-même. Pour qu'elle réussisse, il est nécessaire de refroidir le récipient avec le plus grand soin, avec un mélange réfrigérant; malgré cette précaution, il arrive presque toujours que les gaz permanents qui se dégagent, entraînent une certaine quantité de vapeurs méthylcyaniques. Il est bon de s'en garantir en les dirigeant soit dans une bonne cheminée, soit dans un flacon refroidi et renfermant un peu d'ammoniaque caustique qui les condense. Ajoutons que le sulfométhylate de potasse qui sert à cette préparation doit être bien cristallisé en tables, et que ces cristaux, naturellement anhydres, doivent être soigneusement débarrassés de l'eau d'interposition.

Quand le succès de l'opération a été assuré par toutes ces précautions, et surtout par l'emploi de cyanate de potasse très-récemment préparé, il se condense dans le récipient un liquide très-mobile qui surnage des cristaux. Le liquide, c'est l'éther méthylcyanique, les cristaux sont l'éther méthylcyanurique.

Après l'avoir rectifié, on l'obtient sous la forme d'un liquide incolore, léger, très-mobile et très-volatil. Il bout à environ 40 degrés. Ses vapeurs sont irritantes et suffoquantes au plus haut degré.

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

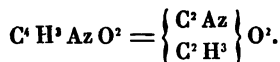
I. 0^{gr},452 de matière ont donné 0,696 d'acide carbonique et 0,219 d'eau.

II. 0^{gr},467 de matière ont donné 0,726 d'acide carbonique et 0,234 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.	41,99	42,39	C ¹	42,10
Hydrogène. . . .	5,37	5,56	H ³	5,26
Azote.	"	"	Az. . . .	24,56
Oxygène.	"	"	O ²	28,08
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule



Les analyses précédentes ont été faites sur des produits parfaitement purs, rectifiés deux fois, et provenant de préparations différentes. Lorsqu'on distille l'éther méthylecyanurique brut, le liquide entre en ébullition avant que le thermomètre marque 38 degrés; et lorsqu'il atteint 40 degrés, une grande partie de l'éther a déjà passé dans le récipient. J'ai fait plusieurs analyses de produits moins purs, et, chose curieuse, j'ai toujours obtenu dans mes analyses un excès assez notable de carbone.

Sans doute, cette particularité tient au mélange de quelque produit volatil et riche en carbone. Au surplus, le manque de matière, le peu de stabilité de ces combinaisons, et par-dessus tout la grande difficulté qu'on éprouve à manier l'éther méthylecyanique dont l'odeur rend ces recherches très-pénibles, toutes ces circonstances m'ont empêché d'approfondir ce sujet.

L'éther méthylecyanique possède d'ailleurs les propriétés

générales des éthers cyaniques. La potasse le transforme en acide carbonique et en méthyliaque ; l'ammoniaque s'y combine en formant de la méthylurée ; sous l'influence de l'eau , il se dédouble en acide carbonique et en diméthylurée. J'ai étudié toutes ces réactions , et je les ai trouvées parfaitement semblables à celles que j'ai décrites en détail en traitant de l'éther cyanique.

Mais l'éther méthylcyanique possède une propriété toute spéciale et très-curieuse à coup sûr : je veux parler de la facilité avec laquelle il se transforme en éther méthylcyanurique. Lorsqu'on abandonne à lui-même un tube renfermant de l'éther méthylcyanique parfaitement limpide, et scellé hermétiquement à la lampe , on trouve bientôt au fond des cristaux remarquables par leur volume, leur régularité et leur transparence. La production de ces cristaux augmente jusqu'à ce que le liquide tout entier soit pris en une masse formée par leur agglomération. Cette transformation est plus ou moins rapide ; ordinairement elle exige une quinzaine de jours pour s'accomplir entièrement ; une fois je l'ai vue se terminer en cinq minutes, toute la masse de l'éther méthylcyanique s'étant transformée, sous mes yeux, avec dégagement de chaleur en éther méthylcyanique. Dans une préparation qui avait été faite en grand, et qui avait bien réussi, une portion du produit obtenu a été introduite dans un tube et mise de côté pendant huit jours ; au bout de ce temps, le liquide s'était transformé en une masse cristalline imprégnée seulement d'une quantité insignifiante d'une eau mère épaisse et jaunâtre. Quelques-uns de ces cristaux, isolés et lavés avec un peu d'alcool, ont été séchés et soumis à l'analyse. Ils présentaient exactement la composition de l'éther méthylcyanique comme le démontre l'analyse suivante :

0^{gr},302 de matière ont donné 0,469 d'acide carbonique et 0,1515 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	42,34	C'.....	42,10
Hydrogène.....	5,56	H ³	5,26
Azote.....	»	Az.....	24,56
Oxygène.....	»	O ²	28,08
			100,00

L'éther méthylcyanique et le produit solide de sa transformation spontanée sont donc isomériques l'un avec l'autre, et il est évident que ce produit solide n'est autre chose que l'éther méthylcyanurique lui-même.

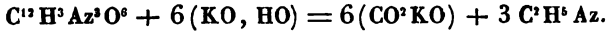
Éther méthylcyanurique. — C'est le produit le plus abondant de la réaction du cyanate de potasse sur le sulfométhylate de potasse. Il est très-facile de le purifier en le lavant avec un peu d'alcool froid, pour le débarrasser d'un produit jaunâtre et visqueux qui l'accompagne presque toujours, et en le dissolvant ensuite dans l'alcool étendu et bouillant qui le laisse déposer par le refroidissement. Après plusieurs cristallisations on l'obtient sous la forme de prismes opaques et parfaitement incolores. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau froide, mais quelque peu solubles dans l'eau bouillante, qui les laisse déposer par le refroidissement. Ces cristaux fondent de 175 à 176 degrés; le liquide fondu entre en ébullition à 274 degrés (1).

Fondus avec de l'hydrate de potasse, ils se dédoublent en acide carbonique et en méthyliaque (2), comme le fait

(1) L'éther méthylcyanurique présente cette singulière anomalie, que son point d'ébullition est plus élevé que celui de l'éther cyanurique situé à 253 degrés. D'après la loi établie par M. H. Kopp, ce dernier éther devrait bouillir à une température supérieure de $3 \times 19^{\circ} = 57$ degrés environ au-dessus du point d'ébullition de l'éther méthylcyanurique.

(2) Pour préparer de la méthyliaque, il est inutile d'employer de l'éther méthylcyanique ou de l'éther méthylcyanurique purs; le produit brut de la réaction du cyanate sur le sulfométhylate donne de la méthyliaque par-

voir la formule suivante :



La composition de l'éther méthylcyanurique a été établie par les analyses suivantes :

I. 0^{gr},375 de matière ont donné 0,582 d'acide carbonique et 0,1945 d'eau,

II. 0^{gr},536 de matière ont donné 0,256 d'eau et 0,824 d'acide carbonique.

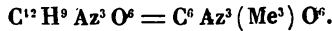
III. 0^{gr},273 de matière ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 87 divisions d'une liqueur alcaline dont 224 divisions neutralisaient 0,6125 d'acide sulfurique monohydraté.

IV. 0^{gr},311 de matière ont donné une quantité d'ammoniaque correspondant à 370 divisions d'une solution alcaline dont 845 divisions saturaient 0,6215 d'acide sulfurique monohydraté.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.					Théorie.
	I.	II.	III.	IV.		
Carbone . . .	42,32	41,92	»	»	C ¹² . .	42,10
Hydrogène . .	5,76	5,30	»	»	H ¹ . .	5,26
Azote	»	»	24,89	24,60	Az ³ . .	24,56
Oxygène . . .	»	»	»	»	O ⁶ . .	28,08
						<hr/> 100,00

et conduisent à la formule



Si l'on jette un coup d'œil général sur les réactions précédemment décrites, on voit que les éthers cyaniques se dédoublent sous l'influence d'un grand nombre d'agents

faitement pure, lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique. Pour terminer promptement l'opération, il est bon de réduire le liquide à siccité, par l'évaporation, et de fondre ensuite le résidu dans le ballon même qui a servi à faire bouillir la matière avec la potasse.

en formant soit des alcaloïdes, soit des amides, ou, en général, des corps qui se rattachent à l'ammoniaque. La formation de ces corps est due à la tendance que possède la molécule du cyanogène à se dédoubler, en présence de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque. ●

On sait, d'après les belles recherches de MM. Williamson et Gerhardt, qu'un nombre de composés peuvent être rattachés au type *eau*, c'est-à-dire qu'on peut comparer leur constitution à celle de l'eau elle-même. Si l'on représente la constitution de l'eau par la formule



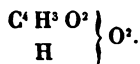
on conçoit, en effet, qu'un nombre infini de composés puissent dériver de l'eau par la substitution d'un ou de deux groupes complexes à 1 ou 2 molécules d'hydrogène.

● Les composés cyaniques, les éthers cyaniques en particulier, se dédoublent avec une grande facilité au contact de l'eau : il résulte des expériences qui ont été décrites précédemment qu'ils se décomposent aussi d'une manière très-nette en présence de certains corps que l'on peut rattacher au type eau, comme les alcools et les acides. Il est évident que dans ces réactions il ne saurait se former de l'ammoniaque ; on remarque, au contraire, que les groupes complexes qui existent dans ces corps se substituent à l'hydrogène de l'ammoniaque comme ils peuvent se substituer à l'hydrogène de l'eau. Les amides qui se forment ainsi par la réaction de l'éther cyanique sur les alcools et les acides, peuvent donc être considérées comme dérivant de l'ammoniaque ; on peut les ramener au type ammoniaque comme les alcaloïdes eux-mêmes. Ces vues sur la constitution des amides en général ont été développées par MM. Gerhardt et Chiozza (1), et me paraissent très-dignes de l'attention

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 86.

des chimistes. En les méditant, il m'a semblé cependant qu'il était difficile de les étendre à toutes les amides, principalement aux acides amidés qui sont formés par les acides tribasiques. J'ai été conduit ainsi à énoncer sur la constitution des amides une autre hypothèse, que je vais développer en terminant ce Mémoire.

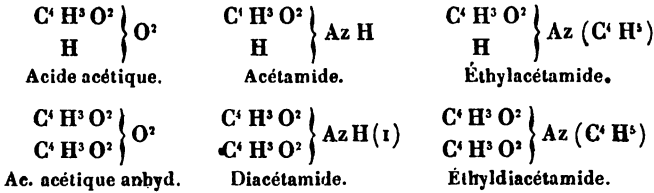
On peut admettre que les amides, que l'on a depuis longtemps rattachées aux acides, dérivent, comme eux, du type eau. En adoptant les équivalents généralement usités, on doit considérer les acides monobasiques comme dérivant de 2 molécules d'eau, ainsi que M. Gerhardt l'a démontré : l'oxygène de ces 2 molécules d'eau occupe, pour ainsi dire, une place distincte dans la molécule de l'acide lui-même, et ne doit pas être confondu avec l'oxygène que renferme le groupe complexe substitué à une des molécules d'hydrogène. On exprime parfaitement ces relations en écrivant de la manière suivante la formule de l'acide acétique, que nous prendrons pour exemple :



Cela étant posé, rien n'est plus facile que d'expliquer la formation, et de représenter la constitution des amides formées par les acides monobasiques. Deux molécules d'hydrogène de l'ammoniaque enlèvent les 2 molécules d'oxygène placées en dehors du groupe binaire, et le résidu Az H se substitue à cet oxygène. A ce point de vue, une amide n'est donc autre chose qu'un acide dans lequel les 2 molécules d'oxygène du type primitif *eau* ont été remplacées par le résidu Az H de 1 molécule d'ammoniaque ayant perdu 2 équivalents d'hydrogène. Cette substitution ne modifie aucunement la forme générale ou le type de la combinaison, qui reste parfaitement intact.

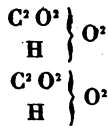
Il suffit de jeter les yeux sur les formules suivantes pour

saisir toute la simplicité de ces relations :



Il est évident que rien n'empêche de substituer un groupe complexe à l'hydrogène du résidu Az H. C'est par une semblable substitution que sont formées l'éthylacétamide et l'éthylacétamide.

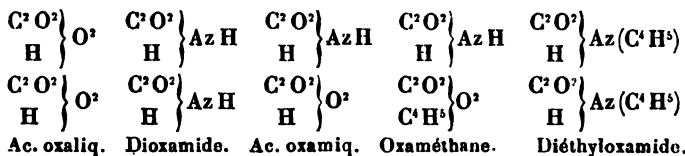
Examinons maintenant la constitution des amides formées par les acides polybasiques. Les acides bibasiques dérivent, d'après M. Gerhardt, de 2 molécules d'eau. Dans la notation généralement usitée, on est obligé de les faire dériver de 2 groupes binaires de molécules d'eau. On peut supposer que, dans chacun de ces groupes, 1 molécule d'hydrogène se trouve remplacée par 1 groupe acidifiant, de telle sorte qu'un acide bibasique peut être envisagé comme formé par l'union de deux groupes monobasiques conjugués. D'après cela, la constitution de l'acide oxalique se trouvera exprimée par la formule suivante :



Les amides de l'acide oxalique se forment par l'intervention de 1 ou de 2 molécules d'ammoniaque, et par l'élimination de 1 ou de 2 molécules d'eau. En appliquant les principes qui viennent de nous guider, on peut représenter

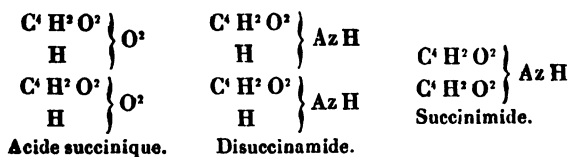
(1) Il sera très-facile de préparer ce corps en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans de l'acide acétique anhydre.

la constitution de ces amides de la manière suivante :



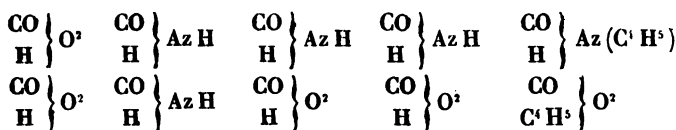
L'acide succinique, autre acide bibasique, peut être envisagé comme renfermant deux groupes monobasiques (C¹H³O²).

Si l'on se place dans des conditions telles, que 2 équivalents d'ammoniaque puissent réagir sur cet acide, on obtient, par suite de l'élimination de 4 molécules d'eau, le composé qu'il convient d'appeler disuccinamide. Si, au contraire, on détermine la formation de 4 équivalents d'eau en faisant réagir 1 seul équivalent d'ammoniaque sur l'acide succinique, l'hydrogène de l'ammoniaque ne suffit plus pour la formation de cette eau. La molécule d'ammoniaque ne perd dans ces conditions que 2 équivalents d'hydrogène, auxquels viennent se joindre les 2 équivalents d'hydrogène basique des deux groupes succiniques. On obtient, dans ces conditions, la *succinimide* de MM. Laurent et Gerhardt, improprement appelée bisuccinamide par M. F. Darcet. Les formules suivantes expriment la constitution de ces amides :



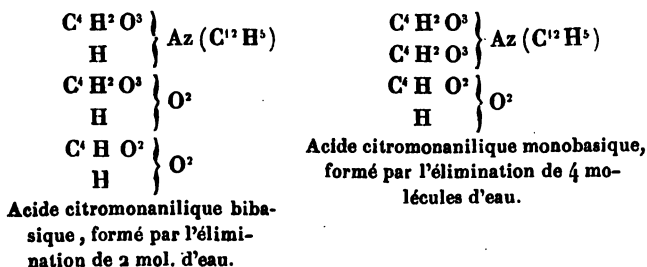
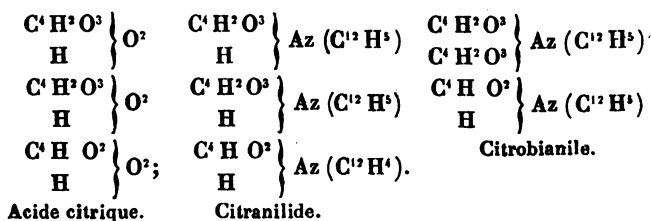
Pour choisir un dernier exemple, je vais indiquer comment j'envisage la constitution des amides de l'acide carbonique lui-même, acide bibasique, que l'on doit faire dériver, par conséquent, de deux groupes de molécules

d'eau :



Ac. carbon. Carbamide. Ac. carbamiq. Uréthane. Éthyluréthane.
(hydrate hypo-
thétique).

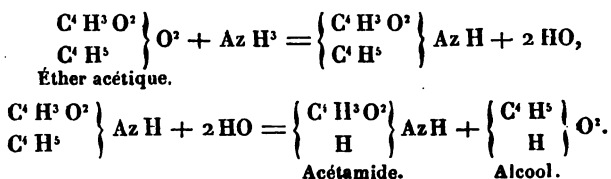
On n'a obtenu qu'un petit nombre d'amides dérivant d'acides tribasiques. Il me paraît, par conséquent, inutile de compliquer cet exposé rapide en indiquant tous les cas qu'il est possible de prévoir relativement à la formation de ces amides complexes. Mais, pour montrer combien il est facile de les faire entrer dans le cadre qui vient d'être tracé, j'indiquerai cependant comment je conçois la constitution des anilides de l'acide citrique, récemment découvertes par M. Pebal.



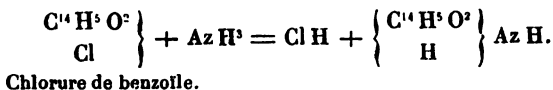
Les développements qui précèdent s'appliquent plus par-

ticulièrement au mode de formation le plus ordinaire des amides, c'est-à-dire à l'action que l'ammoniaque exerce sur les acides, ou, si l'on veut, à l'action de la chaleur sur un sel ammoniacal; je vais démontrer maintenant que les vues qui viennent d'être énoncées s'accordent parfaitement avec les autres modes de formation des amides.

1°. Quand l'ammoniaque réagit sur un éther composé, l'éther acétique par exemple, voici ce qui se passe : l'ammoniaque enlève les 2 molécules d'oxygène qui se trouvent en dehors des groupes; il se forme 2 molécules d'eau, qui réagissent par double décomposition sur les deux groupes de l'éther de manière à donner naissance à une amide et à de l'alcool. La réaction se décompose, pour ainsi dire, en deux phases, comme le montrent les formules suivantes :

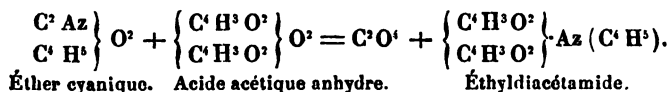


2°. Quand l'ammoniaque réagit sur le chlorure d'un radical oxygéné, 2 molécules d'hydrogène se séparent de l'ammoniaque : l'une d'elles forme avec le chlore de l'acide chlorhydrique, qui est éliminé; l'autre se substitue au chlore, et le résidu Az H s'unit au groupe binaire modifié par substitution :



3°. Quand l'éther cyanique réagit sur un acide hydraté ou anhydre, sur l'acide acétique anhydre par exemple, le carbone du cyanogène s'unit à l'oxygène de l'éther et à l'oxygène de l'acide; il se dégage de l'acide carbonique, et

le résidu Az (C⁴H⁵) de l'éther se porte intégralement sur les deux groupes de l'acide acétique anhydre :



En adoptant les vues qui viennent d'être énoncées, on s'explique d'une manière satisfaisante les propriétés acides de certaines amides. Il est évident, en effet, que l'acide oxamique doit être un acide, et un acide monobasique, puisqu'il renferme intégralement l'un des deux groupements monobasiques de l'acide oxalique. On conçoit fort bien, en outre, que même les amides que l'on a considérées jusqu'ici comme neutres, et qui ne renferment pas d'oxygène en dehors des groupements conjugués, puissent, dans certaines circonstances, échanger l'hydrogène basique des groupes primitifs de l'acide ou même l'hydrogène du résidu AzH, non-seulement contre un groupe organique, mais même contre un métal.

SUR LA COLORATION DES SELS MANGANEUX ;

PAR M. GORGEU.

PREMIÈRE PARTIE.

Purification des sels manganoux.

La véritable cause de la coloration des sels manganoux n'a pas encore été déterminée. Les chimistes reconnaissent bien qu'en général ils présentent, à l'état de cristaux comme sous forme de dissolution, une faible teinte rose, mais ils pensent qu'elle leur est étrangère, et que suffisamment purifiés ils sont incolores. Quant à cette couleur rose, ils

l'attribuent soit à une petite quantité d'acide permanganique ou d'un sel manganique, soit à la présence d'un sel de cobalt, soit enfin, et c'est l'opinion la plus généralement admise, à l'influence simultanée de ces deux dernières causes.

D'après les expériences que j'ai entreprises sur ce sujet, je crois pouvoir conclure que *les dissolutions manganenses ont une couleur rose indépendante des trois causes précédemment citées.*

Avant tout, je ferai observer que la présence de l'acide permanganique est inadmissible : il suffit de se rappeler que les permanganates sont immédiatement décolorés par les dissolutions manganenses, avec production d'un sur-oxyde insoluble. Il me suffira donc maintenant, pour établir la coloration propre des sels de manganèse, de montrer qu'on les obtient encore roses après en avoir enlevé la totalité du sesquioxyde et du cobalt. Je commencerai par prouver que le sesquioxyde n'est *jamais* la seule cause de la coloration. J'ai constaté, en effet, que les dissolutions manganiques sont instantanément décolorées par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et le sulfure de manganèse ; or, après l'addition de ces réactifs, les liqueurs manganenses restent toujours roses : on ne peut donc plus attribuer cette teinte persistante à une cause étrangère autre que le cobalt.

Parmi les sels de manganèse cristallisés du commerce, le sulfate est celui qui m'a le plus souvent servi dans mes recherches. Il peut contenir, entre autres impuretés, de petites quantités de sels de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, tous métaux qui, à cause de leur couleur, doivent apporter quelque changement dans la teinte des dissolutions manganenses. Il était donc indispensable que le procédé à l'aide duquel je voulais séparer la totalité du cobalt, me permît aussi d'éliminer complètement les trois autres métaux.

Les procédés indiqués jusqu'à présent pour purifier les

sels de manganèse sont dus à MM. Barreswil (*Annales*, 3^e série, t. XVII), Lassaigne (*Annales*, 2^e série, t. XL), Lefort (*The Chimist*, 1852), Reuben Philipps (*The Chimist*, 1846), et Voelcker (Berzelius, 1848). Ceux de MM. Barreswil et Voelcker seuls conduisent à des résultats satisfaisants. Le premier repose sur l'emploi simultané du carbonate de baryte et de l'hydrogène sulfuré; ainsi que l'a fait remarquer M. Strecker, ce procédé est surtout efficace par suite de la production de sulfure de barium. Le second, basé sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque, est encore plus expéditif et plus sûr, mais il présente l'inconvénient d'introduire des sels ammoniacaux dans les liqueurs.

Le mode de purification auquel je me suis arrêté repose sur la propriété que possède le sulfure manganoux, surtout en présence de l'acide sulfhydrique, de précipiter complètement de leurs dissolutions le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel. Une eau contenant $\frac{1}{2,000,000}$ de ces métaux en dissolution noircit encore à l'ébullition une quantité notable de sulfure.

La même précipitation peut être effectuée en présence du manganèse à chaud ou à froid : à chaud, en maintenant pendant assez longtemps à l'ébullition le mélange de la dissolution impure et du sulfure; à froid, en agitant pendant quelques minutes ce même mélange, saturé préalablement d'hydrogène sulfuré. Cette dernière méthode présente le double avantage d'opérer plus facilement et plus promptement une purification complète. Il suffit, en effet, de verser dans la liqueur impure et concentrée une dissolution de sulfure barytique saturée d'hydrogène sulfuré; il y a en même temps production de sulfure manganoux et dégagement d'acide sulfhydrique. Une fois le mélange saturé de gaz, on agite pendant quelques minutes, on filtre une partie de la liqueur et l'on reconnaît la purification terminée lorsque, par une nouvelle addition de réactif, on

obtient un précipité *couleur de chair* sans aucun mélange de noir. Il faut surtout avoir soin que les liqueurs soient bien saturées d'hydrogène sulfuré.

Le principe de la purification repose sur une propriété précieuse que possède l'eau saturée de gaz sulfhydrique, de ne pas dissoudre les sulfures de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, et au contraire de pouvoir tenir en dissolution une proportion notable de sulfure manganoux. Une fois ce fait connu, il est facile d'expliquer comment s'effectue la purification. Lorsque la solution est saturée d'hydrogène sulfuré, elle dissout du sulfure manganoux; celui-ci, d'après la loi du double échange, précipite à l'état de sulfure insoluble une certaine quantité des métaux étrangers; une nouvelle proportion de sulfure manganoux entre alors en dissolution pour continuer la précipitation, et ainsi de même jusqu'à ce que la totalité des métaux étrangers ait été éliminée.

Des dissolutions d'azotate, de chlorure, de sulfate, d'acétate manganoux ainsi purifiées restent toujours roses. Si l'on admet que leur teinte soient due à des causes étrangères, comme les sels manganiques sont décomposés par les réactifs employés à la purification, il faut nécessairement l'attribuer dans ces circonstances à une petite quantité de cobalt sur laquelle le sel de manganèse aura empêché le sulfure d'agir : il me faut donc prouver qu'il ne reste point de cobalt dans la liqueur.

Pour y parvenir, j'admets que la cause de la coloration persistante soit une certaine quantité de cobalt échappée à l'action du sulfure; si l'on évalue cette proportion, en comparant entre elles dans des tubes de même diamètre les teintes des dissolutions de manganèse et de cobalt, on trouve qu'une dissolution de sulfate de manganèse pur renfermant la moitié de son poids de sel, présente, après avoir été purifiée, une teinte rose sensiblement de même inten-

sels de manganèse sont dus à MM. Barreswil (*Annales*, 3^e série, t. XVII), Lassaigne (*Annales*, 2^e série, t. XL), Lefort (*The Chimist*, 1852), Reuben Philipps (*The Chimist*, 1846), et Voelcker (Berzelius, 1848). Ceux de MM. Barreswil et Voelcker seuls conduisent à des résultats satisfaisants. Le premier repose sur l'emploi simultané du carbonate de baryte et de l'hydrogène sulfuré; ainsi que l'a fait remarquer M. Strecker, ce procédé est surtout efficace par suite de la production de sulfure de barium. Le second, basé sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque, est encore plus expéditif et plus sûr, mais il présente l'inconvénient d'introduire des sels ammoniacaux dans les liqueurs.

Le mode de purification auquel je me suis arrêté repose sur la propriété que possède le sulfure manganoux, surtout en présence de l'acide sulfhydrique, de précipiter complètement de leurs dissolutions le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel. Une eau contenant $\frac{1}{200000}$ de ces métaux en dissolution noircit encore à l'ébullition une quantité notable de sulfure.

La même précipitation peut être effectuée en présence du manganèse à chaud ou à froid : à chaud, en maintenant pendant assez longtemps à l'ébullition le mélange de la dissolution impure et du sulfure; à froid, en agitant pendant quelques minutes ce même mélange, saturé préalablement d'hydrogène sulfuré. Cette dernière méthode présente le double avantage d'opérer plus facilement et plus promptement une purification complète. Il suffit, en effet, de verser dans la liqueur impure et concentrée une dissolution de sulfure barytique saturée d'hydrogène sulfuré; il y a en même temps production de sulfure manganoux et dégagement d'acide sulfhydrique. Une fois le mélange saturé de gaz, on agite pendant quelques minutes, on filtre une partie de la liqueur et l'on reconnaît la purification terminée lorsque, par une nouvelle addition de réactif, on

obtient un précipité *couleur de chair* sans aucun mélange de noir. Il faut surtout avoir soin que les liqueurs soient bien saturées d'hydrogène sulfuré.

Le principe de la purification repose sur une propriété précieuse que possède l'eau saturée de gaz sulfhydrique, de ne pas dissoudre les sulfures de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, et au contraire de pouvoir tenir en dissolution une proportion notable de sulfure manganoux. Une fois ce fait connu, il est facile d'expliquer comment s'effectue la purification. Lorsque la solution est saturée d'hydrogène sulfuré, elle dissout du sulfure manganoux; celui-ci, d'après la loi du double échange, précipite à l'état de sulfure insoluble une certaine quantité des métaux étrangers; une nouvelle proportion de sulfure manganoux entre alors en dissolution pour continuer la précipitation, et ainsi de même jusqu'à ce que la totalité des métaux étrangers ait été éliminée.

Des dissolutions d'azotate, de chlorure, de sulfate, d'acétate manganoux ainsi purifiées restent toujours roses. Si l'on admet que leur teinte soient due à des causes étrangères, comme les sels manganiques sont décomposés par les réactifs employés à la purification, il faut nécessairement l'attribuer dans ces circonstances à une petite quantité de cobalt sur laquelle le sel de manganèse aura empêché le sulfure d'agir : il me faut donc prouver qu'il ne reste point de cobalt dans la liqueur.

Pour y parvenir, j'admets que la cause de la coloration persistante soit une certaine quantité de cobalt échappée à l'action du sulfure; si l'on évalue cette proportion, en comparant entre elles dans des tubes de même diamètre les teintes des dissolutions de manganèse et de cobalt, on trouve qu'une dissolution de sulfate de manganèse pur renfermant la moitié de son poids de sel, présente, après avoir été purifiée, une teinte rose sensiblement de même inten-

sels de manganèse sont dus à MM. Barreswil (*Annales*, 3^e série, t. XVII), Lassaigue (*Annales*, 2^e série, t. XL), Lefort (*The Chimist*, 1852), Reuben Philipps (*The Chimist*, 1846), et Voelcker (Berzelius, 1848). Ceux de MM. Barreswil et Voelcker seuls conduisent à des résultats satisfaisants. Le premier repose sur l'emploi simultané du carbonate de baryte et de l'hydrogène sulfuré; ainsi que l'a fait remarquer M. Strecker, ce procédé est surtout efficace par suite de la production de sulfure de barium. Le second, basé sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque, est encore plus expéditif et plus sûr, mais il présente l'inconvénient d'introduire des sels ammoniacaux dans les liqueurs.

Le mode de purification auquel je me suis arrêté repose sur la propriété que possède le sulfure manganoux, surtout en présence de l'acide sulfhydrique, de précipiter complètement de leurs dissolutions le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel. Une eau contenant $\frac{1}{100000}$ de ces métaux en dissolution noircit encore à l'ébullition une quantité notable de sulfure.

La même précipitation peut être effectuée en présence du manganèse à chaud ou à froid: à chaud, en maintenant pendant assez longtemps à l'ébullition le mélange de la dissolution impure et du sulfure; à froid, en agitant pendant quelques minutes ce même mélange, saturé préalablement d'hydrogène sulfuré. Cette dernière méthode présente le double avantage d'opérer plus facilement et plus promptement une purification complète. Il suffit, en effet, de verser dans la liqueur impure et concentrée une dissolution de sulfure barytique saturée d'hydrogène sulfuré; il y a en même temps production de sulfure manganoux et dégagement d'acide sulfhydrique. Une fois le mélange saturé de gaz, on agite pendant quelques minutes, on filtre une partie de la liqueur et l'on reconnaît la purification terminée lorsque, par une nouvelle addition de réactif, on

obtient un précipité *couleur de chair* sans aucun mélange de noir. Il faut surtout avoir soin que les liqueurs soient bien saturées d'hydrogène sulfuré.

Le principe de la purification repose sur une propriété précieuse que possède l'eau saturée de gaz sulfhydrique, de ne pas dissoudre les sulfures de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel, et au contraire de pouvoir tenir en dissolution une proportion notable de sulfure manganoux. Une fois ce fait connu, il est facile d'expliquer comment s'effectue la purification. Lorsque la solution est saturée d'hydrogène sulfuré, elle dissout du sulfure manganoux; celui-ci, d'après la loi du double échange, précipite à l'état de sulfure insoluble une certaine quantité des métaux étrangers; une nouvelle proportion de sulfure manganoux entre alors en dissolution pour continuer la précipitation, et ainsi de même jusqu'à ce que la totalité des métaux étrangers ait été éliminée.

Des dissolutions d'azotate, de chlorure, de sulfate, d'acétate manganoux ainsi purifiées restent toujours roses. Si l'on admet que leur teinte soient due à des causes étrangères, comme les sels manganiques sont décomposés par les réactifs employés à la purification, il faut nécessairement l'attribuer dans ces circonstances à une petite quantité de cobalt sur laquelle le sel de manganèse aura empêché le sulfure d'agir : il me faut donc prouver qu'il ne reste point de cobalt dans la liqueur.

Pour y parvenir, j'admets que la cause de la coloration persistante soit une certaine quantité de cobalt échappée à l'action du sulfure; si l'on évalue cette proportion, en comparant entre elles dans des tubes de même diamètre les teintes des dissolutions de manganèse et de cobalt, on trouve qu'une dissolution de sulfate de manganèse pur renfermant la moitié de son poids de sel, présente, après avoir été purifiée, une teinte rose sensiblement de même inten-

sité qu'une liqueur contenant 0,267 pour 100 de chlorure de cobalt cristallisé.

Dans l'hypothèse où l'on se place, le rapport du cobalt au manganèse serait donc de $\frac{4}{1000}$ environ. Or le sulfure de barium dans la dissolution manganeeuse donne naissance à un précipité *couleur de chair* pur. Si avant de verser ce réactif on ajoute une proportion de cobalt égale à la cent-cinquantième partie de la quantité que la liqueur est supposée contenir, ou, en d'autres termes, un peu plus que $\frac{1}{10000}$ du poids du manganèse, on obtient immédiatement à froid un précipité noirâtre. Les résultats seraient certainement les mêmes en opérant avec le chlorure et l'azotate. Or, si l'on admet que la dissolution renferme déjà une certaine proportion de cobalt, comment expliquer qu'une quantité cent cinquante fois plus petite communique une nuance toute différente au sulfure manganeeux ? Peut-on supposer qu'il existe entre les sels de manganèse et ceux de cobalt des combinaisons définies, dans lesquelles le rapport des deux métaux serait invariablement de $\frac{4}{1000}$, à moins d'un quarante-millième.

Je crois donc avoir prouvé que les trois causes de coloration attribuées par les chimistes aux sels manganeeux sont insuffisantes pour rendre compte dans tous les cas de cette coloration, et il résulterait de cet examen que *les dissolutions concentrées des sels de protoxyde de manganèse purs sont colorées en rose*.

Une expérience qui prouverait que le manganèse dans des sels préparés par des méthodes très-différentes possède le même pouvoir colorant, me semblerait confirmer de nouveau cette conclusion. Pour y arriver, j'ai préparé des dissolutions de chlorure manganeeux telles, que sous le même volume elles contiennent le même poids de manganèse : l'une d'elles avait été faite à l'aide d'un oxyde obtenu par la calcination au rouge-blanc du sulfate manganeeux

pur, l'autre avec du permanganate de deuxième cristallisation ne contenant aucun métal étranger. En comparant alors les teintes de ces liqueurs dans deux tubes de même diamètre, j'ai constaté que les deux colonnes liquides sont également colorées lorsque leurs longueurs sont entre elles comme 100 : 98. On voit donc que dans *deux sels préparés, le premier par voie humide et le second par voie sèche, le manganèse possède sensiblement le même pouvoir colorant.*

Afin d'obtenir dans les deux cas des liqueurs d'un rose pur, il faut évaporer à sec les dissolutions acides, chauffer assez longtemps les chlorures, reprendre par l'eau, et, après filtration, ajouter dans la solution claire quelques gouttes d'acide sulfureux.

L'objection qui pourrait résulter, contre la première conclusion, du peu d'intensité de la couleur des sels manganeeux est facile à détruire ; il me suffira de citer, comme exemple d'une analogie frappante, la couleur verte des dissolutions ferreuses pures qui est également très-faible, ainsi que je le prouverai plus loin.

Les teintes des dissolutions de manganèse et de cobalt diffèrent sensiblement ; en effet, vues toutes deux sous une épaisseur de 10 à 12 centimètres dans des tubes, celles-ci présentent une teinte groseille, et celles-là une couleur rose pur.

SECONDE PARTIE.

Sur les teintes diverses des sels manganeeux.

La coloration des dissolutions manganeeuses pures une fois admise, on doit pouvoir se rendre compte facilement des intensités différentes que présentent dans leur teinte les sels solubles, simples ou doubles, et les sels insolubles.

Sels solubles.

Sels simples. — Les dissolutions bien pures de sulfate, d'azotate, de chlorure et d'acétate de manganèse sont toujours colorées, et déposent constamment des cristaux roses, même en présence de l'acide sulfureux.

Sels doubles. — Le sulfate et le chlorure manganoso-ammoniques sont les seuls sels doubles que j'aie examinés; ils se préparent en mêlant des dissolutions saturées et bien pures de sel manganoux et de sel ammonique. Le sulfate cristallisé présente une teinte rose faible et néanmoins très-sensible.

Le chlorure peut être obtenu sous forme d'un dépôt blanc rosé ou de cristaux roses. Les sels manganoux doubles sont donc colorés légèrement, contrairement à l'opinion émise dans les Traités de Chimie. Pour appuyer cette conclusion, je citerai l'expérience suivante qui me paraît bien concluante : j'ai préparé des dissolutions de sulfate manganoux et de sulfate manganoso-ammonique contenant à volume égal un même poids de manganèse, et j'ai constaté ensuite que ces liqueurs, vues sous une épaisseur de 12 centimètres, présentaient dans leurs teintes sensiblement la même intensité.

Sels insolubles.

Sels amorphes. — Les sels de manganèse insolubles et amorphes, obtenus par double décomposition, sont blancs comme on le sait : le sulfite, le tartrate, le phosphate, l'oxalate, le borate et le carbonate en sont des exemples; mais beaucoup de chimistes ignorent que ces mêmes composés obtenus à l'état cristallin présentent ordinairement une teinte rose très-sensible. La couleur blanche des précipités amorphes résultant nécessairement de leur opacité et de leur extrême état de division, ce fait ne peut plus être une objection sérieuse contre la couleur rose des sels so-

lubles. Il est facile, du reste, d'expliquer par une analogie la production de ce phénomène; en effet, les sels ferreux et manganoux présentent des teintes dont les intensités sont très-comparables, et bien que les dissolutions du fer au minimum soient sensiblement les plus colorées, les précipités amorphes qu'elles produisent avec les sulfites, phosphates, borates et tartrates solubles sont tout à fait blancs: on comprend donc que les sels manganoux correspondants soient également incolores.

Le sulfite, le tartrate, le phosphate de manganèse cristallisés, l'oxalate déposé lentement à *froid*, sont toujours colorés en rose. Il en est probablement de même pour tous les sels qui, blancs à l'état amorphe, peuvent être préparés sous forme de cristaux.

Le carbonate et le borate manganoux ne peuvent être obtenus à l'état cristallin dans les laboratoires, parce que l'on ne connaît pas de dissolvant efficace du premier, et que l'eau, même acidulée d'acide borique, dédouble le dernier presque immédiatement à chaud, et à la longue à froid.

Le phosphate de manganèse rose a été décrit d'abord par M. Heintz (Millon, 1849), et plus tard par M. Boedecker (Millon, 1850). Il suffit, pour l'obtenir, de verser du phosphate de soude dans une dissolution de sulfate manganoux fortement aiguillée d'acide sulfureux jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus, d'ajouter alors une nouvelle quantité d'acide, et enfin d'amener lentement le mélange à l'ébullition; le phosphate rosé ne tarde pas à se déposer.

M. Herrman (Millon, 1849), dans ses essais sur la préparation des sels manganiques, signale l'existence d'un tartrate manganoux cristallisé, dont il attribue la teinte rose à un peu d'eau mère interposée. On obtient ce sel toutes les fois que le tartrate manganoux se dépose lentement d'une liqueur, ou encore par un contact suffisamment prolongé

du tartrate amorphe avec l'eau pure ou l'eau mère de laquelle il s'est déposé.

Le sulfite rose se prépare en faisant passer à refus un courant d'acide sulfureux sur du carbonate de manganèse pur : le sulfite non dissous, et celui qui se précipite de la solution sulfureuse quand on le maintient à 100 degrés, se présentent tous deux sous forme de cristaux rosés.

On obtient facilement l'oxalate rose en versant de l'acide oxalique dans du sulfate de manganèse étendu et abandonnant le mélange au repos. Avec le temps, il se dépose de belles aiguilles prismatiques roses. Je dois cependant ajouter que, dans certaines circonstances, j'ai obtenu un oxalate cristallisé incolore, quoique transparent; cet oxalate diffère du sel rose par sa forme et son état d'hydratation. Comme ce fait singulier se rattache à une étude particulière que j'ai commencée sur les oxalates de manganèse, je me réserve d'y revenir dans une Note prochaine.

Cette coloration des sels manganoux insolubles cristallisés ne peut être attribuée à la présence d'un sel manganique, car on les obtient encore colorés après avoir ajouté de l'acide sulfureux à la liqueur qui doit leur donner naissance.

J'ai cru devoir montrer combien la diversité que présentent dans leur teinte les sels manganoux s'accorde avec l'hypothèse qui leur attribue une faible coloration rose, avant de signaler une objection, en apparence difficile à résoudre, que l'on pourrait opposer à leur coloration propre. Cette objection peut être exprimée en ces termes : *Comment expliquer, d'après les principes précédemment énoncés sur la couleur des sels et des dissolutions manganouses, que l'on ait pu en obtenir d'incolores?*

M. Woelcker, le seul chimiste qui se soit spécialement occupé de rechercher la cause de la coloration des sels manganoux, arrive à une conclusion inadmissible : il dit, en

effet, qu'après une addition suffisante de sulfhydrate ammoniacal, il a obtenu une solution rosée qui donnait un précipité couleur de chair avec les sulfures, et que l'*acide sulfureux décolorait complètement*. Comment admettre que l'acide sulfhydrique dégagé au moment de la précipitation, ou même le sulfure produit, ait laissé subsister aucune trace de sel manganique, l'expérience prouvant qu'en présence de ces réactifs la réduction des sels manganiques s'opère avec dépôt de soufre? Ne sait-on pas que les sels ferriques, quoique très-stables, sont complètement transformés dans ces circonstances; et, d'ailleurs, l'acide sulfureux n'a jamais affaibli la teinte des dissolutions que j'avais purifiées par les sulfures.

Je puis donc supposer qu'on n'a pas encore obtenu de dissolutions manganiques *pures* incolores. Si maintenant on admet que les sels solubles incolores qui ont été préparés peuvent contenir des impuretés, il est facile d'expliquer pourquoi ils ne sont pas colorés.

Deux causes d'erreur ont pu échapper à l'attention des chimistes qui sont parvenus à ce résultat. La première dépend des circonstances dans lesquelles on se place pour observer les teintes des sels dissous ou cristallisés. En effet, si la surface que l'on regarde par transparence à travers le liquide ou les cristaux est verte au lieu d'être blanche, il est facile de comprendre comment, dans ces circonstances, des sels roses aient pu paraître incolores, le rose et le vert produisant par leur réunion sur la rétine la sensation du blanc.

La deuxième cause d'erreur, celle qui joue le rôle le plus important, dépend de la nature des métaux étrangers contenus dans le sel de manganèse. J'ai constaté, en effet, et ce résultat était facile à prévoir, que l'on peut aisément décolorer des dissolutions concentrées de manganèse en y ajoutant un sel de cuivre, de nickel ou de protoxyde de fer.

Au moyen du sulfate de nickel, la décoloration est complète lorsque le rapport du nickel au manganèse est de $\frac{8}{1000}$. A l'aide du sulfate ferreux pur, ce rapport doit s'élever à $\frac{40}{100}$, résultat qui prouve combien est faible la teinte verte des sels ferreux, puisque leur pouvoir décolorant n'est que le cinquantième de celui des dissolutions de nickel. Enfin, au moyen du sulfate de cuivre, la plus grande décoloration est effectuée lorsque le rapport du cuivre au manganèse est égal à $\frac{11}{1000}$. Cette dissolution vue dans un tube, sous une épaisseur de quelques centimètres, paraît incolore; en masse, elle présente une légère teinte violacée : ce qu'il était facile de prévoir. Par l'évaporation spontanée, cette solution laisse déposer des cristaux à peine teintés de violet. L'existence du nickel ayant été constatée dans les sels manganéux par M. Gregory (Millon, 1848), et en petite quantité dans le kupfermanganèse par M. Rammelsberg (Violette et Archambaud), celle du cuivre l'ayant été par MM. Credner, Kerstein et Rammelsberg (Violette et Archambaud), on peut donc supposer que la présence d'un de ces métaux au moins ait pu permettre à des chimistes de préparer des sels incolores.

Afin de confirmer cette conclusion, je citerai l'examen que j'ai eu l'occasion de faire d'un sulfate manganéux ne présentant qu'une teinte légèrement violacée. Il avait été déposé par une eau mère à peine colorée, et donnait lui-même une solution incolore. Dans ces liqueurs, l'hydrogène sulfuré donna naissance à un précipité noir, présentant tous les caractères du sulfure de cuivre; la dissolution filtrée était rose, et conservait cette teinte après l'action des sulfures.

La présence du cuivre est bien facile à justifier, car le bioxyde employé à la fabrication du sel avait été pulvérisé dans un mortier de bronze. Telles sont les considérations qui me font regarder comme impurs les sels manganéux que l'on obtient incolores.

En résumé :

1°. A l'état de cristaux, comme sous forme de dissolution, les sels manganeux solubles sont roses.

2°. Les sels manganeux solubles incolores sont impurs.

3°. Les sels insolubles qui à l'état amorphe sont blancs, peuvent en général être obtenus sous forme de cristaux roses.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES IMPRESSIONS COLORÉES PRODUITES LORS DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE ;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 3 juillet 1854.

TROISIÈME MÉMOIRE.

L'action chimique de la lumière m'a permis, comme on le sait, de rendre sensibles les effets électriques produits lors des réactions qui s'opèrent sous l'influence du rayonnement lumineux (1). D'un autre côté, il y a plus de six ans (2), j'ai été conduit à l'observation de ce fait, qu'il est possible de préparer une surface chimiquement impressionnable à la lumière, de façon qu'elle se colore précisément de la teinte des rayons lumineux qui la frappent. La matière sensible qui possède cette propriété remarquable est un chlorure d'argent que l'on peut appeler le chlorure violet, ayant moins de chlore que le chlorure blanc, et se présentant en général mélangé avec ce dernier.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome IX, page 257, et tome XXXII, page 176.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXVI, page 181, février 1848. *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXII, page 451, et tome XXV, page 417.

Le chlorure d'argent dont il s'agit pouvant être mis dans des conditions telles, qu'il ne soit affecté qu'entre les limites de réfrangibilité des rayons perceptibles à l'organe de la vision, il était important d'étudier attentivement de quelle manière il se comporterait dans l'appareil que j'ai nommé actinomètre électrochimique, quels seraient les effets résultant de l'action des différents rayons lumineux dont on ferait varier l'intensité dans des limites déterminées, et enfin s'il serait possible d'établir une méthode photométrique fondée sur des principes différents de ceux qui sont habituellement en usage. Dans le Mémoire cité plus haut (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXII), j'ai déjà commencé cette étude; mais j'ai été amené à reconnaître la nécessité d'examiner de nouveau les différentes circonstances qui accompagnent la préparation de la matière sensible, et les modifications que produisent sur elle la chaleur et la lumière, avant que les rayons lumineux lui impriment leur couleur : tel est le but du travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Je saisis l'occasion que m'offre cette publication pour faire quelques réflexions relativement à un travail de M. Stockes sur le changement de réfrangibilité des rayons lumineux, travail publié en extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique* (tome XXXVIII, page 491), et pour rappeler les résultats auxquels j'ai été conduit, il y a quelques années, en étudiant les effets produits sur les corps par les rayons lumineux.

M. Stockes a conclu de ses expériences que des rayons situés principalement au delà du violet du spectre solaire, et qui n'impressionnent pas la rétine, peuvent, en tombant sur certains corps (dissolution d'esculine, de sulfate de quinine, etc.), donner lieu à une diffusion de rayons visibles. Il a distingué cette diffusion de celle qui résulte de l'action des particules des corps sur tous les rayons lumineux indistinctement, en nommant la première vraie diffusion, et la seconde fausse diffusion. M. Stockes est

aussi parvenu, par suite de l'action de certains écrans, à voir et à dessiner les raies du spectre bien au delà du violet, et, comme il l'a reconnu dans son Mémoire, ces raies sont les mêmes, à l'exception d'une, que celles que j'ai dessinées en 1842 d'après des impressions photographiques de spectres obtenus également à cette époque en faisant usage d'écrans de différente nature.

Mais lors de la publication de mon Mémoire dans les *Annales* en 1843, et bien que je n'aie eu en vue que l'étude des effets chimiques et phosphorogéniques de la lumière, cependant j'avais observé un fait analogue aux faits extrêmement curieux signalés l'année dernière par M. Stokes. Je cite textuellement la phrase de mon Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, tome IX, page 320 ..., 1843):

« Un fait que j'ai souvent observé dans le cours de ces » expériences, c'est que, lorsque le spectre solaire frappe » une substance telle que le sulfure de calcium phospho- » rescent, pendant son action le papier sur lequel est dé- » posée cette substance paraît lumineux, non-seulement » de A en H, mais encore jusqu'en P (bien au delà du » violet); de sorte qu'on peut voir toutes les raies du spectre » de A en P dessinées par projection. Il peut se faire que » cet effet provienne de ce que, sous l'influence immédiate » des rayons situés au delà de H, le sulfure est tellement » phosphorescent, qu'il brille de manière à faire croire » que le papier est éclairé en cet endroit par des rayons » lumineux. »

On voit que j'avais observé, il y a onze ans, un cas d'extension du spectre lumineux sur un écran opaque, car la substance phosphorescente était beaucoup plus lumineuse quand la lumière frappait l'écran que lorsque l'ouverture de la chambre obscure venait à être fermée. Ainsi cet effet est analogue à ceux qui ont été étudiés par M. Stokes, et qui sont rapportés par lui à un

changement de réfrangibilité des rayons de lumière. Seulement, j'avais attribué l'effet précédent à un phénomène de phosphorescence, et il ne me paraissait pas impossible qu'une substance pût devenir momentanément lumineuse par elle-même, sous l'action de rayons même invisibles, c'est-à-dire que cette substance pût diffuser de la lumière en tous sens d'une autre réfrangibilité que celle des rayons actifs. Je pensais donc que les corps phosphorescents (et en particulier le sulfure de calcium) présentaient ce phénomène à un plus haut degré que les autres corps, en ce qu'ils continuaient à luire pendant un certain temps, même après que les rayons actifs avaient cessé d'exercer leur influence.

Du reste, il y a une expérience analogue à une de celles que je faisais alors en opérant sur ces sulfures pour montrer les effets de phosphorescence, et qui se prête très-bien aux observations de M. Stockes. Je la signale ici, car elle peut montrer bien nettement l'effet des rayons les plus réfrangibles. M. Stockes a proposé de tracer, sur du papier, des caractères ou des figures avec une dissolution d'esculine ou de sulfate de quinine, et d'éclairer cette surface avec la lumière émanée du soufre en combustion dans l'oxygène; les caractères invisibles à la lumière du jour, ou d'une lampe, le deviennent avec cette lumière bleue, à cause de la quantité de rayons très-réfrangibles qu'elle renferme. Mais si le papier, ou la surface sur laquelle se trouvent tracés ces caractères, sont éclairés à l'aide de la lumière du soleil ou de la lumière électrique qui a traversé un écran de verre bleu de cobalt très-foncé (écran qui paraît alors d'une teinte violette, et qui laisse passer en abondance des rayons plus réfrangibles que H), alors les caractères apparaissent immédiatement en émettant une lumière bleu pâle.

La lumière solaire ou électrique, dans cette expérience, donne, avec le sulfate de quinine dissous dans l'acide tar-

trique, de plus beaux effets que la lumière du soufre en combustion dans l'oxygène, et montre avec beaucoup de netteté l'action des rayons les plus réfringibles.

J'ai fait quelques tentatives pour savoir si les rayons de l'extrême violet, lors de l'illumination du sulfate de quinine, perdent leur faculté d'action chimique. Pour cela, j'ai projeté un spectre lumineux concentré, de façon qu'il tombât moitié sur une feuille de papier ordinaire, moitié sur une portion de cette feuille enduite d'une solution de sulfate de quinine ; la ligne de séparation des deux surfaces était parallèle à la longueur du spectre, et la coupait en deux parties égales. On a placé ensuite une chambre noire en avant de ces surfaces de papier illuminées par la lumière du spectre, et l'on a impressionné au foyer une lame de verre, enduite de collodion ioduré, afin d'avoir des impressions dues à l'action des parties actives de ces images. Dans plusieurs expériences, la différence entre les parties actives des rayons diffusés des deux portions longitudinales du spectre n'ont pas été assez grandes pour que je puisse les signaler. Si donc il y a changement de réfrangibilité des rayons situés au delà du violet, quand ces rayons frappent une surface enduite de sulfate de quinine, il faut que ce changement conserve aux nouveaux rayons leur puissance d'action sur l'iodure d'argent, ou bien que la proportion des rayons qui éprouve cette action soit faible comparative-ment à ceux qui subsistent encore, et qui, étant insensibles à la rétine, impressionnent l'iodure d'argent. Je rappellerai que des expériences faites avec des corps phosphorescents m'avaient conduit, en 1843, à la même conclusion. Du reste, ces expériences demandent à être reprises avec soin, et c'est ce que je compte faire ultérieurement ; celles-ci ne sont pas assez complètes pour permettre de rien décider sur ce sujet.

Préparation de la substance impressionnable.

Dans les précédentes publications (1), j'ai fait connaître les procédés de préparation des surfaces qui reçoivent les impressions colorées de la part du rayonnement lumineux. Le corps chimiquement impressionnable qui présente ces effets, est un chlorure d'argent très-pur, que l'on obtient en faisant attaquer une lame d'argent par du chlore, dans certaines conditions. Ce corps, que l'on peut appeler le chlorure d'argent violet, et qu'il est difficile de produire isolé complètement du chlorure blanc, paraît contenir moins de chlore que lui, et est le seul qui jusqu'à présent jouisse de cette propriété remarquable ; l'iodure, le bromure et les autres substances sensibles ne donnent lieu à aucun effet de ce genre.

J'ai montré que l'on obtenait une couche uniforme de ce chlorure (*voir* les Mémoires cités plus haut) en plongeant une lame de plaqué d'argent bien polie dans des dissolutions de bichlorure de cuivre, de fer, etc., ou dans des hypochlorites. Si l'on plonge dans ces liquides des papiers argentés, des lames de verre recouvertes de collodion dans lequel se trouve incorporé de l'argent réduit, on obtient également des surfaces qui jouissent de la faculté de recevoir des impressions colorées de la part de l'agent lumineux ; mais j'ai abandonné le procédé de préparation de ce chlorure par immersion, quoique très-simple, et donnant des couches assez rapidement sensibles, par ce motif qu'il ne permettait pas d'avoir une couche épaisse assez uniforme de matière impressionnable, qu'il ne reproduisait pas avec des teintes bien brillantes les teintes des rayons lumineux actifs, et enfin parce qu'il était probable, d'après l'action exercée par les rayons plus réfrangibles que les rayons violets

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXII, page 451, et t. XXV, page 447.

du spectre, qu'il se mêlait presque toujours à la préparation du chlorure blanc ordinaire.

J'ai employé alors la pile voltaïque, et j'ai placé la lame métallique au pôle positif dans une dissolution d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de façon à faire arriver le chlore à l'état naissant sur la surface de la lame d'argent ou de plaqué d'argent. On peut voir dans les *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XXV, page 448, les détails de la manipulation et des effets obtenus. C'est aussi le mode de préparation que j'ai adopté dans ce travail, mais en le perfectionnant et donnant beaucoup plus de certitude à son emploi.

J'ai reconnu d'abord qu'il faut préparer rapidement la couche sensible; car, en opérant lentement, si l'on essaye l'action du spectre solaire sur la plaque, on voit une impression se produire au delà du violet, ce qui ne doit pas avoir lieu quand la surface est bien préparée. Cette circonstance vient à l'appui de l'opinion que j'ai émise, que la couche formée est du sous-chlorure d'argent; car si le chlore a le temps d'agir de nouveau sur le sous-chlorure pour le transformer en chlorure ordinaire, il devient alors sensible aux rayons extrêmes du spectre comme le chlorure blanc. Du reste, quand on lave les lames sensibles avec une solution aqueuse d'ammoniaque, même avant toute impression préalable de la lumière, on trouve que les lames cèdent du chlorure d'argent à l'ammoniaque, mais qu'il reste une poussière blanche à leur surface; il se produit donc une réaction analogue à celle qui se manifeste quand on traite par l'ammoniaque du chlorure blanc altéré par la lumière.

On commence par donner aux lames de plaqué d'argent, ou aux lames d'argent que l'on emploie, un poli parfait, comme si l'on voulait obtenir une épreuve daguerrienne, puis on suspend la lame à l'aide de deux petits crochets en fil de cuivre, de façon qu'elle puisse être plongée au milieu d'une masse liquide, et être enlevée à volonté. Le liquide dans lequel on plonge la lame est de l'eau acidulée par de

l'acide chlorhydrique, dans les proportions de 8 litres d'eau pour 1 litre d'acide ordinaire. On attache alors les fils de cuivre qui forment les supports en crochets de la lame au pôle positif de la pile qui doit agir, et l'on plonge la lame au milieu de la dissolution au moment même d'opérer. La pile est formée d'un ou plusieurs couples de Bunsen, suivant l'étendue de la lame et la disposition de l'appareil. Sans l'addition dont il va être question plus loin, si l'on opère avec des quarts de plaques daguerriennes (10^c,6 sur 8 centimètres), il faut un couple de Bunsen fortement chargé. Avec des demi-plaques, deux couples sont nécessaires, et même trois pour des plaques entières.

Lorsque la lame est dans le liquide, et se trouve maintenue verticalement, on plonge dans ce même bain un fil de cuivre ou de platine en communication avec le pôle négatif, afin de fermer le circuit voltaïque. On promène ce fil dans le liquide parallèlement à la surface argentée de la lame, et à 8 ou 10 centimètres de distance. Alors on voit des bulles d'hydrogène se détacher de ce fil, tandis que la surface d'argent se colore par suite du transport du chlore provenant de la décomposition de l'acide chlorhydrique. Si l'on promène le fil en face de la lame, la coloration de toute la surface est la même, et elle change également la nuance dans tous les points; mais si l'on n'avait pas cette précaution, la surface sensible n'aurait pas partout la même épaisseur.

Les nuances qui se produisent sur la lame sont celles des lames minces ou des anneaux colorés vus par transmission, et sont analogues à celles des dépôts des oxydes métalliques à la surface des métaux. La surface de la lame commence à se colorer en gris, puis prend des teintes jaunâtres, violettes et vertes, qui se succèdent à mesure que le dépôt augmente d'épaisseur. Quand on veut se baser seulement sur la teinte du dépôt pour juger de son épaisseur, il faut opérer dans une pièce peu éclairée, retirer la lame d'ar-

gent du bain à différentes reprises, puis s'arrêter à la teinte convenable, qui est en général du troisième, du quatrième ou du cinquième ordre, suivant les expériences que l'on a en vue, et ainsi que je le dirai plus loin. Quand on a atteint le degré voulu, on lave la plaque à l'eau distillée, puis on la fait sécher en l'inclinant légèrement, et la chauffant à l'aide d'une lampe à alcool, tout en insufflant de l'air à sa surface pour accélérer l'évaporation. On juge exactement de l'ordre de l'épaisseur de la couche impressionnable, en regardant la surface près du bord vers les points où les crochets en cuivre étaient attachés; on observe une suite d'anneaux colorés qui entourent ces points, se succèdent avec régularité, et viennent se fondre avec la nuance générale de la surface.

Si l'on examine la plaque à l'aide de la lumière d'une lampe, elle paraît recouverte d'une légère poussière blanche, formant comme un faible voile. Pour l'enlever, on place cette plaque sur le cadre à polir, et on passe à différentes reprises à sa surface un polissoir en velours. Elle devient brillante, acquiert une teinte bois assez foncée, et est alors éminemment propre à recevoir les impressions colorées des différentes parties de l'agent lumineux. Ce léger poli, après le dépôt de la couche sensible, est nécessaire pour donner de la vivacité aux nuances que l'on veut obtenir.

J'ai rendu ce procédé d'une application facile et certaine en déterminant dans chaque circonstance et à chaque instant la quantité de chlore que l'on met à la surface de la lame d'argent. Pour cela, on interpose dans le circuit, composé de la pile et du bain d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique dans lequel plonge la lame attachée au pôle positif, un voltamètre à eau; de cette manière le courant qui décompose l'acide chlorhydrique et transporte le chlore sur l'argent, décompose aussi l'eau acidulée du voltamètre. Les décompositions électrochimiques ayant lieu en propor-

tions définies, il se porte autant de chlore en volume sur la surface de la lame d'argent qu'il se dégage de gaz hydrogène dans l'éprouvette placée au-dessus de l'électrode négative du voltamètre; si donc on recueille ce gaz, on voit à chaque instant à quel point en est la préparation. Pour opérer ainsi, il faut garantir avec un vernis le verso de la plaque de plaqué, afin que le cuivre soit préservé, et que l'argent métallique soit seul attaqué par le chlore provenant de la décomposition de l'acide chlorhydrique.

On a pu, en employant ce procédé, préparer les lames dans l'obscurité, et avoir des couches uniformes et d'une épaisseur déterminée. D'après cette addition, l'on peut dire que cette méthode de préparation est la seule qui puisse donner dans des expériences de ce genre des couches impressionnables identiques à elles-mêmes. Mais il est nécessaire d'employer un plus grand nombre de couples quand on opère ainsi, afin de vaincre la résistance nouvelle que l'on introduit dans le circuit. Ainsi, pour des quarts de plaques, il faut au moins trois couples de Bunsen fortement chargés; pour des demi-plaques et des plaques entières, quatre, cinq et même six couples. Il est inutile, dans la mesure du gaz, de faire la correction de la pression, et de la tension de la vapeur d'eau; il suffit de maintenir la température à 10 ou 12 degrés, et de disposer l'éprouvette graduée de façon que le gaz hydrogène soit pris à la pression ordinaire, au moment où l'on observe son volume.

Il résulte des déterminations faites à l'aide de préparations opérées sur des surfaces d'argent de 10^c,6 sur 8 centimètres, qu'en rapportant tout à l'unité de surface, et en évaluant le chlore d'après le volume de l'hydrogène du voltamètre déterminé en centimètres cubes, il faut par décimètre carré :

2^{cc},80 { de chlore, pour que la teinte violette de la couche
du deuxième ordre commence à paraître.

De 3^{cc},80 } pour la teinte violette du troisième ordre, donnant
à 3^{cc},90 } déjà de bonnes impressions photochromatiques.

De 6^{cc},50 } pour que la couche du quatrième ordre ait une
à 6^{cc},90 } épaisseur suffisante pour donner de belles reproductions des spectres lumineux.

Si l'on avait la densité exacte de ce chlorure, rien ne serait plus facile que de déduire des résultats précédents l'épaisseur de la couche impressionnable. Or, comme on ne connaît pas sa composition chimique, on ne peut faire que des suppositions à ce sujet. En admettant, par exemple, que la densité du chlorure soit la même que celle du chlorure blanc fondu, et que cette densité soit 5,277, on trouve que chaque centimètre cube de chlore donnerait sur 1 décimètre carré de surface une couche de chlorure d'une épaisseur de $\frac{1}{41,20}$ de millimètre; cela ferait pour l'épaisseur correspondante à 4 centimètres cubes $\frac{1}{1030}$ de millimètre, et pour 7 centimètres cubes $\frac{1}{588}$ de millimètre. Mais, vu l'incertitude où l'on est sur la composition du corps impressionnable, on doit s'en tenir à la détermination de la quantité de matière d'après la proportion de chlore transporté sur la surface de la lame d'argent.

Je ferai remarquer que ce procédé se prêterait bien à la détermination de l'épaisseur des lames minces produites par les actions électriques à la surface des plaques métalliques par l'oxyde de plomb, de manganèse, etc., suivant la méthode expérimentale découverte par mon père.

En laissant le courant électrique agir plus longtemps qu'il vient d'être dit, la lame devient noire par suite d'une plus grande épaisseur de chlorure d'argent, mais ne donnerait pas d'aussi bons résultats sous l'action de la lumière. Il faut opérer entre les limites de 4 et 7 centimètres cubes de chlore par décimètre carré, suivant l'épaisseur de la couche dont on a besoin. Plus la couche est mince, plus la substance est impressionnable, mais aussi moins les

nuances colorées sont belles. Les plaques préparées ainsi peuvent se conserver à l'abri de la lumière aussi longtemps que cela est nécessaire, et reçoivent toujours également bien les impressions lumineuses.

La chaleur, comme je l'ai démontré, exerce une action remarquable sur les surfaces sensibles, et, dans mon second Mémoire sur les impressions photochromatiques (1), j'ai décrit avec détail les effets qui se produisent quand on élève la température des lames impressionnables que l'on vient de préparer. Si l'on se sert pour cela de la flamme d'une lampe à alcool que l'on promène au-dessous de la plaque, on ne tarde pas à s'apercevoir que vers 100 degrés la couche devient rose; en élevant davantage la température au delà de 200 degrés, le chlorure fond, et la couche sensible est détruite. La lumière n'agit pas de la même manière sur cette plaque chauffée qu'avant de lui faire subir ce recuit. La lumière diffuse ou la lumière solaire directe agit en blanc sur la substance; en outre, les teintes des images colorées sont claires au lieu d'être sombres comme auparavant. Mais, si d'un côté le recuit est avantageux, d'un autre il présente des inconvénients: avant l'élévation de température, les teintes jaunes, vertes, bleues, viennent bien sur les lames; après le recuit, s'il a été trop élevé, les teintes jaunes et vertes sont beaucoup plus affaiblies et tournent au blanc; il y a là un écueil à éviter: on a pu y remédier en opérant à une température beaucoup plus basse et prolongeant le temps du recuit. On a employé une étuve à eau, chauffée à l'aide d'une lampe Locatelli alimentée avec de l'huile, de telle sorte que l'on pût maintenir la température sensiblement constante pendant très-longtemps. On a vu alors qu'en maintenant la température à 30 degrés, ou bien de 30 à 35 degrés, et qu'en laissant les lames préparées exposées ainsi pendant plu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXV, page 454; 1849.

sieurs jours à l'action de la chaleur, la surface des lames change lentement de nuance, et l'effet a lieu comme à l'aide d'un recuit à plus haute température, mais avec de bien meilleurs résultats. En variant la durée de l'exposition de la lame dans l'étuve de trois ou quatre jours à six semaines, on a reconnu qu'après huit ou dix jours, elles étaient dans un état convenable pour certaines expériences, surtout pour les reproductions de dessins à la chambre noire.

Mais quelle est la nature de l'effet produit par une différence de température aussi faible soutenue pendant plusieurs jours sur le chlorure d'argent qui recouvre les lames? Il se manifeste probablement, dans cette circonstance, une modification dans l'état physique de la substance impressionnable, de façon que la lumière agit différemment sur elle; ce serait alors une action du genre de celle qui se produit lors de la formation du phosphore rouge. Du reste, je dois dire que j'ai placé dans l'étuve des lames daguerriennes iodurées ordinaires, et qu'au bout de vingt-quatre heures, au lieu d'une couche d'iodure d'argent jaune d'or à la surface de la lame de plaqué, on avait une couche blanchâtre indiquant une modification profonde de la matière sensible. Je n'ai pas cherché à constater les qualités de cette matière comme substance photogénique, puisqu'elle ne produit pas d'impressions colorées; mais je rapporte l'expérience pour montrer que l'iodure d'argent, comme le chlorure, éprouve une altération de la part d'une élévation de température très-faible, mais soutenue.

Déjà, dans le second Mémoire, j'ai appelé l'attention sur l'effet produit par les rayons rouges extrêmes du spectre sur les surfaces impressionnables, et, ainsi qu'on le verra plus loin, quand les lames ne sont pas recuites, elles prennent dans cette partie de l'image prismatique entre les raies noires B et A et au delà de A une couleur violette qui fonce rapidement et tourne au noir. On peut facilement avoir un écran mixte formé de la réunion d'un verre rouge foncé

(coloré par le protoxyde de cuivre), et d'un verre bleu foncé (coloré avec le cobalt), qui ne laisse passer que ces rayons extrêmes et qui donne aux lames la même teinte foncée. Si l'on vient à placer sous un tel écran une plaque préparée à la pile, mais non recuite, et qu'on l'expose aux rayons solaires pendant une heure ou deux, suivant l'intensité lumineuse, ou bien à la lumière diffuse pendant un jour ou deux, on la retire colorée en violet foncé, ou même presque noire; et alors, ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'en se servant de cette lame pour recevoir l'image du spectre ou de la chambre noire, on trouve qu'elle donne des teintes claires sur un fond noir, et que la lumière blanche agit en blanc, non pas avec autant d'intensité qu'en recuisant les lames, mais néanmoins avec assez de netteté. Ainsi l'action des rayons rouges extrêmes donne à la lame les mêmes propriétés que la chaleur, mais avec cet avantage que le fond reste sombre, au lieu de passer au rose. En outre, les teintes jaunes et vertes viennent très-bien sur les lames, ce qui n'a pas lieu par le simple recuit. On peut aussi d'abord faire subir cette dernière préparation, puis ensuite élever la température de la plaque, c'est-à-dire employer successivement les deux actions physiques.

On indiquera plus loin les effets produits sur les surfaces préparées simplement à la pile, recuites, ou bien exposées aux rayons rouges extrêmes sous un écran mixte composé comme il a été dit plus haut.

Effets produits par les rayons différemment réfrangibles.

Le seul moyen d'étudier d'une manière exacte l'action des rayons différemment réfrangibles consiste à examiner les effets produits sous l'influence des diverses parties du spectre lumineux. Ayant fait subir à la préparation du chlorure d'argent photochromatiquement impressionnable les modifications énoncées précédemment, j'ai cru devoir

reprendre de nouveau l'action du spectre sur cette substance. L'Académie peut voir, d'après les épreuves que je lui présente, quelles teintes vives on peut avoir, et combien la méthode de préparation a d'influence sur les effets produits, puisque les résultats ont dépassé de beaucoup ceux que j'avais obtenus dans mes premières recherches, quoique la substance sensible soit toujours la même.

L'épaisseur de la couche a une grande influence sur les résultats obtenus. Trop mince ou trop épaisse, les couleurs des différentes parties du spectre laissent beaucoup à désirer. Le seul inconvénient qu'il y ait à opérer avec des couches d'une certaine épaisseur, c'est que, plus la couche est épaisse, plus l'action est lente à se manifester. Pour obtenir de bons effets, il faut préparer le chlorure dans l'obscurité, de façon à mettre de 6^{cc},50 à 6^{cc},90 de chlore par décimètre carré de surface; c'est-à-dire à avoir une lame mince du quatrième ou cinquième ordre des anneaux colorés.

On a presque toujours fait usage, pour les expériences de recherches, de plaques de 106 millimètres de longueur sur 80 millimètres de largeur. Le spectre était produit par un faisceau lumineux réfléchi sur la glace métallique d'un héliostat, se réfractant au travers d'un prisme de sulfure de carbone blanc, ou de flint blanc, puis traversant une lentille achromatique de 30 centimètres de foyer; il avait donc environ 80 millimètres de longueur sur 12 à 15 millimètres de largeur. Si l'ouverture du volet de la chambre noire est une fente mince d'un demi-millimètre de largeur, le spectre présente les raies noires bien marquées; mais alors il faut plusieurs heures d'action pour obtenir une belle reproduction. Si l'on veut hâter l'apparition de l'image du spectre, on donne à l'ouverture du volet une plus grande largeur, et l'action est plus rapide.

Surfaces impressionnables non recuites. — La partie de la lame qui commence à s'impressionner est celle qui cor-

respond au vert, au jaune, à l'orangé et au rouge, c'est-à-dire aux parties les plus lumineuses du spectre. Les points frappés par les rayons lumineux prennent des teintes qui correspondent à celles du spectre. En laissant continuer l'action, le bleu et le violet ne tardent pas à paraître, en même temps que les autres parties de l'impression prismatique prennent plus d'éclat. Seulement la portion rouge de l'image qui correspond à la région située entre B et A, près de A fonce rapidement et passe promptement à une teinte violette foncée. La coloration se continue même, comme je l'ai déjà dit dans mon premier travail, au delà de A, là où la rétine n'est plus impressionnée par la lumière. On juge des différentes teintes en arrêtant de temps en temps par un écran les rayons lumineux, et examinant avec une lampe ou à l'aide de la lumière diffuse l'impression obtenue. Au bout de plusieurs heures, si le spectre est peu intense, on a une très-belle reproduction du spectre lumineux avec toutes ses nuances, et la surface présente l'apparence de celles que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie.

On voit que l'orangé, le vert, le bleu, le violet ont des tons très-vifs. Le rouge seul se fonce entre B et A. Sans cette teinte foncée dans cette région, on aurait la reproduction du spectre lumineux avec ses nuances, mais on doit remarquer qu'au commencement de l'action, dans les points où la teinte violette foncée apparaît ensuite, vers le rouge extrême et au delà, l'impression est rouge et de même nuance que celle du rayon du spectre.

Pour bien juger des tons jaunes, orangés et verts, il faut dilater le spectre davantage. Alors on opère en réfractant la lumière au travers de deux prismes placés l'un après l'autre, et l'on peut ainsi étaler à volonté les différentes parties de l'image prismatique. On voit alors que les teintes obtenues sur les lames préparées comme je l'ai dit, sont semblables à celles du spectre lumineux. La comparaison

des nuances est très-difficile à faire, cependant je puis citer l'expérience suivante comme étant assez facile à répéter. Après avoir obtenu une bonne impression photochromatique du spectre, on isole chaque portion successivement, et l'on promène ces espaces différemment colorés dans le spectre lumineux; on voit alors que cette portion paraît plus brillante dans la partie du spectre qui l'a produite que dans toute autre : ce qui montre bien que les rayons de même réfrangibilité que ceux qui ont donné lieu à cet effet sont réfléchis en plus grande abondance que les autres.

Si on laissait la plaque exposée au spectre pendant un temps plus long que celui qui a été indiqué, une teinte grise commencerait à se montrer dans le jaune et le vert, puis gagnerait peu à peu les autres parties du spectre à mesure que l'action se continuerait, et l'on finirait par avoir une impression monochromatique provenant de la décomposition complète de la substance impressionnable dans toute la partie du spectre. C'est donc lors d'un état de passage que chaque rayon imprime sa couleur à la substance sensible qu'il frappe, et lorsque la transformation chimique que les rayons provoquent est entièrement terminée, les couleurs ont disparu.

On peut remarquer dans les images du spectre solaire que l'action se limite à l'extrême violet visible, et ne s'étend pas beaucoup au delà de H. Dans mes premiers travaux, la méthode de préparation ne m'avait pas permis d'atteindre ce but, et il se manifestait une action dans cette région. Ce résultat tient, je pense, à ce que la formation du chlorure ayant lieu rapidement, on évite la reproduction du chlorure blanc sensible au delà du violet.

Si l'on opère à l'aide d'une petite ouverture du volet, on sait que l'image du spectre donne bien nettement les raies, mais les impressions photochromatiques, à l'exception des grosses raies H, G, F, A, ne les présentent pas. Cet

effet tient peut-être à une espèce d'irradiation qui fait que sur le chlorure impressionné par la lumière l'action ne se limite pas exactement aux points frappés et gagne un peu les parties voisines, à mesure que l'impression se produit et que l'on prolonge la durée de l'expérience.

Surfaces impressionnables recuites. — Le recuit des lames, comme il a été dit plus haut, a pour effet de donner des surfaces sensibles qui reçoivent des impressions des spectres lumineux présentant des teintes plus claires par rapport à la couleur du fond de la plaque ; mais en même temps les couleurs jaunes et vertes sont moins marquées, tandis que les autres ont des nuances aussi belles. Mais si l'on se borne à placer les lames pendant quelques jours dans l'étuve chauffée de 27 à 30 degrés, on évite en partie cette extinction des couleurs vertes et jaunes lors de l'action du spectre, et l'on diminue beaucoup la teinte foncée qui se produit entre B et A, et qui se prolonge au delà du rouge extrême A.

En outre de ce qui précède, si l'on soumet à l'action de la lumière blanche du chlorure qui vient d'être préparé, les parties frappées par cette lumière changent de teinte et prennent une couleur grise ; mais si la lame a été recuite comme il a été dit plus haut, la lumière blanche donne une impression blanche d'une belle nuance.

Surfaces impressionnables soumises à l'action des rayons rouges extrêmes. — L'action exercée par les rayons les moins réfrangibles de la lumière est très-remarquable en ce qu'elle conduit à un résultat analogue à celui que l'on obtient en élevant la température des lames. Il semble donc que, dans l'un et l'autre cas, une modification physique du même ordre se manifeste ; et cela est d'autant plus curieux que la partie du spectre où ce phénomène se produit est précisément celle où se trouve le maximum de chaleur : mais, dans ces expériences, l'élévation de température des lames dans le rouge extrême n'est pas appréciable, et l'effet

est produit par une action particulière de cette portion du rayonnement lumineux.

Le spectre solaire impressionne vivement la surface ainsi modifiée. L'action commence, comme précédemment, dans l'orangé, le jaune et le vert, puis s'étend peu à peu et plus lentement vers le bleu et le violet d'un côté, puis vers le rouge de l'autre. Toutes les teintes sont claires comme si les lames eussent été recuites, à l'exception du bleu extrême et du violet, si l'action des rayons rouges a été trop prolongée; mais l'impression prismatique est beaucoup plus belle, en ce que le vert, le jaune et l'orangé ont même des nuances plus vives qu'avant l'action des rayons rouges extrêmes. Ainsi, à l'avantage que possède le chlorure modifié par les rayons les moins réfrangibles sur celui qui a subi le recuit, de donner un fond noir sur lequel viennent se peindre les différentes nuances prismatiques, se joint celui de conserver les teintes vertes et jaunes.

Du côté du rouge, l'image du spectre ne donne une teinte brillante que jusqu'en B; à partir de cette ligne, la teinte noire qui se serait produite, étant celle qui domine sur toute la surface, aucun effet n'a lieu dans les premiers instants; cependant, si primitivement le chlorure n'a séjourné qu'un temps insuffisant sous l'écran mixte qui ne donne que le rouge extrême, le spectre solaire donne encore une impression foncée au delà de B et de A. Si l'action de l'écran a été insuffisamment prolongée, alors l'action du spectre se limite vers B, peut-être un peu au delà, et s'étend à peine jusqu'à A; dans ce cas, l'impression colorée que reçoit le chlorure est d'une longueur un peu moindre que celle du spectre lumineux lui-même. On peut dire que si cette coloration noire du rouge extrême n'avait pas lieu, ce mode de préparation du chlorure serait la meilleure pour rendre le mieux possible les différentes teintes des rayons lumineux sur la surface impressionnable.

On peut arrêter, en partie, l'action des rayons extrêmes

rouges sur une surface impressionnable quelconque. Il suffit de placer sur la route des rayons lumineux un écran liquide formé par une faible dissolution de sulfate de cuivre. Une dissolution de 1 partie de sulfate de cuivre pour 100 d'eau, et qui est à peine colorée, suffit pour cela. Les sels de cuivre jouissent de la faculté d'arrêter les rayons rouges extrêmes, tandis que d'autres écrans bleus, comme le verre bleu de cobalt, laissent passer la partie BA du spectre lumineux.

On peut juger de la beauté des reproductions des teintes du spectre d'après les épreuves que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. Elles expliquent facilement les résultats que je viens d'indiquer.

*Reproduction des images colorées de la chambre noire;
leur altération.*

Si les différentes teintes du spectre lumineux sont reproduites sur le chlorure d'argent violet préparé avec toutes les précautions qui ont été indiquées, et si, d'un autre côté, la lumière blanche donne lieu à une impression blanche, les différentes teintes composées doivent donner des impressions de même couleur qu'elles. On obtient, en effet, facilement les images que produit la lumière polarisée en traversant les cristaux, les anneaux colorés, les franges d'interférences, etc.; il suffit, pour cela, de projeter ces images sur des plaques semblables à celles qui ont servi aux expériences précédentes. Ce résultat se conçoit aisément, puisque les actions sont limitées aux extrémités visibles du spectre, et que les teintes des images obtenues sont analogues à celles des rayons actifs, simples ou mélangés.

Les anneaux colorés sont en même nombre et semblables à ceux que l'on voit par projection. Cela n'a pas lieu, abstraction faite de la couleur, bien entendu, quand on opère avec d'autres substances impressionnables. En général, celles-ci sont sensibles, entre d'autres limites de réfran-

gibilité que celles des rayons extrêmes qui agissent sur la rétine, et peuvent présenter alors des anneaux, des franges appartenant à des rayons principalement situés au delà du violet. Les effets obtenus avec le chlorure d'argent photochromatique tiennent à ce que ce composé, bien préparé, n'est sensible qu'entre les limites du violet et du rouge.

La question de la reproduction des images colorées de la chambre noire, ou, si l'on veut, le problème de peindre avec la lumière, m'a préoccupé dès mes premières recherches, et les essais tentés ont montré que ce but n'était pas impossible à atteindre.

Il y a six ans, j'ai montré qu'en plaçant les plaques impressionnables au foyer d'une chambre obscure on pouvait avoir des impressions colorées, représentant en partie les nuances de l'image. Mais du moment que les modifications dans la préparation ont donné une plus grande vivacité aux teintes produites par les rayons de différentes couleurs, il était évident que les images colorées seraient obtenues avec plus de netteté qu'auparavant. J'ai fait ainsi plusieurs reproductions; mais je dois signaler les causes qui se sont opposées à ce que les images soient comparativement aussi nettes que les épreuves si vives du spectre lumineux et des anneaux colorés.

D'abord les surfaces d'argent qui présentent le mieux les nuances des rayons différemment réfrangibles ont de 4 à 7 centimètres cubes de chlore par décimètre carré, et ont été soumises à l'action des rayons rouges extrêmes; le chlorure ainsi préparé est encore sensible aux rayons extrêmes rouges, et la lumière blanche donne une impression d'une teinte grise. Dans les images de la chambre noire on a des teintes composées, plus ou moins mélangées de blanc; il est donc nécessaire que l'action de la lumière blanche ne vienne pas changer la nuance des rayons colorés dont la teinte est prédominante. Or, c'est ce qui n'a pas lieu dans ce cas; pour obtenir ce résultat, il faut soumettre

les plaques au recuit, et alors les clairs sont bien nettement obtenus.

On ne doit pas faire cette opération sans précautions, et il est nécessaire de suivre les indications données précédemment; sans cela les teintes jaunes et vertes ne viennent pas. Si le recuit est lent, on peut avoir d'assez bonnes reproductions d'images colorées à la chambre noire; mais si l'on parvenait à faire que la lumière blanche agit aussi vivement et donnât la même impression blanche sur le chlorure non recuit que sur celui qui l'a été, on aurait des impressions colorées de teintes aussi belles que celles du spectre solaire.

Un autre inconvénient s'oppose à la facile reproduction de ces images de la chambre noire : c'est le peu de rapidité avec laquelle le chlorure s'impressionne. Il faut éclairer vivement les objets que l'on veut reproduire, et, malgré cette précaution, il est nécessaire de plusieurs heures d'exposition aux rayons solaires; quand on agit à la lumière diffuse, il faut un temps beaucoup plus long.

Les épreuves des images colorées qui sont jointes à celles des spectres lumineux sont très-nettes, et montrent ce que l'on peut actuellement obtenir à l'aide de cette substance.

Ces reproductions n'ont jusqu'ici qu'un intérêt purement scientifique, et l'on ne peut songer à leur application actuelle, puisque les impressions ne subsistent que dans l'obscurité et s'altèrent peu à peu à la lumière. Toutes les tentatives faites jusqu'ici pour empêcher cette altération n'ont pas réussi, et ce n'est que lors d'un état de passage, que la matière sensible possède la propriété remarquable de conserver les empreintes des rayons lumineux actifs. Malgré cela, si j'ai insisté beaucoup sur la préparation du chlorure impressionnable, c'est que l'on peut arriver, d'après les indications données plus haut, à des effets déjà très-nets, et je ne doute pas qu'on ne puisse encore obtenir de

meilleurs résultats, tant sont profondes les modifications physiques que l'on peut faire subir à cette matière.

Résumé et conclusions.

En résumé, le but que je me suis proposé dans ce Mémoire a été de soumettre à de nouvelles investigations le chlorure d'argent impressionnable à la lumière, dont j'ai indiqué la production, et qui possède la faculté remarquable de recevoir des impressions de même teinte que celles des rayons lumineux actifs.

On voit que le mode de préparation employé permet d'obtenir d'une manière facile et certaine une surface sensible, toujours identique à elle-même et d'une épaisseur déterminée. On obtient ce résultat à l'aide d'un voltamètre introduit dans le circuit voltaïque, et qui donne à chaque instant la quantité de chlore que le courant électrique dépose sur la surface de la lame d'argent.

La proportion de chlore nécessaire pour ces expériences varie dans les limites suivantes :

CHLORE, en volume, à la pression ordinaire, par dé- cimètre carré de surface.	ÉPAISSEUR DE LA COUCHE SENSIBLE	
	D'après l'ordre des teintes des lames minces.	En supposant la pesanteur spécifique du chlorure égale à 5,27.
cc 2,80	Commenc. de la couche du 2 ^e ordre..	mm 0,00068
De 3,80 à 3,90	Couche du 3 ^e ordre.....	De 0,00092 à 0,00095
De 6,50 à 6,90	Couche du 4 ^e ordre donnant de belles reproductions colorées du spectre lumineux.	De 0,00158 à 0,00168

En employant une couche plus épaisse, les résultats obtenus ne seraient pas aussi satisfaisants. On doit donc opérer entre les limites de 4 centimètres cubes et 7 centimètres cubes de chlore par décimètre carré, suivant l'épaisseur dont on a

besoin : plus la couche est mince, plus la substance est impressionnable, mais moins les nuances obtenues sont belles. Si l'on projette sur une surface impressionnable ainsi préparée un spectre lumineux, on ne tarde pas à avoir une impression qui commence dans le jaune et l'orangé, c'est-à-dire dans les parties les plus lumineuses de l'image prismatique, et qui s'étend jusqu'aux extrémités rouges et violettes. Cette impression, ainsi que je l'ai déjà démontré dans un Mémoire précédent, reproduit les différentes nuances colorées du spectre; mais les nuances, quoique très-vives, sont assez foncées, et du côté du rouge, entre les lignes B et A et au delà de A, l'impression tourne au violet et fonce rapidement.

Si des rayons lumineux mélangés viennent frapper cette surface sensible, ils laissent également une empreinte colorée de même nature qu'eux.

Mais cette même substance, lorsqu'elle est soumise à diverses influences avant l'action des rayons lumineux, conduit à des résultats remarquables.

L'action de la chaleur modifie profondément le chlorure d'argent violet. Une élévation de température de 100 à 150 degrés fait changer de teinte à la lame préparée, sans lui faire perdre de traces de chlore, mais, en même temps, change la manière dont agissent les différents rayons lumineux; la lumière diffuse ou la lumière directe agit en blanc au lieu de donner une impression de teinte grise, et, en outre, les nuances colorées sont claires, au lieu d'être sombres comme avant le recuit. Mais ce qui est remarquable, c'est qu'en maintenant la température entre 30 et 35 degrés pendant plusieurs jours, on atteint le même but, mais avec de bien meilleurs résultats. Les teintes jaunes et vertes, qui lors de l'action du spectre lumineux sur une plaque recuite à haute température ne se reproduisent pas avec netteté, paraissent dans ces conditions. Ainsi, on peut utiliser ces surfaces pour les reproductions colorées de la chambre

obscur. Quelle est la nature de l'effet produit par une différence de température aussi faible, mais soutenue pendant plusieurs jours, sur le chlorure d'argent qui recouvre les lames? Il se manifeste probablement, dans cette circonstance, une modification dans l'état physique de la substance impressionnable, de façon que la lumière agit différemment sur cette substance. C'est un effet du même genre que celui qui se produit lors de la formation du phosphore rouge.

L'action exercée par les rayons les moins réfringibles de la lumière est également fort curieuse, car elle conduit à un résultat analogue à celui que l'on obtient par une élévation prolongée de température des lames : il semble donc que dans l'un et l'autre cas il se produit des actions moléculaires du même ordre.

On a sur la matière ainsi modifiée de belles reproductions de spectres lumineux, avec leurs différentes nuances et dans les conditions particulières dont il a été fait mention dans le cours de ce Mémoire. On produit également les figures des anneaux colorés, et celles que donnent les lames cristallines traversées par la lumière polarisée. On peut également reproduire les images colorées de la chambre noire; mais ces curieuses peintures n'ont jusqu'ici qu'un intérêt purement scientifique, et l'on ne peut songer, quant à présent, à une application, puisque les impressions ne se conservent que dans l'obscurité : je n'ai pas encore pu arrêter l'action ultérieure de la lumière diffuse qui détruit peu à peu les images; ce n'est, pour ainsi dire, que dans un état de passage que la matière impressionnable a la propriété de reproduire les couleurs.

Ce travail fait partie des recherches que j'ai entreprises depuis plusieurs années sur les effets produits sur les corps par les rayons solaires, et j'ai réuni seulement ici les résultats auxquels conduit l'étude du composé qui jouit de cette propriété remarquable de recevoir des impressions

colorées de même teinte que celles des rayons lumineux actifs. On a pu voir que la méthode de préparation de ce corps permet d'obtenir, non-seulement des effets de coloration très-remarquables, mais encore des résultats parfaitement comparables lors de son emploi pour observer les effets électriques dus à l'action chimique de la lumière. Je compte traiter ce sujet dans un nouveau Mémoire.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

**Sur l'influence de l'Eau dans les décompositions chimiques ;
par M. H. Rose.**

M. H. Rose a continué ses recherches sur le rôle que joue l'eau dans les décompositions chimiques. Ses études antérieures (1) sur la composition d'un certain nombre de carbonates insolubles obtenus par précipitation lui avaient appris que l'eau pouvait déplacer une certaine quantité d'acide carbonique. Ces recherches ont été complétées depuis par de nouvelles expériences dont nous allons donner un court aperçu.

L'oxyde de zinc forme de nombreuses combinaisons avec l'acide carbonique et avec l'eau (2). Lorsqu'on précipite le sulfate de zinc par le carbonate de soude, on obtient divers hydrocarbonates, dont la composition change souvent par la dessiccation, en ce sens que l'eau qu'ils renferment chasse une partie de l'acide carbonique.

En mélangeant ces deux sels en dissolutions concentrées et en quantités équivalentes, on obtient un précipité $2(\text{Zn O}, \text{CO}^2) + 3(\text{Zn O}, \text{HO}) + \text{HO}$, qui devient à 100 de-

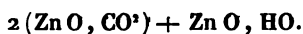
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXV, page 108.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 107.

grés $4 (\text{Zn O}, \text{CO}^2) + 7 (\text{Zn O}, \text{HO})$. Des dissolutions très-étendues donnent, soit à froid, soit à chaud, un précipité renfermant $\text{Zn O}, \text{CO}^2 + 2 (\text{Zn O}, \text{HO})$ et combiné avec des quantités variables d'eau.

En employant un excès de carbonate, en opérant à chaud et sur de grandes quantités, on peut obtenir un hydrocarbonate $\text{Zn O}, \text{CO}^2 + \text{Zn O}, \text{HO}$ (séché à 100 degrés).

Les précipités formés par le bicarbonate de soude dans la solution de sulfate de zinc renferment en général plus d'acide carbonique que les précédents. Lorsqu'on dessèche les précipités humides, dans le vide ils perdent de l'acide carbonique et il reste la combinaison $2 (\text{Zn O}, \text{CO}^2) + 3 (\text{Zn O}, \text{HO}) + \text{HO}$. Lorsqu'on précipite à chaud une grande quantité de sulfate de zinc par un excès de bicarbonate de soude, on obtient un hydrocarbonate de la formule



A 200 degrés, tous les hydrocarbonates de zinc se transforment en oxyde de zinc pur.

L'oxyde de cadmium (1) a une plus grande affinité pour l'acide carbonique que pour l'eau. Les précipités que l'on obtient en mélangeant des sels de cadmium avec un carbonate alcalin neutre, ne renferment que peu d'eau et une quantité d'acide carbonique presque suffisante pour former un carbonate neutre. Des dissolutions concentrées de sulfate de cadmium et de carbonate de potasse, mélangés à équivalents égaux, et à froid, ont donné un précipité renfermant $10 (\text{Cd O}, \text{CO}^2) + \text{Cd O}, \text{HO} + 2 \text{HO}$ (combinaison desséchée à 100 degrés). Le précipité formé dans des dissolutions étendues et froides renfermait 1 équivalent d'eau de plus. Lorsqu'on emploie un excès de carbonate de soude, l'eau paraît déplacer encore moins d'acide carbonique, les précipités obtenus dans cette circonstance étant du carbonate de cadmium presque pur.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 304.

L'oxyde d'argent n'a aucune affinité pour l'eau, et au contraire une très-grande pour l'acide carbonique. Lorsqu'on décompose des quantités équivalentes de nitrate d'argent neutre et de carbonate alcalin, on obtient un précipité de carbonate d'argent neutre, que les dissolutions soient concentrées ou étendues, froides ou chaudes. Ce n'est qu'en employant un grand excès de carbonate alcalin que l'on obtient à l'ébullition un précipité renfermant 3 AgO , 2 CO^2 , qui est peut-être un mélange de carbonate neutre et d'oxyde d'argent. Quoi qu'il en soit, le carbonate d'argent perd son acide carbonique à 200 degrés, et l'oxyde d'argent qui reste commence à perdre son oxygène à 250 degrés.

Il résulte des recherches précédemment exposées que, dans la plupart des carbonates obtenus par précipitation, l'eau déplace une certaine quantité d'acide carbonique. Cette quantité varie suivant les différents sels et se trouve en rapport avec l'affinité du carbonate qui reste pour l'hydrate formé. Quelques bases paraissent avoir une affinité égale pour l'eau et pour l'acide carbonique, aussi retiennent-elles ces substances à des températures également élevées. C'est ainsi que le carbonate de chaux ne perd son acide carbonique qu'à une température très-peu supérieure au rouge naissant où l'hydrate de chaux perd son eau. On sait depuis longtemps que la vapeur d'eau déplace au rouge une certaine quantité d'acide carbonique du carbonate de chaux et de baryte. Les carbonates alcalins eux-mêmes peuvent perdre dans ces circonstances une certaine quantité d'acide carbonique (1); dans certains cas, l'eau paraît exercer une affinité plus grande sur les alcalis et les terres alcalines que l'acide carbonique lui-même. La chaux et la baryte caustique, et même l'hydrate de potasse récemment fondu,

(1) Voir à cet égard les expériences de M. Jacquelin. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXII, page 195.)

attirent l'eau avec une grande énergie, mais ne se combinent pas avec l'acide carbonique à la température ordinaire.

L'eau exerce sur les borates (1) une action analogue à celle qu'elle exerce sur les carbonates, à la différence près que, tandis que l'acide carbonique déplacé se dégage, l'acide borique reste, au contraire, en dissolution après avoir été chassé par l'eau de ses combinaisons. Dans certains cas même, l'acide borique est déplacé plus facilement et plus complètement que l'acide carbonique. Que l'on précipite, par exemple, une solution de nitrate d'argent par une dissolution étendue de borax, on obtient un précipité jaun-brunâtre d'oxyde d'argent. La solution étendue de borax paraît donc agir comme une solution étendue de soude caustique, et on peut la considérer comme de la soude caustique dans laquelle l'acide borique serait simplement dissous sans y être combiné. On peut démontrer par une expérience bien simple que la dissolution de borax est décomposée par l'eau. Pour cela, on ajoute à la solution concentrée de borax une certaine quantité de teinture de tournesol, rougie par l'acide acétique, de manière à faire disparaître presque entièrement la teinte rouge. Cette teinte rouge passera complètement au bleu par l'addition d'une grande quantité d'eau. D'autres faits démontrent que l'acide borique est faiblement enchaîné aux alcalis. Si l'on fond du monoborate de soude (ou même du borax) avec du soufre, on obtient du foie de soufre, et quand on fait bouillir la solution de ce sel avec des fleurs de soufre, on obtient une liqueur d'où l'acide chlorhydrique précipite un lait de soufre. Le monoborate de soude et le borax dégagent l'ammoniaque des sels ammoniacaux ; leurs solutions donnent avec le chlorure mercurique un précipité rouge-brun d'oxychlorure de mercure, et un précipité blanc avec le

(1) H. Rosz, *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVI, page 465.

chlorure mercurique additionné de sel ammoniac; elles se comportent comme les carbonates alcalins lorsqu'on les fait bouillir avec du sulfure d'arsenic ou du sulfure d'antimoine.

Lorsqu'on précipite des sels de chaux ou de baryte neutres par du monoborate de soude, on obtient des monoborates de chaux ou de baryte. Exposés à l'air, ces précipités attirent un peu d'acide carbonique. Le monoborate de chaux séché à 100 degrés renferme 2 équivalents d'eau; il en perd la moitié à 200 degrés et les trois quarts à 300 degrés. Le monoborate de baryte séché à 100 degrés ne renferme que 1 équivalent d'eau.

La solution de borax (biborate) donne dans les sels de chaux et de baryte des précipités renfermant un excès d'acide borique; ce ne sont pas cependant des biborates qui se forment ainsi, mais une portion de l'acide est déplacée par de l'eau, et l'hydrate formé se combine, avec le biborate qui reste, d'une manière tellement intime, que la combinaison n'attire pas l'acide carbonique de l'air. Lorsqu'on précipite à froid un sel de chaux neutre par du borax, on obtient une combinaison renfermant :

A 100 degrés... $5(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3 + 3\text{HO}) + \text{Ca O}, \text{HO} + \text{HO}$;
 A 200 degrés... $5(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{Ca O}, \text{HO} + \text{HO}$;
 A 300 degrés... $5(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3 + \frac{1}{2}\text{HO}) + \text{Ca O}, \text{HO} + \text{HO}$;
 Après la calcinat.. $5(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3) + \text{Ca O}$ ou $3\text{Ca O}, 5\text{BO}^3$.

Lorsqu'on le lave à froid, ce précipité se dissout en partie dans les eaux de lavage, et il reste la combinaison $3(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3 + 3\text{HO}) + \text{Ca O}, \text{HO}$.

Lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de borax et d'un sel de chaux neutre, on obtient un précipité $5(\text{Ca O}, 2\text{BO}^3 + 3\text{HO}) + 2(\text{Ca O}, \text{HO})$.

Le précipité que forme à froid le borax dans un sel de baryte neutre renferme :

(III)

- A 100 degrés... $5(\text{BaO}, 2\text{BO}^3 + 2\text{HO}) + \text{BaO}, \text{HO} + \text{HO}$;
A 200 degrés... $5(\text{BaO}, 2\text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{BaO}, \text{HO} + \text{HO}$;
A 300 degrés... $5(\text{BaO}, 2\text{BO}^3) + \text{BaO}, \text{HO} + \text{HO}$;
Après la calcinat.. $5(\text{BaO}, 2\text{BO}^3) + \text{BaO}$ ou $3\text{BaO}, 5\text{BO}^3$.

La composition du précipité ne varie pas sensiblement lorsqu'on opère à chaud. Il se dissout quelque peu dans l'eau, et les lavages n'altèrent pas sa constitution.

Un sel de strontiane neutre et le borax donnent à froid un précipité renfermant :

- A 100 degrés.. $3(\text{SrO}, 2\text{BO}^3) + 2\text{HO} + \text{SrO}, \text{HO} + 3\text{HO}$;
A 200 degrés.. $5(\text{SrO}, 2\text{BO}^3) + \text{HO} + \text{SrO}, \text{HO}$;
A 300 degrés.. $5(\text{SrO}, 2\text{BO}^3) + \frac{1}{2}\text{HO} + \text{SrO}, \text{HO}$;
Après la calcinat. $5(\text{SrO}, 2\text{BO}^3) + \text{SrO}$ ou $3\text{SrO}, 5\text{BO}^3$.

Le précipité formé à la température de l'ébullition renferme un peu moins d'acide borique.

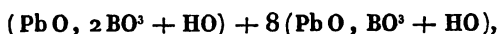
En raison de l'affinité très-faible qui existe entre l'acide borique et la magnésie, les précipités formés par le monoborate ou le diborate de soude dans le sulfate de magnésie peuvent offrir une composition très-diverse. Le monoborate de soude ne donne à froid qu'un faible précipité, probablement un mélange de diborate de soude, de borate de magnésie, avec beaucoup d'hydrate de magnésie. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, on obtient un précipité abondant, qui après le lavage constitue un mélange ou une combinaison de monoborate de soude, de borate de magnésie avec beaucoup d'hydrate de magnésie. Une solution de borax ne trouble pas à froid une solution de sulfate de magnésie; en chauffant, on obtient un précipité qui se redissout par le refroidissement. Ce précipité renferme, comme les précédents, une quantité notable d'hydrate de magnésie, et il est remarquable de voir avec quelle facilité le borate de magnésie perd sous l'influence de l'eau chaude la plus grande partie de l'acide borique qu'il renferme.

Lorsqu'on mélange à froid des dissolutions de nitrate de

plomb et de monoborate de soude, il se forme un précipité renfermant $3 (\text{Pb O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{Pb O}, \text{HO} + \text{HO}$ (1) auquel l'eau froide enlève de l'acide borique. Le précipité lavé renferme $(\text{Pb O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{Pb O}, \text{HO}$. Cette dernière formule exprime aussi la composition du précipité plombique que l'on obtient en mélangeant les dissolutions chaudes; lavé à l'eau chaude, il devient



Des solutions froides de nitrate de plomb et de borax donnent un précipité renfermant



et qui se transforme par les lavages en $\text{Pb O}, \text{BO}^3 + \text{HO}$. Des dissolutions froides et très-étendues donnent un précipité $5 (\text{Pb O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 4 (\text{Pb O}, \text{HO})$; chaudes et concentrées, elles donnent la combinaison



chaudes et très-étendues elles donnent le précipité $(\text{Pb O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{Pb O}, \text{HO}$.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées et froides de sulfate de cuivre et de monoborate de soude en quantités équivalentes, on obtient un précipité $5 (\text{Cu O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 4 (\text{Cu O}, \text{HO})$ mêlé de sulfate de soude et de sulfate de cuivre basique; des lavages à l'eau froide lui enlèvent le sulfate de soude et le borate de cuivre. Des dissolutions concentrées et chaudes donnent un précipité $5 (\text{Cu O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 6 (\text{Cu O}, \text{HO})$, mêlé de sulfate de soude et de sulfate de cuivre basique.

Une solution concentrée de borax précipite à froid d'une dissolution concentrée de sulfate de cuivre la combinaison $20 (\text{Cu O}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 13 (\text{Cu O}, \text{HO})$ mêlée de sulfate de cuivre basique et de sulfate de soude. L'eau froide trans-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, pages 470 et 587.

forme ce précipité en $(\text{CuO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{CuO}, \text{HO}$. Cette formule exprime ainsi la composition du précipité que l'on obtient avec des dissolutions chaudes et concentrées. Quand on mélange des dissolutions chaudes et étendues, l'eau enlève assez d'acide borique pour que le précipité renferme après le lavage $(\text{CuO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 10\text{CuO} + 8\text{HO}$. En faisant bouillir pendant quelque temps ce précipité avec de l'eau, on peut lui enlever tout l'acide borique qu'il renferme et le transformer en $10\text{CuO} + 3\text{HO}$.

Le borate de cobalt, obtenu en mélangeant des solutions froides d'équivalents égaux de borax et de sulfate de cobalt, renferme essentiellement $2(\text{CoO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{CoO}, \text{HO} + \text{HO}$, lorsqu'il a été lavé, séché à 100 degrés. Le précipité que forme le borax dans le sulfate de nickel renferme $\text{NiO}, \text{BO}^3 + 2\text{HO}$; mais il perd de l'acide borique par les lavages, et se transforme en hydroborate $2(\text{NiO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{NiO}, \text{HO} + 2\text{HO}$.

Le monoborate de zinc se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions froides de sulfate de zinc et de borax; lorsqu'on le lave, l'eau enlève de l'acide borique à ce précipité, et le transforme en $4(\text{ZnO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + 5(\text{ZnO}, \text{HO})$.

Le borate de cadmium, précipité à froid du sulfate de cadmium par le borax, renferme un peu plus d'acide borique que n'en renfermerait le monoborate. Mais lorsqu'on mélange les solutions chaudes, le précipité renferme $2(\text{CdO}, \text{BO}^3 + \text{HO}) + \text{CdO}, \text{HO}$.

Sur la composition du Suif de mouton, de la Graisse d'homme et du Blanc de baleine; par M. W. Heintz (1).

M. Heintz a continué ses recherches sur les corps gras en examinant le suif de mouton (2). Ce suif a été saponifié

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, page 553.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXVII, page 361.

Ann. de Chim. et de Phys., 3^e série, t. XLII. (Septembre 1854.) 8

par la potasse, et le savon obtenu a été décomposé par l'acide sulfurique. Les acides gras, mis en liberté, ont été dissous dans une petite quantité d'alcool chaud. Par le refroidissement, la solution alcoolique a laissé déposer un mélange d'acides solides; tandis que l'eau mère a retenu en dissolution non-seulement de l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$, mais encore un homologue de cet acide $C^{26}H^{54}O^2$.

Les acides solides du suif de mouton ont été séparés les uns des autres par la méthode des précipitations fractionnées (1). En traitant la solution alcoolique de ces acides par des quantités d'acétate de magnésie ou d'acétate de baryte insuffisantes pour les saturer, et en décomposant séparément par un acide le précipité formé et l'eau mère, on a pu isoler les mêmes acides que ceux qui sont contenus dans la graisse d'homme, savoir : les acides *stéarophanique* $C^{18}H^{36}O^2$ (2), *anthropique*, margarique et palmitique. Les premiers précipités obtenus à l'aide de l'acétate de magnésie renfermaient principalement un acide identique avec l'acide stéarophanique. Purifié par précipitation fractionnée à l'aide de l'acétate de baryte et par cristallisation dans l'alcool, cet acide a présenté tous les caractères de l'*acide stéarique* proprement dit. Son point de fusion est situé entre $69^{\circ},1$ et $69^{\circ},2$. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Expériences.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone. . .	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64
Hydrogène .	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67
Oxygène. . .	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
				Théorie.		
				C^{18}	76,06	
				H^{36}	: 12,68	
				O^2	11,26	
					100,00	

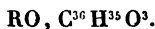
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXVII, page 364.
 (2) Acide découvert par M. Francis dans la Coque du Levant.

Ces nombres conduisent à la formule



qui exprime la composition de l'acide stéarique, et font voir que cet acide est identique avec l'acide stéarophanique (1).

Pour préparer le stéarate de soude, on ajoute à une solution alcoolique d'acide stéarique un excès d'une solution aqueuse de carbonate de soude, et, après avoir évaporé à siccité, on épuise le résidu par l'alcool absolu et bouillant. La liqueur filtrée est mélangée avec une petite quantité d'eau, qui maintient en dissolution quelques traces de sels étrangers. Par le refroidissement, elle laisse déposer le stéarate de soude, sous la forme d'une gelée que l'on exprime et que l'on dessèche de 120 à 130 degrés. La solution alcoolique de stéarate de soude forme, avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre, un précipité bleu clair, pulvérulent et amorphe, qui constitue le stéarate de cuivre. Ce sel fond, à une température élevée, en une liqueur verte, et se décompose en partie. Le sel d'argent peut être préparé comme le sel de cuivre, et forme un précipité volumineux et amorphe dont la lumière solaire n'altère pas la blancheur. Le stéarate de plomb est un précipité amorphe, fusible à 125 degrés en un liquide. Tous ces sels, ainsi que le sel magnésien et les sels qui sont cristallins, offrent une composition représentée par la formule générale



On a obtenu l'éther stéarique, $C^4 H^5 O, C^{36} H^{36} O^3$, en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution

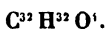
(1) La formule de l'acide stéarique que M. Redtenbacher avait déduite de ses nombreuses analyses était $C^{66} H^{66} O^7 = C^{66} H^{66} O^5 + 2HO$. Mais si l'on calcule ces analyses d'après le nouveau poids atomique du carbone $C=6$, elles s'accordent véritablement mieux avec la formule $C^{36} H^{36} O^4$.

alcoolique d'acide stéarique. Il est solide et cristallin. Son point de fusion est situé à 33 degrés.

La portion des acides qui devait renfermer l'acide anthropique a été soumise à des précipitations fractionnées. On n'a pas obtenu cet acide, mais bien un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique. Ce fait conduit à la supposition que l'acide anthropique est un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique. En effet, lorsqu'on fond 3 parties d'acide stéarique avec 5 à 6 parties d'acide margarique, ou encore 6 parties d'acide palmitique avec 4 parties d'acide stéarique, on obtient une masse fusible à 56°, 25, et qui se prend, par le refroidissement, en une masse feuilletée. Mais l'acide margarique lui-même n'est peut-être qu'un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique; car, lorsqu'on fond 1 partie d'acide stéarique avec 10 parties d'acide palmitique, on obtient un acide fusible à 60 degrés, et qui se prend, par le refroidissement, en une masse d'aiguilles entrelacées. Les propriétés de ce mélange sont celles de l'acide margarique (1). Ainsi on doit considérer l'acide anthropique comme un mélange d'environ 7 parties d'acide palmitique avec 5 parties d'acide stéarique, et l'acide margarique lui-même comme un mélange d'environ 10 parties d'acide palmitique avec 1 partie d'acide stéarique. D'ailleurs, l'acide palmitique existe dans le suif de mouton. Cet acide est renfermé principalement dans les dernières portions que l'on obtient dans la précipitation fractionnée des

(1) Le point de fusion de cette masse et l'apparence cristalline qu'elle possède ne nous semblent pas démontrer suffisamment son identité avec le corps que l'on connaît depuis si longtemps sous le nom d'*acide margarique*, et que tant de chimistes ont manié et analysé. Il est évident, d'ailleurs, que la composition de cette masse dans laquelle l'acide palmitique prédomine de beaucoup, ne saurait correspondre à celle de l'acide margarique. Nous ferons remarquer, en outre, que, quand bien même les expériences de l'auteur eussent démontré que le suif de mouton ne renferme pas d'acide margarique, cela ne prouverait nullement que cet acide n'existe pas.

acides gras. Il fond à 62 degrés, cristallise en paillettes nacrées, et présente une composition représentée par la formule



D'après ce qui précède, on peut regarder comme démontré que l'acide stéarophanique de la graisse d'homme est identique avec l'acide stéarique, et que la partie solide de cette graisse est formée, comme le suif de mouton, par un mélange de palmitine et de stéarine. C'est la palmitine qui prédomine dans la graisse d'homme, tandis que la stéarine prédomine dans le suif de mouton.

Lorsqu'on traite l'éthyl par la chaux potassée, à une température de 263 à 275 degrés, il se dégage de l'hydrogène, comme l'ont démontré MM. Dumas et Stas, et l'on obtient un savon de potasse. Ce savon a été séparé de l'excès d'éthyl, transformé en un sel de baryte, qui a été lavé avec l'éther. L'acide contenu dans ce sel a été séparé par l'acide chlorhydrique, et soumis à des précipitations fractionnées avec l'acétate de baryte. On a obtenu ainsi des acides fondant à 64°,5, à 57°,7, à 60 degrés, etc., et qui présentaient les caractères de l'acide anthropique et de l'acide margarique. D'après les résultats obtenus relativement à la composition de ces acides, il est permis de conclure que les acides obtenus dans le traitement de l'éthyl par la chaux potassée sont essentiellement de l'acide palmitique $C^{32} H^{52} O^4$, et de l'acide stéarique $C^{36} H^{56} O^4$. Il est facile d'interpréter la formation de l'acide palmitique aux dépens des éléments de l'éthyl $C^{32} H^{52} O^4$. Mais l'existence de l'acide stéarique parmi les produits de la décomposition de l'éthyl fait supposer que ce corps est un mélange d'éthyl proprement dit avec un autre alcool $C^{36} H^{56} O^2$, que l'on peut désigner sous le nom de *stéthyl*. Traité par la chaux potassée, ce corps donnerait de l'acide stéarique (1). D'après cela, le blanc de

(1) La conjecture de M. Heintz relativement à l'existence du stéthyl est

baleine serait formé par un mélange de combinaisons de l'oxyde de cétyle et de l'oxyde de stéthyle, avec les acides stéarique, palmitique, cétique, myristique et cocinique. L'acide cétique peut être regardé comme identique avec l'acide bénique $C^{30}H^{50}O^4$ de M. Ph. Walter.

Sur la Stéarine; par M. Duffy (1).

La stéarine, ainsi que quelques autres graisses, peut présenter différentes modifications isomériques qui se distinguent les unes des autres par leurs points de fusion. Après cinq cristallisations dans l'éther, le point de fusion de cette substance était situé à $61^{\circ},3$; après dix-sept cristallisations, il avait monté à 63 degrés; et, après trente-deux cristallisations, à 64 degrés.

Lorsque la stéarine, fondant à 63 ou 64 degrés, est chauffée à 4 degrés au-dessus de son point de fusion, elle ne se solidifie qu'à $50^{\circ},5$ environ. La masse solide étant chauffée à 1 degré au-dessus de ce point de solidification, fond à cette basse température, mais ne tarde pas à redevenir solide lorsque la température reste constante, ou même lorsqu'elle s'élève un peu.

La stéarine, qui fond ainsi à 50 degrés environ, c'est-à-dire de $12^{\circ},2$ à $12^{\circ},8$ au-dessous de son point de fusion ordinaire, peut être considérée comme la première modification de cette substance. Lorsqu'elle s'est solidifiée de

fondée sur la formation de l'acide stéarique aux dépens des éléments de l'éthyl ordinaire. Il eût été important, par conséquent, de démontrer ce fait : or on en cherche vainement une preuve certaine dans le Mémoire de M. Heintz. (*Loco cit.*, pages 578 et 579.) Ce chimiste a bien obtenu un acide fusible à $64^{\circ},5$ et qui pouvait renfermer de l'acide stéarique; mais encore fallait-il isoler et analyser cet acide, ou l'obtenir au moins avec un point de fusion tant soit peu rapproché de 69 degrés. L'auteur fait remarquer que l'analyse élémentaire serait impuissante pour démontrer la présence du stéthal dans l'éthyl. Ce serait là une raison de plus pour mettre de la rigueur dans les expériences et de la réserve dans les conclusions. A. W.

(1) *Quarterly Journal of the Chem. Society*, tome V, page 197.

nouveau, elle passe dans la modification ordinaire, dont le point de fusion est situé à 63 degrés.

Lorsqu'on maintient la stéarine fondue à 1 ou 2 degrés seulement au-dessus de son point de fusion, elle se solidifie lentement à 1 ou 2 degrés au-dessous, en formant une masse opaque et friable. Cette masse forme la troisième modification de la stéarine, et son point de fusion est situé à 66°,5, c'est-à-dire 3°,5 au-dessus du point de fusion de la modification ordinaire.

La stéarine cristallisée dans l'éther constitue cette troisième modification à point de fusion élevé.

D'autres graisses présentent aussi ces différences dans le point de fusion, qui paraissent liées à des modifications isomériques.

La stéarine du suif de bœuf, la palmitine, la margarine du beurre, la margarine de la graisse d'homme, etc., ont donné à cet égard les résultats exposés dans le tableau suivant :

	POINT de solidifica- tion.	POINT DE FUSION de la modification.		
		N° 1.	N° 2.	N° 3.
Stéarine du suif de mouton.	51,7	52,0	64,2?	69,7
Stéarine du suif de bœuf.	50,5	51,0	63,0	67,0
Graisse solide d'origine végétale	45,0	43,6	62,0	64,5
Palmitine de l'huile de palme. . .	45,5	46,0	61,7	62,8
Margarine du beurre.	40,0	40,5	51,0	52,6
Margarine de la graisse d'homme.	43,5	44,2	54,5	56,0

Les matières grasses suivantes ont, au contraire, un point de fusion constant :

	Point de solidification.	Point de fusion.
Cocinine.	29,3	33,5
Elaidine.	{ 23,7 ? 28,0 ? }	38,0
Acide stéarique.	65,8	68,0
Acide palmitique.	59,0	61,0
Ac. margarique du beurre.	50,5	52,3
Éther stéarique.	33,0	33,7
Éther cérotique.	60,0	60,3
Cérotine.	81,0	81,0
Cérotène.	57,0	57,8
Cire de Chine.	80,5	81,0
Paraffine.	43,5	43,5

La stéarine fondant à 62°,5 (modification ordinaire) renferme en moyenne

Carbone	77,12
Hydrogène.	12,30

et donne, par la saponification, 95,6 pour 100 de son poids d'acide gras, et 8,9 pour 100 de glycérine. L'acide stéarique renferme en moyenne

		$C^{86}H^{80}O^4$
Carbone.	75,79	76,06
Hydrogène.	12,48 (1)	12,68

L'analyse du sel d'argent a donné pour le poids atomique de l'acide stéarique le nombre 273. En se basant sur ces résultats, et en supposant que la stéarine forme, en se saponifiant, 1 équivalent d'acide stéarique, on trouve que la glycérine formée en même temps que cet équivalent d'acide stéarique ne peut renfermer que 2 équivalents de carbone. En d'autres termes, si le poids atomique de la glycérine est exprimé par la formule



(1) Ces chiffres, qui s'accordent avec ceux qu'a trouvés M. Heintz (voyez page 114), conduisent à la formule $C^{86}H^{80}O^4$.

il est évident que, pour 1 équivalent de glycérine, il doit se former dans la saponification 3 équivalents d'acide stéarique (1).

**Sur l'Huile essentielle d'*Osmitopsis asteriscoïdes* ;
par M. de Gorup-Besanez (2).**

L'*Osmitopsis asteriscoïdes* est une plante aromatique qui croît aux environs de la ville du Cap. On en retire une huile essentielle qui possède des propriétés toniques anti-spasmodiques et résolutive. Elle est limpide et colorée en jaune-verdâtre. Sa saveur est brûlante, et son odeur, pénétrante et peu agréable, rappelle à la fois celle du camphre et celle de l'essence de cajepout. A 13 degrés, sa densité est de 0,931. Elle réduit, par une ébullition prolongée, une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Soumise à la distillation, elle commence à bouillir à 130 degrés, entre en ébullition régulière de 176 à 178 degrés. A partir de ce point jusqu'à 188 degrés, les deux tiers de l'huile passent à la distillation, le thermomètre monte ensuite peu à peu à 206 et à 208 degrés, et une petite quantité de camphre se sublime sur les parois de la cornue.

La partie qui passe de 178 à 182 degrés a donné à l'analyse des résultats qui conduisent à la formule



L'huile essentielle d'*Osmitopsis asteriscoïdes* est donc

(1) Les résultats des derniers travaux de M. Berthelot confirment ces indications de M. Duffy. La tristéarine $C^{54}H^{110}O^{18}$ formée par l'union de 3 équivalents d'acide stéarique et de 1 équivalent de glycérine avec élimination de 6 équivalents d'eau doit renfermer :

Carbone.....	76,85
Hydrogène.....	12,36

En se saponifiant elle forme naturellement 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XIII, p. 215

formée en majeure partie par une essence oxygénée isomérique avec le camphre de Bornéo, l'essence de cajuput, etc.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la Chaleur dégagée par les courants électriques ;
par M. Clausius (1).

On sait que si un courant électrique constant traverse un fil métallique homogène, il se dégage, pendant l'unité de temps, une quantité de chaleur proportionnelle au carré de l'intensité du courant et à la résistance du fil (2). M. Clausius est parvenu à rattacher cette loi aux principes de la théorie mécanique de la chaleur ; il l'a même généralisée en donnant l'expression théorique de la chaleur dégagée par un courant dans un conducteur homogène de forme quelconque.

Le Mémoire de M. Kirchhoff sur la propagation de l'électricité, qui a été analysé dans le précédent cahier de ces *Annales*, est le point de départ du travail de M. Clausius. M. Kirchhoff a établi que si V désigne la fonction potentielle de l'électricité libre relative à un point d'un système de conducteurs, et $i d\omega$ le flux d'électricité relatif à l'unité de temps qui traverse un élément $d\omega$ normal à la résultante des actions électriques, on a

$$(1) \quad i d\omega = k \frac{dV}{dN},$$

$$(2) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 0.$$

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, page 415, novembre 1852.

(2) JOULE, *Philosophical Magazine*, 3^e série, tome XIX.

D'autre part, il résulte des propriétés générales de la fonction potentielle que, si une masse infiniment petite dq d'électricité se meut suivant une trajectoire s , la projection de la force accélératrice sur la tangente à la trajectoire est exprimée par $\frac{dV}{ds}$, et que le travail élémentaire de cette force, pendant un déplacement infiniment petit ds , est égal à

$$(3) \quad dq \frac{dV}{ds} ds.$$

Le travail correspondant à un déplacement fini est donc égal à

$$dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} ds = (V_1 - V_0) dq.$$

L'expression précédente est encore exacte si, au lieu d'une seule masse d'électricité dq , parcourant successivement les divers éléments de l'arc $s_1 - s_0$, on considère une infinité de masses égales à dq qui parcourent, pendant un même temps infiniment petit dt , les divers éléments de l'arc $s_1 - s_0$. Il est facile de conclure de là que, si l'on prend une portion d'un conducteur limité par une surface fermée, le travail des forces agissant sur l'électricité qui se meut à l'intérieur de cette surface, s'obtiendra, pendant un temps infiniment petit dt , en calculant l'intégrale $\int Vi d\omega dt$ étendue à tous les points de la surface fermée. Si l'état du système est devenu stationnaire, le travail relatif à l'unité de temps aura pour expression

$$(5) \quad W = \int Vi d\omega,$$

ou bien, en mettant pour i sa valeur,

$$(6) \quad W = k \int \frac{VdV}{dN} d\omega.$$

Cette expression représentera le travail total des forces qui agissent dans l'espace considéré, s'il ne se produit dans cet espace ni action chimique, ni action mécanique, ni action inductrice, et s'il n'y existe pas de force électromotrice. Elle sera donc égale à l'accroissement de la somme des forces vives qui existent dans cet espace. Mais si, comme il paraît qu'on doit le faire, on néglige la masse et la force vive des fluides électriques, cet accroissement de forces vives ne peut être autre chose que la chaleur dégagée dans l'espace qu'on considère. En conséquence, si l'on désigne par H cette chaleur dégagée, par A l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, on aura

$$(7) \quad H = A k \int V \frac{dV}{dN} d\omega$$

formule générale, qui convient à un conducteur homogène de forme quelconque.

Si la portion de conducteur qu'on considère est limitée par sa surface extérieure et par deux sections transversales, planes ou courbes, on aura sur toute la surface extérieure $\frac{dV}{dN} = 0$, et il suffira d'étendre l'intégrale aux deux sections transversales. Si, de plus, le conducteur est sensiblement cylindrique, et si les sections transversales sont des plans perpendiculaires à son axe, on pourra regarder i et V comme constants dans toute l'étendue d'une section transversale, de manière qu'en appelant V_1 et V_0 les valeurs de V relatives aux deux sections, la formule (7) se réduira à

$$(8) \quad H = A (V_1 - V_0) \int i d\omega.$$

D'ailleurs, $\int i d\omega$ est précisément ce qu'on désigne, dans le cas dont il s'agit, sous le nom d'intensité du courant. En représentant cette intensité par J , on aura

$$(9) \quad H = A (V_1 - V_0) J;$$

et enfin, comme il résulte des formules établies dans le Mémoire de M. Kirchlhoff que

$$J = \frac{V_1 - V_0}{l},$$

l représentant la résistance de la portion considérée du conducteur, il viendra simplement

$$(10) \quad H = A/J^2.$$

La loi de Joule se trouve ainsi théoriquement démontrée.

Mémoire sur la Conductibilité électrique du verre échauffé ;
par **M. Buff** (1).

On sait depuis longtemps que le verre échauffé a la propriété de conduire l'électricité, mais on ne s'est pas occupé de mesurer cette propriété et d'examiner les phénomènes qui doivent en résulter.

M. Buff a mesuré la conductibilité du verre échauffé par le procédé général qui sert à trouver la conductibilité, ou plutôt la résistance d'un conducteur quelconque. A cet effet, il a rempli de mercure un tube de verre de 39 centimètres de longueur, 2 centimètres de diamètre extérieur, et de 0^{mm},7 d'épaisseur ; il l'a placé dans un autre tube plus large, également rempli de mercure, et il a chauffé le système à l'aide d'une lampe d'Argand. Deux lames de platine faisaient communiquer le mercure intérieur et extérieur au tube avec un circuit composé d'un élément de Daniell et d'une boussole des tangentes à fil extrêmement long. M. Buff a mesuré les intensités du courant correspondantes aux diverses températures auxquelles l'appareil a été porté, et l'intensité du courant qui se produisait lors-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XC, page 257.

que le circuit était uniquement formé de la boussole des tangentes et de l'élément de Daniell Il a été facile de déduire de ces expériences les rapports de la résistance du tube de verre plus ou moins échauffé à la résistance de la boussole devant laquelle la résistance de l'élément était négligeable. M. Buff a ainsi obtenu la Table suivante (1) :

Température.	Rapport de la résistance du tube de verre à la résistance de la boussole.
200°	258,2
250	158,3
300	16,8
350	11,8
400	8,4

La résistance de la boussole était d'ailleurs équivalente à celle d'un fil d'argent de 345440 mètres de longueur, et 1^{mm},5 de diamètre.

En effectuant ces diverses déterminations, M. Buff reconnut que le courant qui s'observait après l'introduction du verre échauffé dans le circuit était loin d'être constant. Il décroissait même assez vite, et, après l'expérience, il était facile de constater que l'appareil avait acquis une polarisation très-sensible. Il résultait de là la nécessité de mesurer l'intensité du courant par la déviation initiale, avant que la polarisation se fût développée d'une manière sensible, et cette précaution n'a pas été négligée par M. Buff. En même temps cette polarisation de l'appareil lui a offert un sujet d'études intéressant.

Le phénomène est entièrement distinct de l'expérience bien connue par laquelle on peut charger une bouteille de

(1) Le premier et le dernier nombre de cette Table n'ont pas été obtenus par expérience directe; ils ont été calculés à l'aide d'une formule empirique représentant un assez grand nombre d'expériences effectuées entre 250 et 350 degrés.

Leyde à l'aide d'une pile voltaïque. En effet, une bouteille de Leyde se charge instantanément par l'action d'une pile; elle se décharge de même instantanément par un arc conducteur, et, en se déchargeant, ne dévie pas d'une manière permanente l'aiguille d'un galvanomètre. C'est ce qui arrive, par exemple, si l'appareil précédemment décrit est maintenu à la température ordinaire. Au contraire, si le verre est échauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, la polarisation met un temps assez long à atteindre son maximum; mais elle met aussi un certain temps à disparaître, et ne disparaît que dans un circuit fermé, en donnant lieu à un courant contraire au courant de la pile, qui peut dévier pendant quelque temps l'aiguille d'un galvanomètre sensible. Ces diverses particularités sembleraient indiquer une analogie du phénomène avec le phénomène de la polarisation des électrodes plongés dans un liquide. Mais l'expérience suivante n'est peut-être pas favorable à cette manière de voir. On peut retirer le tube de verre du mercure, vider le mercure qu'il renferme, et laver ensuite les surfaces intérieure et extérieure à l'acide nitrique, sans faire disparaître la polarisation; si on remet les deux surfaces du tube en contact avec du mercure chaud et qu'on ferme le circuit, le courant de polarisation se manifeste immédiatement et emploie un certain temps à disparaître.

On peut construire des éléments de pile dans lesquels le verre échauffé remplace le liquide et joue sans doute exactement le même rôle. Si dans l'appareil précédent on remplit le tube avec un amalgame liquide de zinc, et si on le plonge dans du mercure ordinaire, on obtient un courant très-sensible en fermant le circuit et chauffant à la température de l'ébullition du mercure; on peut ainsi, avec cet élément de pile, charger un condensateur. On peut, sans modifier sensiblement les effets, remplacer le mercure extérieur par du charbon pulvérisé ou par du bioxyde de manganèse.

Si l'on enroule deux fils de platine autour d'un tube de verre, à peu de distance l'un de l'autre, et si l'on chauffe avec une lampe à alcool la région du tube qui est environnée par l'un des fils, on obtient un courant dirigé à travers le verre du fil le plus chaud au fil le moins chaud, qu'on ne peut considérer que comme un courant thermo-électrique. On peut remplacer les fils de platine par des fils d'argent, sans que le résultat de l'expérience soit changé. On obtient encore un courant dirigé de la même manière avec des fils de fer, de cuivre ou de zinc à surface légèrement oxydée; si la surface de ces fils est parfaitement métallique, les résultats ne sont pas constants.

Ces expériences fournissent évidemment l'explication la plus simple de l'expérience de M. Becquerel sur l'électricité de tension dégagée au contact du verre et du platine à une haute température.

MÉMOIRE SUR L'ALCOOL BUTYLIQUE ;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Le nombre des substances que leur composition et leurs propriétés rapprochent de l'alcool proprement dit, et que l'on désigne par cette raison sous le nom générique d'alcools, s'est notablement accru dans ces dernières années. Déjà, grâce aux importants travaux de MM. Dumas et Peligot, Balard et Cahours, l'esprit-de-bois, l'éthyl (1) dont la composition avait été si bien établie par M. Chevreul, et l'huile de pomme de terre avaient pris la place qui leur appartient à côté de l'alcool, lorsque les recherches ingénieuses de M. Brodie sur les cires ont fait connaître les termes les plus élevés de cette remarquable série. Plus récemment nos connaissances sur ce sujet se sont étendues par la belle découverte de l'alcool caprylique due à M. Bouis. Les propriétés si nettes et si variées des alcools donnent un intérêt tout particulier à ces travaux, qui ont exercé une influence marquée sur le développement scientifique de la Chimie organique. Tout ce qui concerne les alcools est digne d'être noté, et l'histoire de ces corps occupe une large place dans la science.

Je vais faire connaître dans ce Mémoire un nouvel alcool, le quatrième dans la série, et qui correspond à l'acide butyrique, comme l'alcool ordinaire correspond à l'acide acétique. Je l'appellerai, par conséquent, *alcool butylique*.

On peut retirer l'alcool butylique en quantité assez no-

(1) Le chimiste qui découvrit l'éthyl dit que la composition de l'éthyl est remarquable non-seulement parce qu'elle peut être représentée par de l'hydrogène percarbure + de l'eau, mais encore parce que la proportion de ces deux composés qui la représentent, paraît être elle-même en rapport simple avec les proportions d'hydrogène percarbure et d'eau qui représentent la composition de l'alcool et de l'éther. Le nom d'éthyl est formé avec les deux premières syllabes des mots *éther* et *alcool*, d'après l'analogie de composition qui existe entre ces deux substances.

(Note du Rédacteur.)

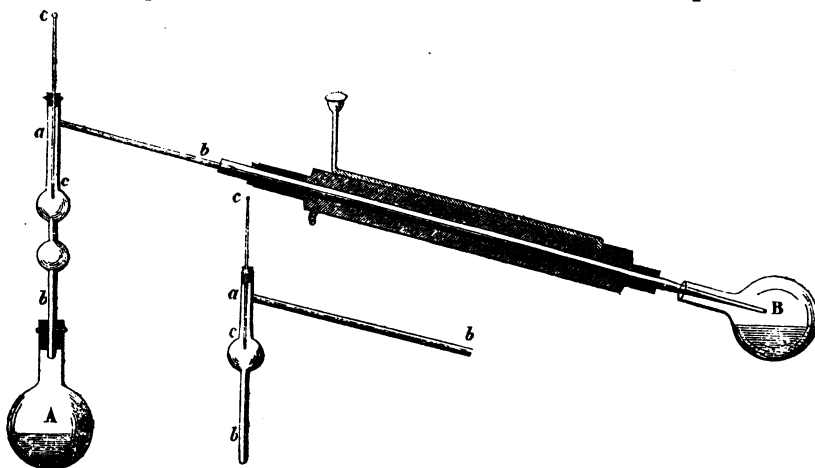
table de certains échantillons d'alcool amylique du commerce. On sait que depuis quelques années on fait fermenter les mélasses de betteraves qui refusent de cristalliser, et qu'on en retire des quantités considérables d'alcool. En rectifiant cet alcool, on obtient, vers la fin de la distillation, des huiles qui sont versées dans le commerce, et qui forment aujourd'hui une des sources les plus abondantes de l'alcool amylique. Tous les chimistes qui ont rectifié cet alcool amylique brut savent que c'est un liquide complexe, et dont le point d'ébullition varie de 80 à 132 degrés et au-dessus. Lorsqu'on fait ces rectifications, il passe d'abord de l'alcool ordinaire, puis de l'eau, qui entraînent l'un et l'autre une quantité notable d'alcool amylique. Lorsque le point d'ébullition a dépassé 100 degrés, il s'élève assez uniformément, pour certains échantillons, jusqu'à 130 ou 132 degrés; pour d'autres, au contraire, on remarque qu'il reste quelque temps stationnaire entre 108 et 114 degrés. Cette circonstance tient au mélange d'une certaine quantité d'alcool butylique avec l'alcool amylique. Pour isoler l'alcool butylique, il convient d'opérer de la manière suivante :

Les produits de la distillation sont fractionnés en trois parties. On recueille séparément ce qui passe entre 80 et 105 degrés, entre 105 et 115 degrés, et entre 115 et 125 degrés.

Le premier produit de la distillation est soumis à des lavages avec de l'eau, qui en sépare une grande quantité d'alcool. La couche huileuse qui surnage l'eau est soumise à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on a soin de rejeter les premiers produits de la distillation qui passent au-dessous de 104 degrés, et d'ajouter, dès que ce point a été atteint, les résidus à la portion passant de 105 à 115 degrés. D'une autre part, on soumet à une série de rectifications la portion qui a passé entre 115 et 125 degrés, en ayant soin de recueillir les premiers produits, et de rejeter les derniers. On réunit toutes les portions passant de 105 à 115 degrés à celles que l'on a déjà obtenues antérieure-

ment. On obtient ainsi une quantité notable d'un liquide principalement formé d'alcool butylique, mais qui renferme encore de l'alcool ordinaire, de l'eau et de l'alcool amylique. Pour le purifier, on commence par le faire bouillir pendant quarante-huit heures avec une solution concentrée de potasse caustique. Cette opération peut se faire dans une grande cornue, chauffée sur un bain de sable et dont le col, dirigé en haut, se trouve en rapport avec un réfrigérant de Liebig, incliné de telle manière, que les produits qui s'y condensent refluent sans cesse dans la cornue. Quand l'ébullition a été suffisamment prolongée, on incline le col de la cornue en bas, et on distille l'alcool butylique impur. Il passe avec une certaine quantité d'eau que l'on sépare. L'alcool est mis en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate. Au bout de vingt-quatre heures, on distille et l'on soumet le produit de la distillation à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on recueille ce qui passe de 108 à 110 degrés. Quand le point d'ébullition du produit ainsi obtenu se maintient entre ces limites de température, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation, on peut le considérer comme de l'alcool butylique sensiblement pur. On abrège beaucoup la durée de ces opérations en donnant une disposition particulière à l'appareil à distillation. La cornue dont on se sert ordinairement est remplacée par un ballon, dans lequel on introduit le liquide à distiller. Le ballon est surmonté d'un tube à deux branches, dont la première porte une ou deux boules, tandis que la seconde, soudée au-dessus des boules, et formant avec la première un angle aigu, va s'adapter au tube intérieur d'un réfrigérant de Liebig. La partie *a* de la branche verticale, plus large que le reste du tube, reçoit un thermomètre *cc* qui donne la température de la vapeur au moment où elle passe à la distillation. On comprend facilement l'avantage qu'offre cette disposition. Quand deux liquides possédant des

points d'ébullition différents distillent ensemble, la vapeur du liquide le moins volatil se condense en grande partie



en s'élevant dans le tube *a b*, et les parties condensées refluent dans le ballon A. Quand le liquide recueilli entre certaines limites de température doit être soumis à une nouvelle distillation fractionnée, le ballon B, dans lequel il s'est rassemblé, peut servir directement de ballon distillatoire.

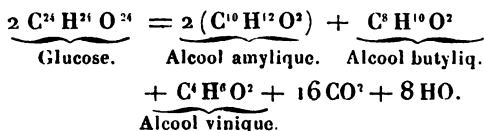
Tous les échantillons d'huile de betteraves ne fournissent pas la même quantité d'alcool butylique. J'en ai même rencontré quelques-uns qui n'en contenaient qu'une très-faible proportion. Le produit qui m'en a donné le plus provenait d'une fabrique de Valenciennes.

Quoi qu'il en soit, la formation de l'alcool butylique peut être attribuée, comme celle de l'alcool amylique, à un accident de fermentation, à l'intervention d'un ferment particulier, ou, comme l'ont pensé MM. Dumas et Balard, à la présence d'un excès de ferment. Il est probable que le glucose éprouve un dédoublement particulier dans les circonstances qui donnent lieu à la production des alcools élevés, dédoublement qu'on peut représenter en admettant qu'indépendamment de l'alcool et de l'acide carbonique, il se forme une certaine quantité d'eau. On peut interpréter, en effet, la

formation de l'alcool butylique à l'aide de l'équation suivante:



En vertu d'une réaction analogue, 2 molécules de glucose pourraient, en se dédoublant, donner naissance aux trois alcools vinique, butylique et amylique, comme le font voir les formules suivantes (1) :



Si ces trois alcools se forment dans la fermentation de la mélasse de betteraves, il semble que l'alcool propionique doit se former dans les mêmes circonstances.

Mon attention s'est naturellement portée sur ce point; mais je dois dire que jusqu'ici il m'a été impossible d'en signaler la présence dans l'huile de betteraves, et je puis affirmer que les échantillons que j'ai examinés n'en renfermaient pas une quantité appréciable. Quoique ces expériences aient donné des résultats négatifs, je pense, néanmoins, qu'il ne sera pas superflu d'indiquer sommairement la marche qui a été suivie dans la recherche de l'alcool propionique. 20 litres d'huile de betteraves ont été soumis à la distillation. On a recueilli à part ce qui a passé au-dessous de 100 degrés, et on a séparé les deux couches de liquide qui s'étaient rassemblées dans le récipient. La couche supérieure et huileuse (A) a été agitée avec de l'eau pure, et les eaux de lavage ont été réunies à la couche inférieure aqueuse (B).

(1) M. Dumas a représenté de la manière suivante la formation des alcools supérieurs dans la fermentation du glucose: ce corps peut être envisagé comme renfermant les éléments de l'hydrogène carboné, de l'eau et de l'acide carbonique; l'hydrogène carboné et l'eau forment de l'alcool, et suivant la condensation, de l'hydrogène carboné, au moment où il se combine aux éléments de l'eau il se forme un alcool plus ou moins élevé dans la série.

La partie insoluble dans l'eau (A) a été distillée de nouveau; la moitié du liquide a passé de 90 à 95 degrés. A partir de 95 degrés, le thermomètre a monté rapidement à 105 degrés, et de 105 à 115 degrés on a recueilli une quantité notable de liquide. Comme l'alcool propionique doit passer principalement de 90 à 105 degrés, on a repris les portions de liquide passant entre ces limites de température, et, en les soumettant à de nouvelles distillations fractionnées, on a obtenu les résultats suivants :

- I. La plus grande partie du liquide a passé de 85 à 90 degrés.
- II. Une petite quantité a passé de 90 à 95 degrés.
- III. Une petite quantité a passé de 95 à 100 degrés.
- IV. Une quantité notable a passé de 103 à 115 degrés.

On a mis de côté la portion qui avait passé de 95 à 100 degrés.

D'une autre part, on a traité par le sel marin la couche aqueuse (B), à laquelle on avait réuni les eaux de lavage; en se dissolvant dans le liquide, le sel marin a occasionné la séparation d'une couche huileuse abondante, qui a été soumise à une série de distillations fractionnées dans lesquelles on a recueilli encore une certaine quantité de liquide passant de 95 à 100 degrés. Toutes les portions qui avaient distillé entre 95 à 100 degrés ayant été réunies et rectifiées de nouveau, le liquide a commencé à bouillir à 89 degrés, et le cinquième environ a passé de 95 à 100 degrés sans qu'on ait pu remarquer que le thermomètre restât stationnaire entre ces limites de température. La quantité de liquide ainsi obtenue s'étant considérablement réduite, il m'a été impossible de la fractionner par de nouvelles distillations, et j'ai dû recourir à un autre procédé pour y rechercher la présence de l'alcool propionique. Ayant remarqué que les éthers iodhydriques se séparent bien plus nettement que les alcools eux-mêmes, j'ai transformé en éthers iodhydriques tout le liquide bouillant de 95 à 100 degrés, après l'avoir déshydraté. Je n'ai obtenu ainsi qu'un mélange d'éther iodhydrique et d'éther butyliodhydrique,

bouillant de 73 à 121 degrés, et je n'ai recueilli que quelques gouttes de liquide entre 95 et 105 degrés, où l'iodure de propyle aurait dû passer.

Parmi les échantillons d'huile de pommes de terre ou d'huile de betterave que j'ai rectifiés, quelques-uns ont fourni à la fin de la distillation une petite quantité de liquide passant vers 160 degrés et au-dessus. Ce liquide, dans lequel j'avais espéré trouver un alcool supérieur, n'était formé en réalité que par des éthers amyliques. Soumis à une longue ébullition avec la potasse, il a donné de l'alcool amylique parfaitement pur (1).

L'alcool butylique, purifié par de nombreuses distillations fractionnées et bouillant vers 110 degrés, m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr},305 de matière ont donné 0,722 d'acide carbonique et 0,382 d'eau.

II. 0^{gr},248 de matière ont donné 0,5865 d'acide carbonique et 0,3025 d'eau.

Ces analyses donnent, en centièmes :

	I.	II.
Carbone.	64,55	64,49
Hydrogène.	13,90	13,53
Oxygène.	”	”

et conduisent à la formule



qui exige :

Carbone.	64,86
Hydrogène.	13,51
Oxygène.	21,63
	<hr/> 100,00

Pour déterminer les propriétés physiques de l'alcool butylique, j'ai voulu opérer sur un produit parfaitement pur; or celui qui a fait l'objet des analyses précédentes ne me présentait pas encore toutes les garanties de pureté désirables : bien que formé essentiellement d'alcool butylique, il

(1) On sait que M. Chancel a découvert depuis l'alcool propionique dans l'huile des eaux-de-vie de marc.

pouvait renfermer encore des traces d'alcool amylique et d'alcool ordinaire ; sans que ces impuretés pussent affecter les résultats des analyses. Pour obtenir un produit parfaitement pur, il m'a semblé qu'il fallait engager l'alcool butylique dans une combinaison possédant des caractères physiques parfaitement nets et le régénérer ensuite. Parmi les combinaisons butyliques faciles à purifier et propres à régénérer l'alcool, je dois citer l'iodure de butyle et le sulfo-butylate de baryte.

L'iodure de butyle bout à 121 degrés, et se sépare très-nettement et très-rapidement de l'iodure d'éthyle bouillant à 73 degrés et de l'iodure d'amyle bouillant à 146 degrés. Dans le cours de mes recherches j'ai préparé au moins 500 grammes d'iodure de butyle. Le procédé que j'ai employé pour transformer cet éther en alcool butylique est bien simple. Une quantité notable d'iodure de butyle a été décomposée par de l'acétate d'argent (*voir* page 160), et l'acétate de butyle ainsi obtenu a été soumis à une longue ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique. Pour empêcher que les vapeurs aqueuses n'entraînent une certaine quantité de produit, on a surmonté d'un serpentín réfrigérant le ballon dans lequel s'opérait la décomposition de l'acétate de butyle. L'alcool formé, ayant été décanté, rectifié sur la baryte caustique, bouillait à 109 degrés, et a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},317 de matière ont donné 0,755 d'acide carbonique et 0,391 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	64,94	64,86
Hydrogène	13,65	13,51
Oxygène	»	<u>21,63</u>
		100,00

A l'état de pureté, l'alcool butylique est un liquide incolore, et plus fluide que l'alcool amylique. Son odeur est très-analogue à celle de ce dernier alcool ; cependant elle

est moins pénétrante, et en quelque sorte plus visqueuse.

L'alcool butylique n'exerce pas le pouvoir rotatoire : traversé sur une longueur de 45 centimètres par un rayon de lumière polarisée, il n'a pas dévié d'une manière sensible le plan de polarisation. Il bout à 109 degrés. A 18°,5 sa densité est de 0,8032. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,589. Ce chiffre se déduit des déterminations suivantes :

Température du bain	225°,5
Température de l'air	19°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,1555
Capacité du ballon	242 ^{cc} ,5
Air restant	0°
Baromètre	758 ^{mm} ,1

La densité théorique est de 2,565, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

L'alcool butylique s'enflamme facilement à l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme éclairante. Il se dissout dans dix fois et demie son poids d'eau à 18 degrés. Lorsqu'on ajoute à cette solution du chlorure de calcium, du sel marin, ou en général un sel très-soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau, et forme à la surface du liquide une couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium, et forme avec lui une combinaison cristallisable.

Le potassium en dégage de l'hydrogène, et il se forme du butylate de potassium $\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2$. La réaction, d'abord très-vive, se ralentit beaucoup lorsque, vers la fin de l'opération, la nouvelle combinaison tend à cristalliser dans le sein de l'excès d'alcool.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool butylique sur de la chaux sodée, chauffée à 250 degrés, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du butyrate de soude. Il est facile de démontrer la présence de l'acide butyrique dans le résidu en l'épuisant par l'eau, et en distillant la solution obtenue après l'avoir légèrement sursaturée par l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool bu-

tylique; le mélange s'échauffe beaucoup, se colore, et si l'on n'a soin d'ajouter l'acide sulfurique par petites portions et de plonger le vase dans l'eau froide, la chaleur produite par la réaction est assez intense pour qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme des hydrogènes carbonés par la déshydratation complète de l'alcool butylique. Ces carbures d'hydrogène viennent former, au bout de quelque temps, une couche incolore à la surface du liquide coloré. Il est facile de les recueillir avec une pipette. Ils sont formés probablement par des polymères du gaz de Faraday (butène) C^4H^8 . Lorsqu'on mélange brusquement l'alcool butylique avec un excès d'acide sulfurique, la liqueur s'échauffe beaucoup, et l'on voit se dégager quelques bulles de gaz; ce dégagement peut être activé par une douce chaleur. Le gaz étant recueilli sur l'eau, et débarrassé de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique qui l'accompagnent, se présente avec tous les caractères du butène. 1 volume de ce gaz, brûlé avec un excès d'oxygène, a donné un peu plus de 4 volumes d'acide carbonique, en consommant plus de six fois son volume d'oxygène. Il renfermait sans doute quelques vapeurs d'un hydrogène carboné supérieur.

Quand on mélange peu à peu l'alcool butylique avec un volume égal au sien d'acide sulfurique, en prenant soin de refroidir, il se forme de l'acide sulfobutylique qui sera décrit plus loin.

Action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique. — A la température ordinaire, l'alcool butylique dissout le chlorure de zinc récemment fondu, et forme une liqueur sirupeuse. Chauffé en présence d'un excès de chlorure, il se décompose en dégageant divers produits gazeux et liquides.

Les gaz qui se dégagent sont un mélange de butène (gaz de Faraday) et d'hydrure de butyle; les produits liquides constituent divers hydrogènes carbonés.

On a recueilli séparément les premières et les dernières portions du gaz pour les soumettre à l'analyse. Voici les résultats que l'on a obtenus :

Première portion du gaz.

	I.	II.
Gaz.....	1,39	1,48
Air mélangé.....	5,22	5,57
Oxygène.....	<u>9,37</u>	<u>10,30</u>
Volume total.....	15,98	17,35
Volume après la détonation.....	11,68	12,52
Vol. après l'absorpt. par la potasse.	"	6,71
	Expér.	Théorie C ² H ⁴ .
Contraction.....	I. 4,30	4,17
	II. 4,83	4,44
Acide carbonique.....	II. 5,81	5,92
Oxygène consommé... II.	9,16	8,88

Résultats rapportés à 1 volume de gaz brûlé.

	Expér.	Théorie.
Contraction.....	I. 3,09	3,0
	II. 3,26	"
Acide carbonique.....	II. 3,92	4,0
Oxygène consommé... II.	6,18	6,0

Dernière portion du gaz.

	I.	II.	
Gaz employé.....	1,25	1,73	
Air mélangé.....	4,16	5,20	
Oxygène.....	<u>10,40</u>	<u>18,02</u>	
Volume total.....	15,81	24,95	
Volume après la détonation.....	11,36	18,96	
Vol. après l'absorpt. par la potasse.	6,35	12,15	
	Expér.	Théorie.	
Contraction.....	I. 4,45	C ² H ⁴	C ² H ⁶
	II. 5,99	4,37	3,75
Acide carbonique.....	I. 5,01	6,05	5,19
	II. 6,81	5,00	5,00
Oxygène consommé..	I. 8,21	6,92	6,92
	II. 11,07	8,12	7,50
		11,24	10,38

Résultats rapportés à 1 volume de gaz brûlé.

	Expér.	Théorie.	
		C ³ H ¹⁰	C ⁴ H ⁶
Contraction.	I. 3,56	3,5	3,0
	II. »	»	»
Acide carbonique.	I. 4,00	4,0	4,0
	II. 3,93	»	»
Oxygène consommé ...	I. 6,56	6,5	6,0
	II. 6,39	»	»

Toutes ces analyses ont donné un résultat constant relativement à la proportion d'acide carbonique formé. On voit, en effet, que pour 1 volume de gaz brûlé on a obtenu exactement, dans toutes les expériences, 4 volumes d'acide carbonique, ce qui prouve évidemment que les gaz analysés renfermaient, sous le même volume, deux fois autant de carbone que le gaz oléifiant C⁴H⁶. Ils renfermaient, par conséquent, pour 4 volumes, 8 molécules de carbone.

Le gaz dégagé au commencement de l'expérience était du gaz butène (quadricarbure de Faraday) sensiblement pur. Mais dans le cours de la réaction, et surtout vers la fin, un autre gaz est venu se mélanger au butène; tandis que le butène pur consomme pour être brûlé complètement six fois son volume d'oxygène, en donnant lieu à une contraction exactement égale à trois fois son propre volume, le gaz recueilli à la fin de l'expérience a consommé pour sa combustion complète sensiblement six fois et demie son volume d'oxygène, en donnant lieu à une contraction égale à trois fois et demie son volume. Ces résultats indiquent que ce gaz renferme plus d'hydrogène que le butène C⁴H⁶, et sont exactement ceux que donnerait la combustion complète de l'hydrure de butyle C⁴H¹⁰.

Il y a, en effet, de l'hydrure de butyle dans les gaz que le chlorure de zinc dégage de l'alcool butylique. Pour s'en convaincre, il suffit de passer dans ce gaz un morceau de coke imprégné d'acide sulfurique fumant. La moitié seule-

ment du gaz est absorbée par ce réactif, qui condense, comme on sait, les hydrogènes carbonés gazeux C^nH^n . Le résidu est formé par un gaz carburé très-dense, brûlant avec une flamme fuligineuse, soluble dans l'alcool : c'est de l'hydrure de butyle.

Voulant étudier les conditions dans lesquelles ce gaz se forme, j'ai adopté les dispositions suivantes pour faire réagir le chlorure de zinc sur l'alcool butylique. Ces matières ont été introduites dans un ballon dont le col, très-long et portant plusieurs renflements, a été entouré d'un manchon destiné à recevoir de la glace. Un tube à deux angles droits s'adaptait au ballon, et venait se rendre au fond d'un tube bouché, plongeant lui-même dans un mélange réfrigérant. Un tube de dégagement permettait de recueillir les gaz non condensables à une basse température.

Le ballon ayant été chauffé doucement à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin, l'alcool butylique a peu à peu dissous le chlorure de zinc en formant une liqueur sirupeuse. Bientôt de petites bulles de gaz se sont élevées du sein du liquide, et cette sorte d'effervescence est allée en augmentant jusque vers la fin de l'expérience. En même temps on a remarqué qu'une couche d'un liquide limpide et incolore se formait au-dessus de la solution colorée et dense de chlorure de zinc. C'étaient des hydrogènes carbonés liquides qui, se condensant dans le col refroidi du ballon, refluaient sur le chlorure de zinc. Quelques bulles d'un gaz inflammable (gaz de Faraday) se sont échappées par le tube de dégagement. L'expérience ayant été terminée, on a trouvé dans le tube-récipient un liquide très-mobile, incolore et qui s'est évaporé très-rapidement dès que le tube a été sorti du mélange réfrigérant. On a recueilli sur le mercure le gaz que ce liquide a formé en se vaporisant. Un thermomètre plongé dans le liquide s'est élevé peu à peu jusqu'à 8 degrés au-dessus de zéro, la température du laboratoire étant de 23 degrés.

Le gaz ainsi recueilli était un mélange de butène et d'hydrure de butyle. Un morceau de coke imprégné d'acide sulfurique fumant en a absorbé la moitié environ. Le résidu a été soumis à l'analyse après avoir été lavé à l'eau alcalisée (1).

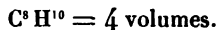
Voici les résultats qui ont été obtenus :

Gaz employé.....	1,24
Air mélangé.....	3,12
Oxygène.....	<u>13,54</u>
Volume total.....	17,90
Volume après la détonation.....	13,00
Volume après l'absorption par la potasse...	7,72
Contraction.....	4,90
Acide carbonique produit..	5,28
Oxygène consommé.....	8,94

Résultats rapportés à 1 volume.

	Expér.	Théorie.	
		$C^s H^{10} = 4 \text{ vol.}$	$C^s H^{10} = 3,5 \text{ à } 23^0$
Contraction...	3,95	3,5	3,85
Acide carbon. produit.	4,26	4,0	4,50
Oxygène consommé...	7,21	6,5	7,42

Ces résultats sont, comme on le voit, trop forts pour la formule



1 volume d'hydrure de butyle devrait consommer, en effet,

(1) Je me suis servi pour toutes ces opérations des appareils ingénieurs de M. Doyère, et notamment de sa pipette à gaz. Je ferai observer, d'ailleurs, qu'il est essentiel de prendre des eudiomètres très-forts pour faire la détonation. En brûlant ces gaz très-carburés, j'ai brisé successivement et du premier coup deux eudiomètres de Bunsen. J'ai donc eu recours à nos anciens eudiomètres très-forts à armature de fer et à vis. Pour que l'on puisse y puiser facilement jusqu'à la dernière bulle de gaz, il est nécessaire de faire creuser un peu l'extrémité inférieure de la tige de fer scellée dans le verre qui est ordinairement convexe. Il n'est pas prudent, même lorsqu'on se sert de ces eudiomètres très-résistants, de prendre pour l'analyse plus de 1^{cc},5 à 1^{cc},8 de gaz. Il m'est arrivé un jour, en faisant détoner 2 centimètres cubes d'hydrure de butyle, de briser un eudiomètre épais de plus de 1 centimètre.

6^{vol},5 d'oxygène pour produire 4 volumes d'acide carbonique, et en donnant lieu à une contraction égale à 3,5 volumes. Toutefois on comprend qu'il ne puisse pas en être ainsi à la température à laquelle ces expériences ont été faites. A quelques degrés seulement au-dessus de son point d'ébullition, l'hydrure de butyle ne saurait avoir pris toute l'expansion que beaucoup de gaz ou de vapeurs ne prennent qu'à des températures assez éloignées de leur point d'ébullition. Encore trop près de l'état liquide, trop condensé par conséquent, il a dû donner à l'analyse des résultats trop forts. Si l'on supposait que sa molécule occupe à 23 degrés 3^{vol},5 au lieu de 4 volumes, il devrait donner, dans cet état de condensation, des résultats très-voisins de ceux que l'on a réellement obtenus. D'ailleurs, le rapport de l'oxygène consommé à l'acide carbonique produit a été de 1,69 dans l'analyse précédente. Il doit être de 1,62 pour l'hydrure de butyle, et il ne serait que de 1,5 pour le butène ou le gaz de Faraday.

Les expériences précédentes établissent donc d'une manière positive que le chlorure de zinc dégage de l'alcool butylique un mélange de butène et d'hydrure de butyle. Comment se forme ce dernier composé? Je pense que l'excès d'hydrogène qu'il renferme provient des hydrogènes carbonés plus fixes qui restent à l'état liquide au-dessus du chlorure de zinc. Ces carbures d'hydrogène sont un mélange de polymères du butène avec des hydrogènes carbonés moins riches en hydrogène. Soumis à la distillation, ils entrent en ébullition à une température peu élevée au-dessus de 100 degrés, et, si l'on continue à chauffer, le thermomètre monte peu à peu sans s'arrêter jusqu'à 300 degrés et même au delà. Ayant soumis à l'analyse les portions qui avaient passé entre 240 et 280 degrés, j'ai obtenu les résultats suivants :

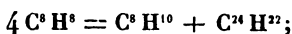
I. 0^{gr},233 de matière ont donné 0,293 d'eau et 0,739 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},209 de matière provenant d'une autre préparation ont donné 0,262 d'eau et 0,660 d'acide carbonique.

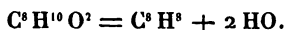
Ces résultats donnent, en centièmes :

	Théorie.				
	I.	II.	C ⁴ H ⁸	C ²⁴ H ²²	C ¹⁰ H ¹⁸
Carbone. . .	86,49	86,11	85,72	86,75	86,33
Hydrogène.	13,95	13,91	14,28	13,25	13,67
	<u>100,44</u>	<u>100,02</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

D'après cela, la production de l'hydrure de butyle peut se représenter par l'une ou l'autre des équations suivantes :



Bien entendu que ces carbures d'hydrogène CⁿHⁿ⁻² peuvent être mélangés avec des polymères du butène C⁸H⁸, qui lui-même se forme de la manière la plus simple aux dépens des éléments de l'alcool butylique,



Butyle (butylium).— J'ai obtenu le radical de l'alcool butylique en faisant réagir le potassium sur l'iodure de butyle. Ces matières ont été introduites dans un fort tube en verre vert, qui a été scellé à la lampe et plongé pendant plusieurs jours dans un bain-marie. Dans ces conditions, la réaction s'accomplit assez lentement, le potassium se gonflant beaucoup, et finissant par se transformer en une masse d'iode de potassium imprégné d'un liquide incolore. Pour être certain de décomposer tout l'iodure de butyle, il faut employer un excès de potassium qui, à la fin de l'expérience, reste disséminé dans la masse d'iodure sous la forme de globules brillants comme de l'argent. Le tube ayant été ouvert après le refroidissement, il s'en est échappé du gaz de Faraday, et, à une douce chaleur, le contenu du tube a laissé dégager des vapeurs qui ont été condensées dans un

mélange réfrigérant. Bientôt le thermomètre s'est élevé et a rapidement atteint 100 degrés. On a recueilli à part le liquide passant à 105 degrés environ, où le thermomètre est resté quelque temps stationnaire. C'était du butyle $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^s \text{H}^s \\ \text{C}^s \text{H}^s \end{array} \right\}$, comme le démontre l'analyse suivante :

0^{gr},200 de matière ont donné 0,291 d'eau et 0,618 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	84,26	C ^s	84,21
Hydrogène... ..	16,15	H ^s	15,79
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,41		100,00

Le butyle est un liquide incolore et oléagineux, moins dense que l'eau, faiblement odorant. Je donnerai prochainement une description plus complète de ses propriétés.

Le liquide qui s'était condensé dans le mélange réfrigérant s'est évaporé rapidement à la température ordinaire. On a recueilli le gaz qui s'est formé en dernier lieu, et on l'a soumis à l'analyse. Voici les résultats qui ont été obtenus :

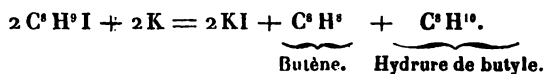
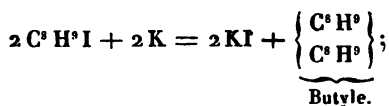
	I.	II.
Gaz employé.....	1,63	1,68
Air mélangé.....	4,84	1,42
Oxygène.....	16,25	13,96
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
Volume total.....	22,72	17,06
Volume après la détonation.....	16,40	10,70
Vol. après l'absorpt. par la potasse.	9,12	3,25

Résultats rapportés à 1 volume
de gaz brûlé.

	Expériences.		Théorie.		
	I.	II.	I.	II.	C ^s H ^s =3v. $\frac{1}{2}$
Contraction.....	6,32	6,36	3,88	3,79	3,85
Ac. carbon. produit.	7,28	7,45	4,47	4,43	4,50
Oxygène consommé.	11,97	12,13	7,34	7,22	7,42

Ces nombres s'accordent parfaitement avec ceux qu'a donnés l'hydrure de butyle, et qui ont été rapportés et discutés plus haut.

D'après ce qui précède, on peut représenter la réaction du potassium sur l'iodure de butyle par les équations suivantes :



Chlorure de butyle. — J'ai préparé ce composé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool butylique; la réaction est extrêmement énergique, et donne lieu à un dégagement considérable de chaleur. Comme le produit est assez volatil, il est nécessaire, pour ne pas en perdre, de bien refroidir le ballon à long col, renfermant le perchlorure, et dans lequel on verse par petites portions l'alcool butylique. Le perchlorure commence par se transformer en chloroxyde, qui agit à son tour sur les dernières portions de l'alcool. On peut remplacer avantageusement le perchlorure de phosphore par le chloroxyde, qui donne lieu à une réaction moins vive. Quoi qu'il en soit, on abandonne le mélange liquide pendant vingt-quatre heures à lui-même, et puis on le soumet à la distillation en recueillant ce qui passe au-dessous de 100 degrés. Le produit obtenu est lavé à l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié. On recueille ce qui passe vers 70 degrés.

L'éther butylchlorhydrique ainsi obtenu est un liquide moins dense que l'eau, possédant une odeur éthérée et chlorée à la fois. Le potassium le décompose vivement, en dégagant des gaz et en produisant de la chaleur.

Je me suis assuré que le chlorure de butyle se forme aussi par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'alcool

butylique. Lorsqu'on sature ce liquide avec du gaz chlorhydrique, et qu'on expose cette solution dans un tube scellé à la lampe à la chaleur d'un bain-marie, il se forme une quantité assez notable de chlorure de butyle. On peut l'isoler facilement en distillant le produit de la réaction après l'avoir lavé avec de l'eau. Ce qui passe de 70 à 75 degrés est du chlorure de butyle.

Le chlorure de butyle m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. Portion passant de 65 à 70 degrés : 0^{gr},328 de matière m'ont donné 0,2865 d'eau et 0,616 d'acide carbonique.

II. Portion passant de 70 à 75 degrés : 0^{gr},301 de matière m'ont donné 0,271 d'eau et 0,5725 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théoria.
	I.	II.		
Carbone.	51,21	51,86	C ^e	51,88
Hydrogène. . . .	9,69	9,99	H ^e	9,72
Chlore.	"	"	Cl.	38,40
				<hr/> 100,00

La composition du chlorure de butyle est par conséquent représentée par la formule



Bromure de butyle. — Pour obtenir cet éther, on verse quelques gouttes de brome dans de l'alcool butylique, et on projette dans la liqueur convenablement refroidie un petit fragment de phosphore. Par l'agitation et au bout de quelques moments de contact, la combinaison entre le brome et le phosphore s'est effectuée, la réaction du bromure de phosphore sur l'alcool est accomplie, et la liqueur s'est décolorée. On la traite de nouveau par le brome et ensuite par le phosphore, et on continue cette série d'opérations jusqu'à ce qu'elle dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et que la quantité de brome ajoutée égale

au moins le poids de l'alcool butylique employé. Au ballon qui renferme le liquide on adapte maintenant un tube à distillation fractionnée, et on chauffe doucement en dirigeant les vapeurs qui se dégagent dans un ballon renfermant de l'eau. On recueille tout ce qui passe avant 100 degrés. L'acide bromhydrique se dissout dans cette eau, au fond de laquelle se rassemble le bromure de butyle impur. On le lave avec de l'eau, on le déshydrate par quelques fragments de chlorure de calcium, et on le rectifie en ayant soin de recueillir à part la portion qui passe vers 89 degrés. C'est du bromure de butyle pur.

L'odeur de cet éther est analogue à celle que répand le chlorure. Il bout à 89 degrés. A 16 degrés sa densité est de 1,274. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,720. Ce chiffre a été déduit des expériences suivantes :

Température du bain	168°,5
Température de l'air	16°
Excès du poids du ballon	0 ^{gr} ,569
Baromètre	763 ^{mm} ,3
Air restant	2 ^{cc} ,5
Capacité du ballon	224,3

La densité théorique serait de 4,749, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

A froid, le potassium n'agit que très-lentement sur le bromure de butyle; mais lorsqu'on chauffe, il se passe une réaction très-vive. Dans le but d'isoler le butyle, j'avais enfermé dans un tube scellé à la lampe du bromure de butyle avec quelques globules de potassium. Le tube ayant été chauffé, la réaction a commencé dès que le métal est entré en fusion, une grande quantité de gaz, probablement un mélange de butène (C^3H^3) et d'hydrure de butyle (C^3H^{10}) s'est dégagé, et, au bout de quelques instants, le tube a volé en éclats avec une violente explosion.

Le bromure de butyle est lentement attaqué à froid par

l'ammoniaque. En évaporant la liqueur ammoniacale, au bout de quelques semaines de contact, j'ai obtenu un résidu salin, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui, évaporé avec du chlorure de platine, donne un beau précipité cristallin, d'un rouge de rubis, renfermant 35,5 pour 100 de platine. Le chlorhydrate double de butylique et de platine renferme 35,3 pour 100 de platine. Cependant, à en juger d'après l'aspect et la couleur du sel analysé, je ne pense pas qu'il soit uniquement formé par du chlorhydrate double de butylique et de platine.

La composition du bromure de butyle est représentée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},358 de matière ont donné 0,219 d'eau et 0,358 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},4285 de matière ont donné 0,2575 d'eau et 0,5495 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},399 de matière décomposés au rouge par la chaux ont donné 0,543 de bromure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	34,58	34,97	C ⁴ ...	35,03
Hydrogène...	6,79	6,67	H ⁸ ...	6,56
Brome.....	"	57,91	Br. ..	58,41
		<u>99,55</u>		<u>100,00</u>

L'iode de butyle peut être préparé par la même méthode que le bromure; seulement il est inutile d'ajouter l'iode par petites portions au liquide, parce que la réaction qu'il exerce sur le phosphore est bien moins énergique que celle qu'exerce le brome lui-même. Sur 1 partie d'alcool butylique parfaitement déshydraté, il convient de prendre

environ 1,5 partie d'iode, qu'on introduit en une seule fois dans le ballon renfermant l'alcool et entouré d'eau froide. On y projette maintenant peu à peu de petits morceaux de phosphore, dont les premiers déterminent une réaction assez vive; la liqueur s'échauffe et laisse échapper quelques vapeurs d'acide iodhydrique. On continue l'addition du phosphore jusqu'à ce que la quantité introduite s'élève au $\frac{1}{10}$ environ du poids de l'iode. Pour compléter la formation des dernières portions d'iodure de phosphore, et pour favoriser la réaction de ce corps sur l'excès d'alcool, il est nécessaire de chauffer. La couleur très-foncée de la liqueur disparaît peu à peu pour faire place à une teinte d'un jaune brun; en même temps il se dégage des torrents d'acide iodhydrique que l'on recueille dans un peu d'eau froide, au fond de laquelle se rassemble aussi une petite quantité d'iodure de butyle entraîné. Quand la couleur de l'iode a disparu et que la liqueur est en pleine ébullition, on laisse refroidir, et on lave le liquide resté dans le ballon, d'abord avec la solution d'acide iodhydrique que l'on a obtenue et qui dissout une certaine quantité d'alcool non attaqué (1), et puis avec de l'eau pure. Le liquide décanté est déshydraté sur le chlorure de calcium. Dans cet état il ne constitue pas encore l'iodure de butyle pur, car il peut renfermer encore un petit excès d'alcool butylique qu'il est impossible d'en séparer par la distillation. Ce qu'il y a de mieux à faire pour s'en débarrasser, c'est de traiter le produit par l'iodure de phosphore (2). Quand ce corps se dissout à chaud dans

(1) Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique concentré un mélange d'iodure d'amyle et d'alcool amylique, il se forme, suivant la remarque de M. Pasteur, trois couches : la couche inférieure est de l'iodure d'amyle pur, la couche moyenne une solution d'alcool amylique dans l'acide chlorhydrique, et la couche supérieure de l'alcool amylique.

(2) Il est facile de se procurer des quantités assez notables d'iodure de phosphore, en plaçant un morceau de phosphore dans un petit ballon ou au fond d'un tube bouché, et en ajoutant huit à dix fois son poids d'iode. Il

la liqueur et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de prismes rouges, il est certain que tout l'alcool a disparu et se trouve transformé en iodure. On distille alors à siccité, on lave le liquide distillé à l'eau pure, on le déshydrate par le chlorure de calcium, et on le rectifie en recueillant ce qui passe entre 118 et 122 degrés. Récemment préparé, l'iodure de butyle est un liquide limpide, incolore et très-réfringent. Comme tous les éthers iodhydriques, il se colore rapidement en brun à la lumière. A 19 degrés, sa densité est de 1,604.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,217. Ce chiffre se déduit des expériences suivantes :

Température du bain	209°
Température de l'air	18°
Excès du poids du ballon . . .	0 ^{sr} ,523
Baromètre	761 ^{mm} ,6
Air restant	0°
Capacité du ballon	154 ^{cc} ,3

La densité théorique serait de 6,343, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

L'iodure de butyle bout à 121 degrés. La présence de l'eau déprime singulièrement ce point d'ébullition. Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et de l'iodure de butyle, le thermomètre, entièrement plongé dans la vapeur, ne marque que 88 à 89 degrés, et, chose remarquable, c'est l'iodure

se manifeste une réaction très-vive, mais qui ne donne jamais lieu à la rupture du vase. L'iodure de phosphore formé fond; on chauffe pendant quelques instants, et l'on voit que l'opération est terminée en agitant le liquide: la nappe mince d'iodure de phosphore qui retombe le long des parois est d'un beau rouge foncé par transmission. En coulant ce liquide dans un mortier, on le sépare de l'excès de phosphore rouge complètement solide. Il se prend en une masse cristalline en se refroidissant, et peut être réduit facilement en une poudre d'un beau rouge de cinabre. C'est dans cet état qu'on l'emploie.

de butyle qui passe d'abord accompagné d'une petite quantité d'eau. Ce n'est que lorsqu'il a distillé que le thermomètre s'élève à 100 degrés. Ce curieux phénomène d'ébullition tient sans doute à ce que les tensions de la vapeur des deux liquides s'ajoutent à la surface de séparation, et qu'à 88 ou 89 degrés la somme de ces tensions fait équilibre à la pression atmosphérique.

L'iodure de butyle ne s'enflamme que très-difficilement et seulement au contact immédiat d'un corps enflammé. Il se dégage, dans ce cas, des vapeurs d'iode. La solution aqueuse de potasse caustique l'attaque difficilement, même à la suite d'une longue ébullition. Il est décomposé par une solution alcoolique de potasse avec formation d'iodure de potassium et d'alcool butylique, difficile à séparer de l'alcool ordinaire dans lequel il se dissout.

La composition de l'iodure de butyle est représentée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},512 de matière ont donné 0,231 d'eau et 0,489 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},5085 de matière ont donné 0,234 d'eau et 0,496 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},4355 de matière ont donné 0,198 d'eau et 0,4195 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},5255 de matière ont donné 0,233 d'eau et 0,509 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},646 de matière (échantillon n° IV), décomposés au rouge (1) par la chaux pure ont donné 0,824 d'iodure d'argent.

(1) Lorsqu'on dissout le contenu du tube refroidi dans l'acide azotique, il est essentiel d'ajouter beaucoup d'eau et de verser l'acide par petites portions, de peur que le liquide ne s'échauffe, et qu'il ne se dégage une petite quantité d'iode.

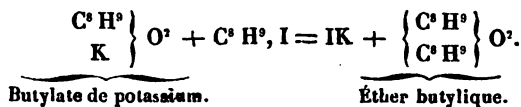
Ces analyses donnent, en centièmes :

Expériences.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Carbone. . .	26,04	26,59	26,26	26,41	»	26,32
Hydrogène.	5,00	5,13	5,04	4,92	»	5,04
Iode.	»	»	»	»	68,68	68,68
Théorie.						
	C ^o			26,22		
	H ^o			4,91		
	I.			68,87		
				100,00		

Action de l'iodure de butyle sur les sels d'argent. — Une solution alcoolique de nitrate d'argent est instantanément précipitée par l'éther butyliodhydrique, qui réagit d'une manière très-vive sur le nitrate d'argent sec et en général sur les sels d'argent. Ces réactions, qui s'accomplissent ordinairement à froid et très-facilement à 100 degrés, donnent lieu à la formation d'iodure d'argent et d'un nouvel éther. Presque tous les éthers composés de l'alcool butylique se forment dans ces circonstances, et l'on verra, en particulier, que j'ai obtenu le nitrate, le carbonate et l'acétate de butyle en faisant réagir l'iodure sur les sels d'argent correspondants. Je me suis assuré, d'ailleurs, que tous les éthers iodhydriques possèdent la propriété de décomposer les sels d'argent secs, et que ce procédé d'éthérisation pourra s'appliquer à la préparation d'un certain nombre d'éthers nouveaux, ou au moins difficiles à obtenir par les méthodes ordinaires.

Éther butylique. — Jusqu'ici je n'ai pas obtenu cet éther à l'état de pureté; mais j'ai constaté qu'il se forme dans les circonstances suivantes: 1^o par l'action de l'iodure de butyle sur le butylate de potassium; 2^o par l'action de l'iodure de butyle sur l'oxyde d'argent.

Action de l'iodure de butyle sur le butylate de potassium. — Lorsqu'on dissout du potassium dans de l'alcool butylique et qu'on traite la liqueur qui renferme le butylate de potassium $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^{\text{s}} \text{H}^{\text{s}} \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{O}^{\text{s}}$ par une quantité convenable d'iodure de butyle, il se forme de l'iodure de potassium et de l'éther butylique :



C'est la réaction indiquée par M. Williamson dans ses belles recherches sur l'éthérification. On éprouve les plus grandes difficultés pour séparer l'éther butylique de l'excès d'alcool butylique qu'il faut nécessairement employer. Les points d'ébullition de ces deux liquides sont trop près l'un de l'autre. En recueillant ce qui passe entre 100 et 104 degrés, on obtient un liquide possédant une odeur très-suave. Dans mes expériences ce liquide renfermait encore de l'alcool butylique, et il ne m'a jamais donné à l'analyse au delà de 71 pour 100 de carbone. A l'état de pureté il en renfermerait 73,8 pour 100.

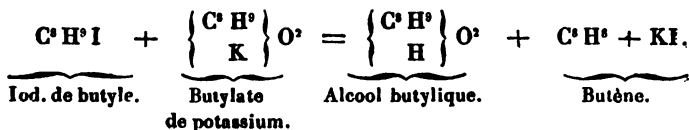
J'ai essayé de diminuer, dans cette préparation, la dose de l'alcool butylique en employant une solution aussi concentrée que possible de butylate de potassium. Pour cela l'alcool a été traité par du potassium, aussi longtemps que ce métal a pu se dissoudre dans le liquide. A la fin il faut favoriser la réaction par la chaleur ; sans cela, tout se prend en masse. On obtient aussi une solution de butylate de potassium dans un excès, aussi faible que possible, d'alcool butylique. Lorsqu'on traite cette solution, *encore chaude*, par une quantité convenable d'iodure de butyle, il s'établit à l'instant même une réaction très-vive, qui ne donne pas naissance, comme on pourrait le penser, à de l'éther butylique, mais bien à de l'alcool butylique et à du butène.

Voici les analyses du gaz qui a été recueilli dans ces circonstances :

	I.	II.
Volume du gaz	1,15	1,45
Air mélangé.....	8,35	5,95
Oxygène.....	7,20	11,35
Volume total.	16,70	18,75
Volume après la détonation.....	13,13	14,10
Vol. après l'absorpt. par la potasse..	8,55	8,45

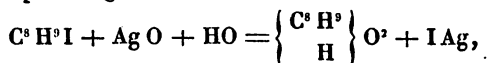
		Résultats rapportés à 1 volume de gaz brûlé.			
		Expériences.		Théorie.	
		I.	II.	C ⁴ H ⁶	
Contraction.	I. 3,57 II. 4,65	3,10	3,20	3,0	
Ac. carboniq. prod.	4,58 5,65	3,98	3,89	4,0	
Oxyg. consommé..	7,00 8,85	6,08	6,10	6,0	

Ces nombres font voir que le gaz analysé était du quadricarbure de Faraday qui se forme, dans ces circonstances, en vertu de la réaction suivante :



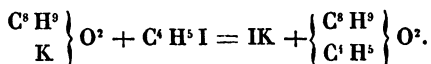
Action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de butyle. — L'iodure de butyle est complètement décomposé par l'oxyde d'argent bien sec. La réaction s'accomplit à 100 degrés, et donne naissance à l'iodure d'argent et à de l'éther butylique. Cependant cet éther n'est pas le seul produit volatil qui se forme dans cette circonstance. Quand on ouvre le matras d'essayeur dans lequel la réaction s'est accomplie et qu'on le chauffe doucement, il passe une petite quantité de butène avant l'éther butylique, et en même temps que lui un peu d'eau. A 110 degrés il distille de l'alcool butylique qui s'est régénéré. Le thermomètre monte ensuite peu à peu jusqu'à 190 degrés, et une petite quantité de carbonate de

butyle paraît passer à la fin de la distillation. C'est qu'une portion de l'oxyde d'argent (dont on a employé un excès) paraît être réduite aux dépens du carbone et de l'hydrogène d'une partie du butyle; de là formation d'eau et d'acide carbonique. La production du carbonate de butyle serait donc facile à comprendre. Quant à l'alcool butylique lui-même, il peut régénérer de la manière suivante :



Au reste, je reviendrai prochainement sur ces réactions.

Éther éthylbutylique (butylate d'éthyle). — Cet éther mixte a été obtenu en faisant réagir, à froid, l'iodure d'éthyle sur le butylate de potassium. Du jour au lendemain la réaction est terminée. La masse obtenue a été soumise à la distillation. Il a passé d'abord une certaine quantité d'éther iodhydrique qu'on avait employé en excès, puis le butylate d'éthyle formé. On a recueilli à part les portions bouillant à partir de 95 degrés, et qui renfermaient l'excès d'alcool butylique. On a traité ces portions les moins volatiles par du potassium, de manière à reformer du butylate de potassium, et on y a ajouté la portion la plus volatile. Une nouvelle quantité d'éther éthylbutylique s'est ainsi formée, après quoi le liquide tout entier a été distillé. On a recueilli seulement ce qui a passé de 78 à 80 degrés. C'était le butylate d'éthyle pur, formé en vertu de la réaction suivante :



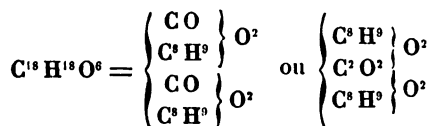
Cet éther est un liquide incolore, mobile et doué d'une odeur très-agréable. Sa densité est de 0,7507. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},3335 de matière ont donné 0,422 d'eau et 0,858 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	70,15	C ¹²	70,58
Hydrogène....	14,04	H ¹	13,72
Oxygène.....	»	O ²	16,70
			<hr/> 100,00

Carbonate de butyle. — On a introduit dans un matras d'essayeur, en verre fort, 12 grammes de carbonate d'argent et 12 grammes d'iodure de butyle; puis on a fermé le col du matras à la lampe, et on l'a exposé pendant deux jours à la chaleur d'un bain-marie. Le ballon ayant été ouvert après le refroidissement complet, il s'en est échappé une certaine quantité d'acide carbonique et un gaz inflammable, brûlant avec une flamme fuligineuse (butène). On a retiré par la distillation au bain d'huile le produit liquide formé dans la réaction. Ce qui a passé au-dessus de 180 degrés a été recueilli à part et rectifié de nouveau. Ce produit est le carbonate de butyle, formé par double décomposition entre le carbonate d'argent et l'iodure de butyle. Il est incolore, limpide, plus léger que l'eau, et possède une odeur très-agréable qui rappelle celle de l'éther carbonique. Son point d'ébullition est situé à 190 degrés. L'ammoniaque aqueuse le décompose en alcool butylique et en butyluréthane. Sa composition s'exprime par la formule



qui a été déduite de l'analyse suivante :

0^{gr},312 de matière ont donné 0,295 d'eau et 0,711 d'acide carbonique.

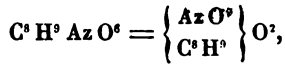
Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	62,14	C ¹⁸	62,09
Hydrogène. . .	10,40	H ¹⁰	10,34
Oxygène.	»	O ⁶	27,67
			<hr/>
			100,00

Nitrate de butyle. — Voici comment j'ai obtenu cet éther. Quelques grammes de nitrate d'argent fondu ont été pulvérisés et mélangés avec un peu d'urée préalablement fondue. Ce mélange a été introduit dans une petite cornue et traité par l'iodure de butyle. La quantité de cet éther qui a été employée ne suffisait pas tout à fait pour décomposer tout le nitrate dont il restait, par conséquent, un léger excès. Au moment même du contact une réaction très-vive s'est établie, et la chaleur dégagée a suffi pour volatiliser une portion de l'éther butylnitrique formé par double décomposition. Pour le distiller tout entier, on a plongé la petite cornue dans un bain d'huile chauffé de 140 à 150 degrés. Le nitrate de butyle a distillé sous la forme d'un liquide incolore, et il est resté dans la cornue de l'iodure d'argent. Il a été lavé avec de l'eau légèrement alcaline et déshydraté sur le chlorure de calcium. Il est bon de pas tenter cette préparation sur des quantités un peu considérables, car la réaction serait trop vive, surtout en présence d'un excès de nitrate d'argent. On verrait alors apparaître des vapeurs rouges, et le liquide distillé serait coloré en vert.

Le nitrate de butyle obtenu par ce procédé est un liquide incolore, plus dense que l'eau. Sa saveur, d'abord douce, devient rapidement piquante et aromatique. Il bout vers 130 degrés. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. Sa vapeur ne détone pas. La potasse alcoolique le dédouble en alcool butylique et en nitrate. L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas.

Il renferme



formule qui se déduit de l'analyse suivante :

0^{gr},314 de matière ont donné 0,207 d'eau et 0,467 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	40,55	C ^s	40,33
Hydrogène.....	7,31	H ⁹	7,56
Azote.....	»	Az.....	11,76
Oxygène.....	»	O ^e	40,35
			<hr/>
			100,00.

L'iodure de butyle réagit à la température ordinaire sur le sulfate d'argent, en formant du *sulfate de butyle* et de l'iodure d'argent. La chaleur dégagée dans cette réaction est assez forte pour décomposer le sulfate de butyle; le mélange des matières noircit sur quelques points, et lorsqu'on ouvre le ballon dans lequel elles ont réagi, il se manifeste une odeur très-intense d'acide sulfureux. On peut bien modérer la réaction en plongeant dans l'eau froide le vase dans lequel elle s'accomplit; mais le sulfate de butyle est tellement instable, qu'il se décompose du jour au lendemain, avec formation d'acide sulfureux, d'un hydrocarbure coloré et visqueux, et enfin d'un acide conjugué particulier qu'on peut extraire en traitant le résidu par l'eau. Lorsqu'on sature par la baryte le liquide acide filtré, et qu'on sépare le sulfate de baryte qui se forme en petite quantité, on obtient une solution d'un sel de baryte qui se dessèche dans le vide en une masse gommeuse.

Acétate de butyle. — Cet éther a été préparé par double décomposition, en faisant réagir l'iodure de butyle sur l'acétate d'argent. On introduit ce sel sec dans un matras

d'essayeur, et on ajoute une quantité presque équivalente d'iodure de butyle. Pour assurer la décomposition complète de l'iodure, il est bon d'employer un léger excès d'acétate. Les matières sont enfermées dans un matras d'essayeur, qu'on ferme hermétiquement à la lampe et qu'on plonge pendant quelques heures dans un bain-marie. Il se forme de l'iodure d'argent et de l'acétate de butyle que l'on sépare par la distillation. Le produit obtenu est lavé à l'eau alcalisée par le carbonate de soude, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié. A l'état de pureté, l'acétate de butyle est un liquide éthéré, parfaitement incolore, doué d'une odeur très-agréable. Il bout à 114 degrés. A 16 degrés sa densité est de 0,8845. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,073.

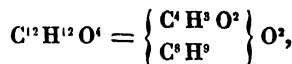
Voici les données de l'expérience :

Température du bain	193°
Température de l'air	16°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,425
Capacité du ballon	225 ^{cc} ,2
Baromètre	763 ^{mm} ,2
Air restant	0 ^{cc} ,2

Le chiffre théorique serait de 4,017, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

Soumis à une longue ébullition avec une solution de potasse caustique, l'acétate de butyle se décompose, comme les éthers correspondants, en acide acétique qui s'unit à la potasse et en alcool butylique. On trouve à la page 136 une analyse de l'alcool butylique ainsi régénéré.

La composition de l'acétate de butyle est exprimée par la formule



qui se déduit de l'analyse suivante :

0^{gr},311 de matière ont donné 0,292 d'eau et 0,7065 d'acide carbonique.

(161)

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone.....	61,94	C ¹²	62,06
Hydrogène.....	10,42	H ¹	10,34
Oxygène.....	»	O ¹⁶	27,60
			<hr/>
			100,00

J'ai aussi obtenu l'acétate de butyle en distillant au bain d'huile des quantités équivalentes de sulfobutylate de potasse et d'acétate de potasse récemment fondu.

Par un procédé analogue j'ai préparé le *formiate de butyle*. C'est un liquide bouillant vers 100 degrés, doué d'une odeur agréable, et qui m'a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exigerait la formule



Ces analyses n'étant pas très-correctes, je ne crois pas devoir les citer.

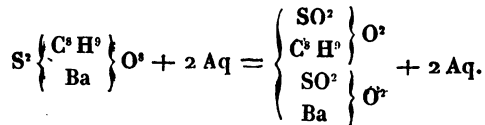
Acide sulfobutylique. — Cet acide se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique. On peut l'isoler en décomposant le sulfobutylate de baryte par l'acide sulfurique. Je ne l'ai pas étudié à l'état libre, mais j'ai analysé les combinaisons qu'il forme avec la potasse, la baryte et la chaux.

Sulfobutylate de baryte. — Pour préparer ce sel, on ajoute par petites portions de l'acide sulfurique concentré dans un volume égal au sien d'alcool butylique. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on étend la liqueur avec dix fois son volume d'eau. Quand on a évité une élévation de température en ajoutant l'acide sulfurique, la liqueur étendue d'eau est à peu près limpide. On la sature avec du carbonate de baryte délayé dans l'eau, on filtre et on évapore au bain-marie la solution de sulfobutylate de baryte. Dès qu'une pellicule se montre à la surface, on laisse refroidir la liqueur;

Le sulfobutylate cristallise, et les eaux mères décantées fournissent par la concentration une nouvelle quantité de cristaux.

Le sulfobutylate de baryte forme de grandes lames rhomboïdales d'une blancheur éclatante et légèrement grasses au toucher.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau. A 100 degrés ou dans le vide ils perdent 2 équivalents d'eau. Ils renferment :



Cette formule a été déduite des analyses suivantes :

I. 0^{gr},5675 de matière ont donné 0,238 d'eau et 0,420 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},647 de matière ont donné 0,313 de sulfate de baryte.

III. 0^{gr},788 de matière ont donné 0,381 de sulfate de baryte.

IV. 0^{gr},466 de sel desséché dans le vide ont donné 0,245 de sulfate de baryte. Le sel sec $S^2 \left\{ \begin{array}{c} C^8 H^9 \\ Ba \end{array} \right\} O^8$ renferme d'après cela 34,50 de baryte. Le calcul exige 34,62.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théoric.
	I.	II.	III.	
Carbone.....	20,18	»	»	C ⁸ ... 20,01
Hydrogène.....	4,63	»	»	H ⁹ ... 4,58
Oxygène.....	»	»	»	O ⁸ ... 10,00
Acide sulfurique.	»	»	»	2SO ² . 33,39
Baryte.....	»	31,75	31,73	BaO. 32,02
				100,00

Sulfobutylate de potasse.—Ce sel a été préparé comme le précédent. Seulement on a saturé le mélange acide, étendu de deux fois son volume d'eau seulement, avec du carbonate de potasse sec, et l'on a repris la masse dessé-

chée au bain-marie par l'alcool bouillant. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, le sulfobutylate a cristallisé en larges paillettes nacrées qui remplissaient toute la liqueur au sein de laquelle elles s'étaient déposées. Bien entendu qu'on peut aussi se procurer le sulfobutylate de potasse en décomposant une solution du sel de baryte par du carbonate de potasse.

Le sulfobutylate de potasse est un sel très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. La solution aqueuse concentrée est précipitable par l'alcool. Il cristallise de sa solution alcoolique en belles paillettes nacrées, douces au toucher. Lorsqu'on distille sa solution aqueuse avec de la potasse caustique, il se forme du sulfate de potasse et de l'alcool butylique régénéré.

Ce sel a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr},4065 de matière ont donné 0,370 d'acide carbonique et 0,182 d'eau.

II. 0^{gr},3945 de matière ont donné 0,359 d'acide carbonique. Le dosage de l'hydrogène a été perdu.

III. 0^{gr},551 de matière ont laissé, après la calcination au rouge dans un creuset de platine ouvert, 0^{gr},2455 de sulfate neutre de potasse.

IV. 0^{gr},7295 de matière ont donné 0,331 de sulfate de potasse.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.	IV.	
Carbone. . . .	24,82	24,81	»	»	C ^s . . . 24,97
Hydrogène. . .	4,94	»	»	»	H ^s . . . 6,68
Oxygène. . . .	»	»	»	»	O. . . . »
Acide sulfur. .	»	»	»	»	2SO ^s . . . »
Potasse. . . .	»	»	24,11	24,53	KO. . . 24,55

et conduisent à la formule

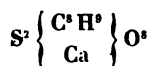


Sulfobutylate de chaux. — Ce sel a été préparé comme les précédents. Par l'évaporation de sa solution aqueuse on l'a obtenu en petits cristaux nacrés et apparaissant sous le microscope sous la forme de lamelles hexagonales. Ils sont anhydres, très-solubles dans l'eau, et leur solution a beaucoup de tendance à grimper le long des vases dans lesquels elle s'évapore.

0^{gr},725 de ce sel, exposés dans le vide à une température de 60 degrés, n'ont perdu que 0,006 d'eau d'interposition.

0^{gr},544 du sel sec ont donné, par la calcination dans un creuset de platine ouvert, 0,215 de sulfate de chaux.

D'après cela le sulfobutylate de chaux renferme 16,41 pour 100 de chaux. La formule

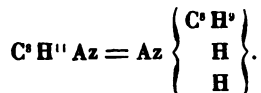


exige 16,18 pour 100 de chaux.

Butylique. — Comme toutes les bases de la série $Az \left\{ \begin{array}{c} C^n H^{n+1} \\ H^2 \end{array} \right\}$, la butylique peut être obtenue par l'action de la potasse sur les éthers butylcyanique et butylcyanurique. On obtient un mélange de ces éthers en distillant 2 parties de sulfobutylate de potasse avec 1 partie de cyanate de potasse bien sec et récemment préparé. Le produit pâteux de la distillation est dissous dans l'alcool, et cette solution alcoolique est soumise à l'ébullition avec des fragments de potasse caustique qui s'y dissolvent. Il se forme du carbonate de potasse et il se dégage de la butylique, que l'on condense dans un peu d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. Il est bon de continuer cette opération jusqu'à ce que le résidu soit entièrement fondu et qu'il ne dégage plus de vapeurs alcalines. La solution de chlorhydrate de butylique est évaporée à siccité, et le sel, débarrassé par la fusion de l'eau qu'il peut encore retenir, est pulvérisé après le refroidissement et mélangé rapidement

avec son poids de chaux caustique ; ce mélange est introduit dans un tube en verre vert dont il doit occuper les $\frac{1}{3}$ environ, et qu'on achève de remplir avec des fragments de baryte caustique. A son extrémité antérieure, ce tube reçoit un tube de dégagement courbé à angle droit et plongeant dans un matras d'essayeur entouré de glace. On le place dans une grille à analyse et on le chauffe doucement, en commençant par la partie postérieure ; la butylique mise en liberté distille, se déshydrate parfaitement sur la baryte caustique, et vient se condenser dans le matras refroidi.

A l'état de pureté elle renferme



Cette formule se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},242 de matière ont donné 0,327 d'eau et 0,582 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},392 de matière ont donné 0,5385 d'eau et 0,947 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

		Expériences.			
		I.	II.		
Carbone. . . .	65,58	65,87		C ^s	65,75
Hydrogène. . .	14,99	15,26		H ¹¹	15,06
Azote.	"	"		Az. . . .	19,19
					100,00

La butylique bout de 69 à 70 degrés (1). Son odeur est fortement ammoniacale et un peu aromatique. Elle est inflammable et brûle avec une flamme éclairante et un peu

(1) M. Anderson a indiqué 70°,5 pour le point d'ébullition de la potinine isomérique et peut-être identique avec la butylique.

livide. Au contact de l'acide chlorhydrique elle forme des fumées très-épaisses. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent en toutes proportions. La solution aqueuse possède l'odeur de la base pure et est extrêmement caustique. Concentrée, elle est légèrement visqueuse. La plupart des dissolutions métalliques sont précipitées par la butylique comme par l'ammoniaque elle-même. Les précipités formés dans les sels de zinc, de cadmium, de cuivre, se redissolvent dans un excès de réactif; l'alumine gélatineuse se dissout également dans un excès de butylique. Les oxydes de nickel, de cadmium et de chrome, précipités de leurs dissolutions par la butylique, ne se dissolvent pas dans un excès de réactif. Le nitrate d'argent est d'abord précipité en jaune fauve, et le précipité disparaît facilement dans un excès de base.

Cet alcaloïde dissout très-sensiblement la silice gélatineuse, qui reste sous la forme d'une matière pulvérulente et amorphe, après l'évaporation de la solution.

Chlorhydrate de butylique. — Ce sel cristallise en paillettes déliquescentes. Il fond au-dessus de 100 degrés. Chauffé à l'air, il répand des vapeurs blanches épaisses, et se volatilise sans laisser de résidu. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^r,242 de matière ont donné 0,041 d'eau et 0,389 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

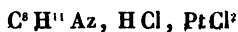
	Expérience.		Théorie.
Carbone	43,83	C ^s	43,83
Hydrogène	11,05	H ¹²	10,95
Azote	»	Az	12,78
Chlore	»	Cl.	<u>32,44</u>
			100,00

et conduisent à la formule



Chlorhydrate double de butylique et de platine. →

Lorsqu'on mélange des dissolutions même concentrées de chlorhydrate de butylique et de chlorure de platine, il ne se forme pas de précipité; mais lorsqu'on évapore la liqueur, le sel double cristallise sous la forme de belles paillettes d'un jaune orangé solubles dans l'eau et dans l'alcool. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

0^{gr},327 de matière ont donné 0,1145 de platine.

0^{gr},3025 de matière ont donné 0,106 de platine métallique.

0^{gr},5475 de matière ont donné 0,223 d'eau et 0,345 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
Carbone.....	17,18	»	C ⁸	17,19
Hydrogène....	4,52	»	H ¹²	4,29
Azote.....	»	»	Az.....	5,05
Platine.....	35,00	35,04	Pt.....	35,32
Chlore... ..	»	»	Cl ³	40,15
				<hr/> 100,00

Chlorhydrate double de butylique et d'or. — Le chlorhydrate de butylique peut être mélangé au chlorure d'or sans qu'il se forme un précipité. Lorsqu'on évapore la liqueur, le sel double cristallise; je l'ai obtenu sous la forme de belles tables rectangulaires, d'un jaune pur, et fusibles au-dessus de 100 degrés en un liquide d'un jaune orangé. Ce sel renferme 2 équivalents de chlorhydrate de platine pour 1 équivalent de chlorure d'or. Sa composition est par conséquent représentée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

0^{gr},336 de matière ont laissé après la calcination 0,126 d'or.

0^{gr},325 de matière ont donné 0,142 d'eau et 0,224 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone.....	18,79	C ⁶	18,30
Hydrogène....	4,84	H ¹	4,57
Azote.....	"	Az ²	5,33
Or.....	37,50	Au.....	37,94
Chlore.....	"	Cl ¹	33,86
			<u>100,00</u>

Les expériences qui sont décrites dans le présent Mémoire ne laissent, à ce qu'il nous semble, aucun doute relativement à la nature des corps que l'on peut extraire de l'huile de betteraves. Ce corps possède réellement toutes les propriétés que la théorie assignait d'avance à l'alcool butylique.

DESCRIPTION

De quelques appareils qui facilitent les expériences de l'électricité dynamique, avec quelques expériences à l'appui ;

PAR M. BILLET,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Dijon.

1. Quiconque a cultivé, et surtout a professé l'électricité dynamique, connaît les pertes de temps qui accompagnent soit les agencements du courant avec les divers appareils où il doit tour à tour se manifester, soit les changements d'organisation de la pile. Ces temps perdus, et les infidélités qui s'introduisent aisément dans les jonctions improvisées, forcent le professeur à restreindre le nombre des expériences, et à sacrifier toutes celles, si utiles qu'elles puissent être, qui altéreraient ainsi la juste proportion entre le temps consacré à l'exhibition des phénomènes et

celui réclamé par l'exposition méthodique des conséquences qui en découlent. Et cependant une activité aussi mystérieuse et aussi en dehors des conditions vulgaires de la vie que celle du courant ne saurait apparaître ni trop souvent ni sous des aspects trop variés. Pénétré de l'importance qu'il y a à rendre la mise en train des expériences facile et le passage de l'une à l'autre rapide, nous avons construit, il y a deux ans, un petit appareil qui permet de défiler en moins d'une minute toutes les expériences de la leçon, et qui, les tenant incessamment à notre disposition, permet de les reproduire chaque fois que les besoins de l'exposition ou, après la leçon, la curiosité d'un auditeur le rendent utile. Cet appareil, qu'on peut appeler *distributeur universel*, non-seulement donne tour à tour le courant à chaque pièce *rhéoscopique*, mais se prête encore à le lancer simultanément soit dans divers rhéoscopes qui se succèdent, soit dans des rhéoscopes rivaux entre lesquels il se partagera.

2. Quand on dispose d'un certain nombre de couples, on peut les associer d'autant de manières distinctes que ce nombre possède de diviseurs. Ainsi, avec douze couples, on peut avoir les six combinaisons suivantes :

1°	12 couples de surface.	1
2°	6	2
3°	4	3
4°	3	4
5°	2	6
6°	1	12

On sait depuis longtemps que le mode d'association que l'on doit préférer dépend du phénomène qu'il s'agit de réaliser, et varie de l'un à l'autre. On sait encore que, grâce aux lois de Ohm, on pourrait d'avance, et dans chaque cas, déterminer la disposition qui donnera le maximum d'effet. Mais si cette application de la théorie peut et doit être invoquée quand il s'agit de construire un appareil durable et

coûteux, elle repose sur une détermination préalable de paramètres nombreux et délicats beaucoup trop laborieuse pour qu'on puisse songer à y recourir à propos de ce flot d'expériences qui défrayent tour à tour les leçons. En pareil cas, c'est expérimentalement et en s'adressant successivement aux diverses combinaisons qu'on doit se diriger. Ces tâtonnements sont des plus instructifs, les contrastes qu'ils amènent frappent profondément l'auditoire; ils contribuent plus que toute autre expérience à lui inspirer le désir de connaître et le courage de suivre une théorie capable de rendre compte d'apparences aussi capricieuses. Le tout était de les réaliser simplement. Après avoir réessayé cette année de procéder par des dérangements de couples et des changements de fils interpolaires, nous avons résolument décidé que cette manière de faire devait, à cause de ses lenteurs, être aussi bien proscrite de l'enseignement que des expériences de recherches; car l'agitation des couples nuit autant à ces dernières que les retards; et nous avons imaginé un système de planchettes en nombre égal à celui des diviseurs précités (c'est-à-dire six dans le cas de douze couples) qui résolvent avec une extrême simplicité ce petit problème. Ces planchettes, qu'on peut appeler *planchettes polaires*, complétées par un support spécial de la pile, forment, avec notre distributeur universel, un ensemble qui donne aux expériences rapidité et sécurité. Passons à leur description.

3. *Distributeur universel (Fig. 1, Pl. I)*.—Faites sur une planche épaisse un trou central, une rigole circonférentielle, et intermédiairement, sur des rayons équidistants, plusieurs systèmes *Aa*, *Bb*, *Cc*, etc., de trous qui soient également distants, les premiers *A*, *B*, *C*, etc., de la rigole, et les derniers, *a*, *b*, *c*, etc., du centre. Chaque paire de trous est le point de départ de deux fils reliés par un petit carton sur lequel sont reproduites les lettres centrales *a*, *b*, *c*, etc., et les lettres circonférentielles *A*, *B*, *C*, etc. Ces fils forment ainsi autant de

voies bimétalliques qui s'épanouissent dans toutes les directions sur une table, et que l'on peut, avant la leçon, fermer respectivement avec chacun des appareils que doit animer le courant.

Le trou central et la rigole reçoivent également, et toujours par-dessous la planche épaisse, deux fils métalliques O, R, qui aboutissent tous deux, en *o*, *r*, à une bascule d'Ampère, et dont l'un, *Oo* par exemple, vient former à la surface supérieure de la planche, autour d'une aiguille aimantée qu'on aura soin d'orienter, un repli rectangulaire. Enfin, les deux extrémités antérieures des deux diagonales conductrices de la bascule sont, on le sait, le point de départ de deux derniers fils qui vont puiser le courant aux deux pôles P, N de la pile.

4. Cela posé, si l'on a versé du mercure dans la rigole et dans les trous *Cc* pour donner le courant à un appareil quelconque, celui qui ferme *Cc* par exemple, il suffira de réunir par deux petits chevalets métalliques, 1° le centre *O* avec *c*; 2° la rigole *R* avec *C*. En déplaçant ces chevalets on peut, en moins d'une minute, défilier les onze expériences auxquelles se prête le distributeur de la *fig.* 1.

5. Pour lancer le courant dans deux, trois, etc., appareils en succession, constater, je suppose, que la quantité d'eau décomposée dans les voltamètres les plus divers (1) parcourus par un même courant est pour tous la même; après avoir mis le chevalet *Og* par exemple, disposez diagonalement d'autres chevalets *Gf*, *Fe*, etc., et ne rejoignez la rigole par un dernier chevalet, *DR* par exemple, qu'après avoir ainsi mis sur le trajet du courant tous les appareils (ici quatre) qu'il doit animer à la fois. Comme cas particulier, quelle que soit l'expérience faite, vous pouvez, sans perte de temps, introduire un galvanomètre dans le circuit.

(1) Nous admettons que ces voltamètres ne sortent pas des conditions où les lois de l'électrolyse dues à Faraday se vérifient sans erreur appréciable.

6. Pour partager le courant entre plusieurs appareils, trois par exemple, unissez au centre, par trois chevalets aO , bO , cO les coupes a , b , c ; et à la rigole les coupes conjuguées A , B , C à l'aide de trois autres chevalets AR , BR , CR . Voulez-vous avoir à la fois succession et partage, donner, par exemple, tout le courant à un premier voltamètre Bb pour le partager entre deux autres Aa , Cc , et vérifier ainsi un point fondamental de voltamétrie, vous placerez les chevalets Ob , puis Ba , Bc , et enfin AR , CR . Si l'on avait voulu maintenir en même temps une boussole des tangentes dans le circuit Dd , on aurait usé des chevalets RD , db , BA , BC , aO , cO . La grandeur des trous permet d'établir toutes ces communications avec des chevalets d'une même taille mis dans une boîte ménagée près de la bascule. Si cependant quelques expériences exigent des communications entre des trous éloignés, on y pourvoit par des chevalets plus longs.

7. Tant que nous n'avons pas eu ce commutateur, nous ne réussissions guère, comme tant d'autres, que la première expérience. Avec cet auxiliaire il n'y a plus de première expérience : toutes, quel qu'en soit le nombre, sont dans les mêmes conditions, et s'improvisent par une manipulation des plus simples. Le travail fastidieux des communications se trouve reporté avant la leçon, et gagne à se faire ainsi dans la solitude. Il y a plus : des expériences fondamentales, naguère impossibles dans un cours, peuvent s'y produire sans perte de temps. Ainsi, en fermant une des voies bimétalliques par une bobine de résistance, on peut tâter les courants, voir ceux qui ont l'allure thermo-électrique et ceux qui ont l'allure hydro-électrique. Ainsi, en introduisant tour à tour et en excluant cette bobine d'un circuit qui conserve chaque fois une boussole des tangentes et un voltamètre, on constate sans peine que le volume des gaz et l'effet sur le mesureur sont atténués dans un même rapport.

8. Quand les besoins combinés du résumé de la leçon

précédente et de la leçon du jour l'exigent, on met en relation par un de ses doubles fils, *Ee* par exemple, un premier distributeur avec un second distributeur ; et c'est autour de ce dernier que se groupent les appareils qui ne pouvaient prendre place autour du premier. Un second distributeur est encore utile dans l'étude des courants induits ; on peut, en effet, établir pour chaque pièce rhéoscopique deux correspondances, l'une avec le premier distributeur mis au service de l'inducteur, et l'autre avec le deuxième mis au service de l'induit, et essayer tour à tour sur un même appareil et l'action de l'inducteur et l'action de l'induit. Cependant il est visible que si l'on ne devait faire que peu d'expériences d'induction, on pourrait se tirer de ces effets alternés avec un seul distributeur. Le lecteur verra sans peine, d'après les exemples qui précèdent, quels avantages l'emploi d'un seul ou de deux distributeurs offre dans une circonstance donnée. Et pour nous borner à une dernière indication, il verra comment, dans les expériences sur les induits des divers ordres, il doit disposer ses bobines pour obtenir tour à tour et par le simple jeu des chevalets la formation des doubles bobines de Henry et l'apparition d'un quelconque des induits, depuis ceux du premier ordre jusqu'à ceux de l'ordre le plus élevé que permettent les bobines dont il dispose ; et comment cette apparition pourra se faire, pour tous ces induits, dans divers appareils, tels que les poignées à secousse, les thermomètres de Bréguet ou de Riess, etc.

9. Quand le dispositif d'une expérience est détruit dans l'expérience même, quand il s'agit, par exemple, de la fusion de fils métalliques, au lieu d'une double pince qui amène des lenteurs, nous avons recours à un distributeur spécial plus petit que les précédents et privé de la bascule ; et nous installons en guise de chevalets, entre les coupes intermédiaires *aA*, *bB*, etc., les fils diversement longs qui doivent éprouver à divers degrés l'effet calorifique.

10. *Support de la pile (Fig. 2)*. — Les douze couples sont groupés autour d'un disque central convenablement exhaussé et garni à sa circonférence de douze paires de trous dans lesquels plongent alternativement les vingt-quatre fils polaires, à savoir : les douze de tuivre soudés aux douze zincs, et les douze de platine soudés aux douze platines. En face des deux coupes qui doivent former les extrémités de la pile et au delà des deux couples extrêmes ; se trouve un support muni de deux coupes, P, N, où les fils du distributeur viendront puiser le courant.

11. *Planchettes polaires (Fig. 3)*. — Pour établir entre les douze couples l'une des six solidarités possibles, on superpose au disque central une planchette polaire ; il en faudra six différentes, et chacune, ainsi que l'indique le dessin, comprend essentiellement vingt-quatre fils parallèles fixés cylindriquement par des clous à large tête sur la tranche de la planchette ; et un certain nombre de fils supplémentaires de forme et de longueur convenables destinés à établir entre les divers couples la solidarité désirée. Ces fils sont mis en place également par des clous, les uns sur la tranche, les autres sur la face supérieure de la planchette. Quand ils sont tous en place, on échange leur condition de juxtaposition contre celle d'un contact intime en pratiquant, à l'aide d'un fer à souder, les soudures nécessaires. La planchette, par exemple, qui réalise les quatre couples de surface 3, comprend vingt-quatre fils polaires et onze arcs de communication, à savoir : huit grands qui réunissent les pôles simples trois par trois, et trois plus petits qui réunissent en série sur la tranche de la planchette les platines des éléments triples aux triples zincs. Douze des vingt-quatre fils polaires sont courbés et rabattus sur la planchette ; outre ces trente-cinq fils, il en est deux spéciaux qu'on retrouve dans toutes les planchettes, lesquels, annexés aux deux fils polaires extrêmes, amènent le courant dans les coupes P, N, *fig. 2*, et servent en outre à orienter la planchette. Cette

planchette exige trente-six clous, dont vingt-quatre sur la tranche et vingt-huit soudures. On se borne ici à représenter trois planchettes correspondant à autant de combinaisons différentes : le lecteur imaginera facilement les dispositions propres à produire les autres. Pour que les planchettes, en se succédant, ne soulèvent pas les platines des couples, les vingt-quatre coupes du disque central sont additionnées de cupules qui reçoivent les fils polaires et les abritent contre le contact de ceux des planchettes. La grandeur de ces coupes, la rigidité des vingt-quatre appendices métalliques des planchettes (le fil a 2 millimètres de diamètre), et enfin l'orientation donnée font que l'immersion de la planchette dans les vingt-quatre trous a lieu sans hésitation.

12. Si l'on voulait employer plus de couples, n par exemple, on donnerait au disque central du support de la pile un diamètre strictement suffisant pour qu'on pût placer autour les $2n$ coupes destinées aux $2n$ pôles individuels. Des fils de forme et de longueur convenables uniraient respectivement à ces coupes les pôles des couples qui ne seraient pas au premier rang. On ferait alors confectionner le nombre voulu de planchettes, et on les doterait de leurs réseaux de fils métalliques en s'inspirant des dispositions indiquées, *fig. 3*, pour une pile de douze couples. Il n'est pas inutile de remarquer qu'une installation faite pour quarante-huit couples, par exemple, n'oblige pas à employer les quarante-huit couples, et s'accommode très-bien d'un nombre de couples inférieur, tel que le sous-multiple 12. Il suffit, en effet, de relier la vingt-quatrième coupe à la dernière (ici la quatre-vingt-seizième) par un fil métallique, et l'on n'utilisera sur chaque planchette que le secteur correspondant aux douze couples. Seulement, sur les dix planchettes propres au nombre 48 (§ 2), il y en a quatre qui deviennent inutiles.

Quoique ces planchettes polaires n'aient pas à un si haut

degré que le distributeur universel la consécration d'un long usage, nous pouvons cependant affirmer qu'elles sont comme lui et mieux que lui peut-être de précieux auxiliaires. Quiconque admet avec Francklin que le temps est l'étoffe de la vie, leur fera bon accueil, surtout s'il considère que le temps d'une leçon devant naturellement se multiplier par le nombre des auditeurs, l'économie de cet élément irréparable n'a jamais plus d'à-propos. En réclamant pour ces appareils modestes, dont tout le mérite consiste dans l'utilité et qui ne sont que de pures combinaisons de moyens connus, les colonnes des *Annales*, nous avons cédé aux conseils réitérés de quelques-uns de nos auditeurs qui, en les voyant à l'œuvre, ont été comme nous persuadés que tout physicien qui en aurait usé ne pourrait plus s'en passer. Seulement, au lieu de leur consacrer plusieurs pages, nous aurions dû peut-être nous contenter de dire qu'ils existaient entre nos mains, et laisser à chaque physicien le plaisir de les réaliser lui-même sur cette simple annonce.

13. Des expériences comparatives sur les divers modes d'association des couples d'une pile ne manquent assurément pas à la science. On en rencontre, par exemple, dans les mémorables travaux entrepris récemment par M. Despretz sur la pile. Cependant, faute d'une organisation systématique et facile, on n'a pas en général épuisé toutes les combinaisons. Nos planchettes polaires rendent de tels essais si rapides, que nous n'entreprenons plus d'expériences sans les réaliser successivement dans les six conditions propres à la pile de douze couples dont nous usons habituellement. Ces études nous ont montré que chaque combinaison peut, suivant le cas, avoir la supériorité. On nous saura gré, nous l'espérons, de transcrire ici quelques-uns de nos résultats. Les couples sont ceux de Grove (zinc amalgamé, platine, acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ en volume, et acide azotique du commerce), les godets poreux sont des têtes de pipe de

la contenance de 8 à 9 centimètres cubes, les vases de verre ont 46 millimètres de diamètre et 62 millimètres de hauteur; ils reçoivent, quand on y a mis le zinc épais, 38 centimètres cubes d'acide étendu. La pile reste ordinairement montée huit heures. Son énergie finale dépend sans doute de la durée totale des instants où le circuit a été fermé, et de l'intensité moyenne laissée au courant par les appareils interposés pendant les périodes d'activité; mais elle est en général encore considérable, à tel point qu'il nous arrive souvent de décanter les acides avec un siphon de M. Taupenot (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXI), et de les conserver pour d'autres expériences. La dépense d'acides pour ces huit heures n'atteint donc pas 15 centimes. Le faible prix d'achat de ces piles dans lesquelles le platine n'éprouve aucune altération, leur entretien peu coûteux, la brièveté des manipulations qu'elles entraînent, et enfin l'énergie de leurs effets rendent inexcusables ceux qui cultivent et qui surtout enseignent l'électricité dynamique sans faire d'expériences.

14. *Expériences sur les voltamètres.* — Dans un voltamètre à gaz mêlés formé par deux lames de platine (hauteur 45 millimètres, largeur 9 millimètres, distance 12 millimètres), et chargé d'acide sulfurique au dixième, on a eu, en trente secondes, pour les six combinaisons (§ 2) les volumes suivants :

1°.....	16 ^{cc} ,0	4°.....	21 ^{cc} ,7
2°.....	23 ^{cc} ,6	5°.....	11 ^{cc} ,0
3°.....	24 ^{cc} ,5	6°.....	Rien.
		1°.....	15 ^{cc} ,75

La reproduction finale de la première expérience montre (à défaut d'une boussole de tangentes) que pendant les dix minutes consacrées à cette série l'intensité du courant n'a pas sensiblement varié. L'avantage de la combinaison 3° (4 couples de surface 3), signalée d'une manière trop absolue

par quelques observateurs, ne se maintient plus dans d'autres voltamètres, ni même dans le précédent quand on change la résistance du circuit. Ainsi, en interposant dans les précédentes expériences une bobine de 40 mètres de fil fin, c'est la combinaison 1° qui a primé les autres; avec un voltamètre formé par deux fils d'or (diamètre 0^{mm},65, hauteur 46 millimètres, distance 6^{mm},5), l'avantage était pour cette même combinaison 1°, à un faible degré il est vrai, mais il devenait extrêmement tranché quand on interposait les 40 mètres de fil fin. Il en était de même quand on mettait bout à bout sur le trajet du courant les deux voltamètres, car on obtenait dans chaque appareil,

1°.....	10 ^{cc} ,75	4°.....	1 ^{cc} ,30
2°.....	8 ^{cc} ,60	5°.....	Inappréciable.
3°.....	4 ^{cc} ,40	6°.....	»

Si, au contraire, on dispose les voltamètres parallèlement, c'est le voltamètre à fil d'or qui épouse les allures de l'autre; car on obtient le tableau suivant :

	Voltam. à fils d'or.	Voltam. à lame de platine.
1°.....	2 ^{cc} ,00	12 ^{cc} ,0
2°.....	2 ^{cc} ,85	18 ^{cc} ,0
3°.....	3 ^{cc} ,10	19 ^{cc} ,8
4°.....	3 ^{cc} ,00	18 ^{cc} ,0

Et ces dernières expériences montrent en outre que le rapport des résistances des deux appareils est sensiblement celui de 6 à 1. Enfin, quand la pile est affaiblie, avec le voltamètre à fil d'or, ce n'est plus 12 surface 1, mais 6 surface 2 qui excelle.

15. Nos voltamètres à gaz mêlés sont conformes à la *fig. 4*. Les manipulations se font sur l'eau pure. En versant à la fin de chaque expérience dans le tube T un liquide identique à celui dont est chargé le voltamètre, on chasse tout le gaz dans le tube gradué. N'ayant ni liège ni mastic, ils peuvent servir pour la décomposition des acides; on peut

enfin, en les inclinant un peu, les porter à l'ébullition avec une lampe à alcool, de manière à constater, par exemple, que cette élévation de température empêche la formation de l'ozone. Nous avons adopté pour les voltamètres à gaz séparés la forme décrite *fig. 5*. Nous perçons deux trous au fond d'une éprouvette profonde, et nous y mastiquons deux lames de platine parallèles et très-rapprochées que nous recouvrons avec un tube doublement collecteur et doublement abducteur, formé d'un tube large, un peu plus élevé que les lames, au haut duquel s'adaptent, à l'aide d'un bouchon, deux tubes d'abord larges et bientôt étroits, qui s'élèvent plus haut que l'éprouvette et redescendent dans un même verre formant cuve hydropneumatique. Outre les deux tubes abducteurs, le bouchon reçoit et retient dans une fente médiane une toile mince qui se trouve tendue à l'autre bout par un fil de métal arc-bouté contre l'orifice libre du tube, et qui le divise en deux compartiments égaux. En descendant ce collecteur dans l'éprouvette remplie d'eau acidulée, on l'oriente de manière que la toile vienne s'insérer dans les deux électrodes. Poggendorff nous a appris qu'elle suffisait pour empêcher les gaz de se mêler au moment de leur tumultueuse éclosion. Comme d'ailleurs ils ne séjournent pas sur les deux faces de la toile, appelés qu'ils sont dans les portions larges des tubes abducteurs et chassés ensuite dans les tubes gradués par la pression hydrostatique croissante du liquide, il suit que leur isolement reste parfait. Enfin, pour pouvoir recueillir tout le gaz, on a fermé le haut de l'éprouvette avec un bouchon qui donne passage aux tubes abducteurs et reçoit en outre deux tubes, l'un élevé et terminé en entonnoir, dans lequel on verse à la fin de chaque opération un liquide identique à celui de l'éprouvette, en quantité telle, que le gaz soit entièrement chassé, ou simplement soit porté dans les tubes étroits jusqu'à un trait α ; et l'autre, ordinairement bouché, par lequel on extrait de temps en temps de l'éprouvette le li-

quide ainsi surajouté pour la récolte des résidus gazeux.

16. *Effets calorifiques.* — Nous avons construit un thermomètre différentiel dont les deux réservoirs (ce sont de longs cylindres) contiennent deux spirales maintenues dans leur axe par deux tubes de verre, et formées, l'une d'un fil gros et court, l'autre d'un fil fin et long. Une planchette annexée, facile à imaginer, permet, avec trois chevalets, d'offrir au courant les quatre circuits suivants : 1° un seul fil, 2° l'autre, 3° les deux en succession, et 4° les deux parallèlement. Eh bien, avec le gros fil l'effet croît continuellement (on l'évalue par la marche de l'index dans un temps constant, trente secondes par exemple) depuis 12 surface 1 jusqu'à 1 surface 12. L'inverse a lieu pour le fil fin; et suivant qu'on les met parallèles, ou bout à bout, on voit dans le premier cas le gros fil primer de mieux en mieux le petit, suivant qu'on parcourt les six combinaisons dans l'ordre précité (§ 2); et dans le second, double contraste, le petit primer le gros, mais de moins en moins.

17. Mêmes caprices si l'on prend des fils capables d'être rougis. Nous avons deux grosseurs de fil : le plus mince, sous des longueurs variées, donnait, même après l'interposition d'un long fil de métal (l'un des deux gros fils d'une roue de Masson), l'avantage à la planchette polaire, 4 surface 3. Le gros le donnait à 1 surface 12. En interposant avec le premier fil le voltamètre à lames de platine (§ 14), c'était 6 surface 2 qui primait. Ce fut 3 surface 4 quand on mit en rivalité le voltamètre à fil d'or et une longueur de 40 millimètres de ce même fil (1).

(1) Ayant conjugué un voltamètre avec une certaine longueur de fil de platine, nous n'eûmes au début ni gaz dans le voltamètre, ni rougissement du fil. Bientôt, à la suite d'une élévation graduelle de température, le fil fin arrivait à l'incandescence, et en même temps le gaz se dégageait abondamment sur les électrodes. Cette expérience, facile à reproduire avec un voltamètre quelconque, s'interprète aisément : le fil en rougissant devient moins bon conducteur, la part du courant dévolue au voltamètre est donc meil-

18. Pour étudier à ce point de vue le froid du courant, nous avons inséré dans un tube large et court la soudure d'un long parallépipède, moitié bismuth et moitié antimoine, ayant pour section un carré de 15 millimètres de côté ; l'un des bouchons qui fermaient les deux ouvertures du tube et en faisaient un réservoir de thermomètre à air, recevait un tube étroit dans lequel on introduisait un index d'alcool coloré, et auquel on juxtaposait une échelle divisée. On laissait après chaque expérience le froid produit se dissiper et l'index reprendre sa position première. Le mouvement en une minute, estimé en millimètres, a été

1°... ..	13 ^{mm} ,5	4°.....	39 ^{mm} ,6
2°.....	21 ^{mm} ,6	5°.....	45 ^{mm} ,0
3°.....	28 ^{mm} ,8	6°.....	60 ^{mm} ,3

Nous avons reconnu qu'après sept à huit minutes l'index cessait de se mouvoir, la production incessante du froid servant à équilibrer l'invasion incessante de la chaleur du milieu ambiant. Si au lieu d'aller, par la soudure, du bismuth à l'antimoine, le courant a une direction inverse, on obtient une élévation de température à peu près égale dans les premières minutes au froid précédent ; mais, dans ce cas, la marche de l'index éprouve ensuite un moindre ralentissement, et converge vers un état stationnaire beaucoup plus éloigné du point de départ. En améliorant par des enveloppes et par du coton l'isolement du réservoir, on obtiendrait sans doute un plus grand abaissement de température. Un jaugeage du réservoir et du tube étroit permettrait de l'évaluer en degrés thermométriques, et d'acquérir une notion exacte sur les conditions dans lesquelles on devrait se placer pour obtenir, d'après Lenz, la congélation de l'eau par le froid du courant.

leure et capable de décomposer l'eau. Aucune expérience ne convient mieux peut-être pour montrer dans un cours l'extrême diminution de conductibilité qu'éprouvent en s'échauffant le platine et beaucoup d'autres métaux.

19. *Développement du magnétisme dans le fer doux.*

— Nous nous sommes servi, pour cette étude, du grand appareil de Faraday, construit par Rumkorffer. Tous ceux qui possèdent ce bel et puissant appareil savent que quand on prend le système de pièces polaires qui se termine par deux larges surfaces horizontales, si on ne laisse entre elles qu'un faible intervalle, elles déforment par leur puissante attraction, lors du passage du courant, les larges et épaisses membrures de fer qui réunissent les bobines, et viennent au contact. C'est là sans doute un phénomène grossier, et la comparabilité des expériences y est souvent compromise par un glissement des membrures. Cependant, en opérant avec divers écartements primitifs, en serrant fortement les vis, et en répétant les expériences un grand nombre de fois et dans l'ordre le plus varié, ce à quoi nos planchettes polaires se prêtent merveilleusement, on arrive à mettre hors de doute que les combinaisons les plus avantageuses sont 4 surface 3 et 3 surface 4, et les plus ingrates 12 surface 1 avec 1 surface 12. Les combinaisons rivales se rapprochent assez avec ce mode d'essai pour que le discernement de la plus énergique ne soit pas facile. J'estime cependant que 1 surface 12, 3 surface 4 et 2 surface 6 l'emportent respectivement sur 12 surface 1, 4 surface 3 et 6 surface 2.

20. Pour étudier, toujours comparativement, le développement du magnétisme dû aux six états de la pile, nous avons encore eu recours à l'attraction et à la répulsion exercées par les mêmes pièces polaires sur les liquides magnétiques et diamagnétiques. L'élégante disposition expérimentale récemment imaginée par M. Quet se prête parfaitement à ce genre d'étude. Nous pratiquions sur une des pièces polaires deux traits à l'encre rouge, et nous comparions avec un chronographe le nombre de secondes qu'un index constant du liquide, ramené dans chaque expérience au premier trait, employait pour atteindre le second. Avec le chlorure de manganèse et le sulfate de fer, le premier

rang a été incontestablement acquis à 3 surface 4, le deuxième à 2 surface 6, l'avant-dernier à 6 surface 2, et le dernier à 12 surface 1. Mais, tandis que la première dissolution mettait en troisième ligne 1 surface 12, la dernière y plaçait 4 surface 3. Comme dans ces expériences improvisées l'identité du point de départ n'était pas assurée par des moyens très-précis, et que les deux effets différaient peu, on peut s'attendre à voir la divergence des deux listes s'évanouir dans des expériences mieux installées.

Ayant en effet monté douze couples de Bunsen, de manière à utiliser avec eux nos six planchettes polaires, nous avons vu qu'au triple point de vue de l'attraction sur le chlorure de manganèse, de la répulsion sur l'eau et de la rotation du plan de polarisation, on arrivait, ainsi que le témoigne le tableau suivant, au même classement.

DÉSIGNATION de la planchette.	DURÉE D'UN CERTAIN MOUVEMENT		ROTATION du plan de polarisation. Arc double
	pour le chlorure de manganèse.	pour l'eau.	
4 surface 3	1,5	3,9	12,0
6 » 2	2,0	4,3	11,0
12 » 1	2,5	4,6	9,6
3 » 4	3,0	5,5	9,2
2 » 6	6,4	11,0	6,9
1 » 12	Très-long.	Très-long.	5,2

Le verre au sein duquel se produisait la rotation du plan de polarisation était un borosilicate de Faraday.

21. Les planchettes polaires ont encore l'avantage de donner, avec une même pile, six courants d'intensité différente, et de permettre ainsi, sans expériences spéciales, la vérification de certaines lois. Il suffit, pour cela, dans les six expériences consécutives, d'interposer un mesureur. Nous avons répété, dans ces conditions, avec l'appareil à

(184)

gouttes de Wiedeman (*Cosmos*, tome II, page 212) l'expérience du transport des liquides. Le vase poreux, surmonté du tube tritubulé, était une tête de pipe, le liquide intérieur était le sulfate de cuivre, et la lame négative plongée dans ce liquide était de cuivre. L'intervalle entre deux gouttes était bien constant, et a fourni le tableau suivant :

12 couples.	Surface.	1	12" 88
6 couples.	»	2	23"
4 couples.	»	3	34" 8
3 couples.	»	4	42' 3
2 couples.	»	6	60' 7
1 couple.	»	12	93' 1

Interposée alors dans les deux premières expériences, notre boussole de tangentes (elle n'a pas encore été remaniée conformément à l'heureuse idée de M. Gauguin) a donné :

DÉSIGNATION de la planchette.	BOUSSOLE. Moyenne des deux déviation orientale et occiden- tale.	TANGENTE ou intensité.	DURÉE d'une goutte.
12 surface 1	28°	0,5317	13" 44 (*)
6 » 2	15° 45'	0,282	23" 24

(*) Le courant circulait dans les spires nombreuses d'un fil fin qui repose sur la gorge de notre boussole concurremment avec le ruban. Si ce long fil n'a ralenti que d'une manière insignifiante la chute des gouttes, cela tient à ce que, le liquide extérieur au diaphragme étant de l'eau pure, le circuit du petit appareil avait, comme il le faut, une grande résistance.

Le rapport des intensités est 1,88, et celui des quantités de liquide transportées 1,73. Pour obtenir cette vérification si rapprochée d'une des lois posées par M. Wiedeman, nous n'avions cependant pas soumis le diaphragme poreux aux purifications minutieuses que recommande ce physicien.

Enfin, nous avons repris avec interposition de la boussole les expériences sur la rotation du plan de polarisation, et nous avons obtenu :

DÉSIGNATION de la planchette.			BOUSSOLE.	TANGENTE OU intensité.	ROTATION.
12	surface	1	66°	2,272	9,8
2	»	6	55°	1,428	6,1
1	»	12	41°	0,869	3,6

Les quotients de la première intensité, par les deux suivantes, sont 1,59 et 2,61, et ceux du premier arc de rotation par les suivants 1,60 et 2,73. La presque identité de ces rapports confirme une proportionnalité connue, et montre, comme l'expérience précédente, que la variété introduite dans les phénomènes par les planchettes tient uniquement, ainsi qu'on s'y attendait, aux variations qu'elles amènent dans l'intensité du courant.

22. Nous croyons inutile d'allonger ce Mémoire par le récit d'autres expériences, car celles qui précèdent montrent que tour à tour 12 surface 1 (§§ 14, 16, 17), 6 surface 2 (§§ 14 et 17), 4 surface 3 (§§ 14 et 17), 3 surface 4 (§§ 17, 19 et 20), et enfin 1 surface 12 (§§ 16 et 18) ont été les dispositions privilégiées de la pile. Il est inutile d'ajouter qu'en appropriant à vue d'œil la théorie à ces divers résultats, on en entrevoit en général qualitativement le pourquoi, et que l'on pressent qu'elle les justifierait quantitativement si on lui fournissait les données numériques caractéristiques de chaque expérience.

LÉGENDE EXPLICATIVE DES FIGURES (*Pl. I*).

Fig. 1. *Distributeur universel*. Ceux qui feront construire l'ap-

pareil auront soin de mentionner dans le carré U :
Si le pôle nord est à gauche, le courant arrive par le centre.

Dans le carré V : *Si le pôle nord est à droite, le courant arrive par la circonférence.*

Et dans les rectangles A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, auprès des lettres *a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k*, le mot *centre*.

Fig. 2. *Support de la pile qui permet l'emploi des planchettes polaires.*

Fig. 3. *Trois des six planchettes polaires exigées par une pile de 12 couples.*

Fig. 4 et 5. *Voltamètres.*



DE L'ACTION DES PROTOSELS DE FER

Sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine. Nouvelle méthode de formation des bases organiques artificielles de Zinin ;

PAR M. A. BÉCHAMP,

Professeur-adjoint à l'École supérieure de Pharmacie de Strasbourg.

J'ai eu l'honneur de présenter récemment à l'Académie une Note dans laquelle j'ai montré qu'en faisant réagir les sels de protoxyde de fer sur la pyroxyline et les produits nitrés analogues dérivés de l'amidon et de la gomme, on reproduisait très-facilement les substances primitives, la cellulose, l'amidon et la gomme. L'expérience est surtout remarquable avec le coton-poudre. Tout l'azote du produit se dégage à l'état de bioxyde d'azote pur. En même temps le protoxyde de fer se peroxyde, et le coton se régénère en conservant sa texture et ses propriétés physiques ordinaires.

Les produits nitrés dont je viens de parler se comportent donc dans cette circonstance comme de véritables nitrates.

On sait, en effet, que les nitrates en présence des sels de protoxyde de fer dégagent tout leur azote à l'état de bi-oxycde d'azote pur, tandis que le protoxyde de fer se per-oxycde sous l'influence du reste de l'oxygène de l'acide nitrique.

Si l'on fait agir des substances réduisantes d'une autre nature, et notamment l'acide sulfhydrique sur la pyroxyline, les choses se passent d'une manière bien différente.

J'ai eu naturellement l'idée d'étudier l'action des proto-sels de fer sur les produits nitriques dérivés des hydrocarbures, tels que la nitronaphtaline et la nitrobenzine. Cette fois la réaction a été tout autre qu'avec la pyroxyline. Elle s'est rapprochée de celle de l'hydrogène sulfuré. Tout l'azote du produit nitrique reste combiné au résidu des éléments de l'hydrocarbure, et la base organique correspondante se produit. Mais tandis que la production de l'aniline par l'hydrogène sulfuré est très-difficile, elle se fait au contraire avec une facilité remarquable à l'aide des protosels de fer, et je crois que de tous les procédés de préparation de cette base, si souvent étudiée par les chimistes, il n'en est aucun qui soit aussi commode et aussi peu dispendieux que celui que je propose. Tel est le motif qui m'a engagé à publier dès à présent cette Note, bien qu'elle se rattache à un travail plus étendu dans la même direction.

La préparation de la naphthalidame par la nitronaphtaline à l'aide de la nouvelle méthode est également très-facile, et il y a lieu de croire que le procédé que je vais indiquer sera utilement appliqué à la production des bases organiques artificielles dérivées des hydrocarbures.

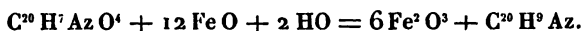
Le sulfate, l'oxalate et le protochlorure de fer sont sans action sensible sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine, seuls corps sur lesquels j'aie opérée jusqu'ici.

Mais il n'en est plus de même si l'on prend un sel ferreux à acide faible, l'acétate de protoxyde par exemple. Ce sel est vivement attaqué : aucun gaz ne se dégage, du

sesquioxyde de fer se précipite, en partie à l'état d'acétate basique, et il se forme de la naphthalidame ou de l'aniline.

Nitronaphtaline. — Naphthalidame.

Si dans un excès d'acétate de protoxyde de fer en dissolution un peu concentrée on introduit de la nitronaphtaline, la réaction est à peu près nulle à froid; mais si le ballon qui contient le mélange est porté dans un bain chauffé à 100 degrés, à peine la nitronaphtaline est-elle en fusion, que la réaction commence. Il se forme bientôt un précipité jaune, dont la quantité augmente rapidement, et l'odeur fétide particulière de la naphthalidame se manifeste. L'équation suivante exprime ce qui s'est passé pendant la réaction :



Voici maintenant comment il convient d'opérer pour obtenir commodément la naphthalidame, base si altérable.

Comme un excès trop grand de sel ferreux gêne dans le traitement, il faut connaître, approximativement au moins, la quantité de fer que contient la dissolution d'acétate de protoxyde. Pour 100 grammes de nitronaphtaline il faut employer une dissolution d'acétate qui contienne 200 grammes de fer.

La naphthalidame s'altère facilement au contact de l'air, il est donc nécessaire d'éviter autant que possible ce contact; c'est pour cela qu'il convient d'opérer dans un ballon muni d'un tube effilé. L'appareil étant placé dans un bain d'eau bouillante, la réaction s'accomplit rapidement. Pour 20 grammes de nitronaphtaline un quart d'heure de contact suffit.

Lorsque la réaction est terminée, il faut enlever l'acide acétique devenu libre et l'excès de sel ferreux. Pour cela je remplis le ballon avec de l'eau bouillante, et je laisse déposer. Le dépôt se forme très-lentement. Lorsque la liqueur est éclaircie, on y aperçoit souvent de longues ai-

guilles de naphthalidame qui peuvent être recueillies. Après avoir décanté la partie claire, je la jette, car elle ne renferme que des traces de base. Je verse une seconde fois de l'eau bouillante sur le dépôt en opérant comme il vient d'être dit. Après ces deux traitements, je mets le précipité à égoutter sur un filtre. Le filtre et son contenu étant jetés dans un ballon, j'épuise par de l'alcool à 86 degrés bouillant. Les liqueurs alcooliques sont concentrées par distillation aussi rapidement que possible, et le résidu de la cornue traité par l'acide sulfurique concentré. Si la distillation a été poussée assez loin, la liqueur se prend en une masse de petits cristaux nacrés de sulfate de naphthalidame, peu soluble dans l'alcool froid. Ces cristaux sont déjà un peu rouges. Pour les purifier on peut les dissoudre dans l'alcool bouillant. Mais j'ai remarqué qu'en présence de l'alcool, la matière rouge, dans laquelle se transforme la naphthalidame ou ses sels au contact de l'air, se produit plus facilement : c'est pour cela qu'après avoir recueilli les cristaux sur un filtre et les avoir lavés avec un peu d'alcool froid, je les redissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de la liqueur, on obtient le sel parfaitement blanc et très-bien cristallisé. Pour conserver aux cristaux cette blancheur, ce qui est très-difficile, il faut les sécher rapidement dans le vide sec.

En traitant une dissolution chaude et concentrée de ce sel dans l'eau, par l'ammoniaque, il se forme au bout de quelque temps de belles aiguilles blanches et aplaties de naphthalidame.

La naphthalidame ainsi obtenue et son sulfate ou son chlorhydrate présentent tous les caractères indiqués par les auteurs.

Néanmoins, pour ne laisser aucun doute sur l'identité du produit préparé par la nouvelle méthode, avec celui que donne l'hydrogène sulfuré, j'ai dosé l'acide sulfurique du sulfate que j'ai obtenu.

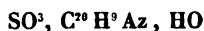
Le sel que j'ai analysé était parfaitement cristallisé en larges lames et à peine rosé, il a été séché dans le vide sec à la température de 16 à 20 degrés; je l'ai dissous dans de l'eau aiguisée par l'acide chlorhydrique : de cette manière la dissolution se fait facilement à l'aide d'une légère élévation de température. Après avoir précipité par le chlorure de barium, j'ai obtenu :

I. De 0^{gr},544 de sulfate, 0,336 de sulfate de baryte; acide sulfurique pour 100 : 21,218.

II. De 0^{gr},569 de sulfate, 0,338 de sulfate de baryte; acide sulfurique pour 100 : 20,407.

Moyenne des deux dosages : 20,812.

La formule



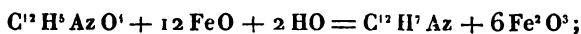
exige 20,833.

Plus loin j'indiquerai une modification du procédé qui donne immédiatement la naphthalidame pure.

Nitrobenzine. — Aniline.

Lorsqu'on verse de la nitrobenzine dans une dissolution d'acétate de protoxyde de fer, celle-ci rougit presque aussitôt, signe évident de l'oxydation du protoxyde de fer; si l'on porte le vase qui contient le mélange dans un bain chauffé à 100 degrés, il se forme bientôt un dépôt jaune ocreux, et il ne se dégage pas de gaz. Si, pour 1 équivalent de nitrobenzine, la dissolution d'acétate de fer contient 12 équivalents de ce métal, l'odeur aromatique du composé nitrique disparaît pour faire place à l'odeur particulière de l'acétate d'aniline.

La réaction est la même que pour la naphthalidame, c'est-à-dire que l'on a



seulement, tandis que la naphthalidame ne se combine pas

avec l'acide acétique, l'aniline existe dans la liqueur à l'état d'acétate, ce qui facilite singulièrement sa séparation.

Voici deux manières de réaliser la production de l'aniline.

Premier procédé.— On se procure de l'acétate de fer dont le titre en fer soit connu. La théorie indique 336 grammes de fer dans l'acétate ferreux pour 123 grammes de nitrobenzine. Il convient d'employer une quantité d'acétate contenant 3 parties de fer pour 1 partie du composé nitrrique.

On introduit la dissolution d'acétate de fer et la nitrobenzine dans un ballon muni d'un tube abducteur qui se rend dans un flacon refroidi. Cette disposition est destinée à condenser un peu d'acétate d'aniline qui se volatilise. Le ballon est chauffé au bain-marie dans de l'eau bouillante; au bout d'une heure, 100 grammes de nitrobenzine sont transformés. Après refroidissement, si le produit de la réaction est trop pâteux, il faudra le délayer dans de l'eau pour le filtrer; après avoir lavé le résidu avec de l'eau chaude, on réunit toutes les liqueurs dans une cornue ou dans un alambic ordinaire étamé pour en distiller les $\frac{9}{10}$. En présence de la vapeur d'eau, l'acétate d'aniline distille ainsi que l'acide acétique. Dans tous les cas, il faut avoir soin de faire communiquer le récipient avec un flacon refroidi, car dans les circonstances de l'opération l'acétate d'aniline est assez volatil pour que, sans ces précautions, il s'en perde de notables quantités.

Le produit de la distillation est traité par 40 grammes d'acide sulfurique concentré sur 100 grammes de nitrobenzine employés. On distille de nouveau pour condenser la majeure partie de l'acide acétique; si tout cet acide est chassé, le sulfate d'aniline cristallise par refroidissement en longues aiguilles soyeuses. S'il reste encore beaucoup d'acide acétique dans le résidu, le sulfate d'aniline se réunit en masses globulaires qui ressemblent au bolet. Par une

seconde cristallisation dans l'alcool, il s'obtient d'une pureté parfaite.

Si l'on veut obtenir l'aniline elle-même, il suffit d'ajouter au sulfate qui est resté dans la cornue une lessive concentrée de potasse caustique et de distiller, après avoir introduit beaucoup de verre concassé dans la cornue.

Pour éviter la filtration dans l'opération précédente, il suffit d'employer une dissolution *très-concentrée* du sel ferreux, et d'opérer la réduction de la nitrobenzine dans une cornue munie d'un récipient bien refroidi. La réaction étant terminée au bain-marie, on enlève celui-ci, et la distillation peut être achevée à feu nu en présence du précipité. Mais pendant cette distillation le liquide se boursoufle. Pour opérer sans accident, il faut employer une cornue spacieuse dans laquelle on introduit une grande quantité de verre pilé. La distillation est poussée jusqu'à siccité. Cette manière d'opérer a l'avantage d'éviter la filtration préalable, et de donner moins de liqueurs à concentrer en présence de l'acide sulfurique; si l'acétate de fer que l'on a employé était très-concentré (au point de cristalliser), on pourrait même obtenir un produit distillé si chargé, que l'acétate d'aniline s'en séparerait en grosses gouttes. Dans ce cas, il suffit d'ajouter de la potasse caustique à ce produit pour que l'aniline se sépare et se rassemble à la surface du liquide saturé.

Deuxième procédé. — Je me suis assuré qu'en distillant un mélange de nitrobenzine, de limaille de fer et d'acide acétique, il se forme de l'aniline d'après l'équation suivante :



Par cette équation, il est facile de voir que, pour 123 grammes de nitrobenzine, il faut employer 112 grammes de fer: il faut en employer un peu plus pour être sûr de transformer tout l'hydrocarbure nitrique.

On peut donc modifier comme il suit la préparation de l'aniline.

Dans une cornue spacieuse j'introduis 1 partie de nitrobenzine, 1,2 partie de limaille de fer bien décapée, et 1 partie d'acide acétique concentré du commerce (vinaigre de Mollerat), exempt d'acide minéral. La quantité d'acide acétique doit être telle, que le fer y soit complètement immergé. Bientôt, sans chauffer, la réaction s'établit d'elle-même : elle devient extraordinairement vive, la température s'élève, le liquide entre en ébullition, et tout serait perdu si l'on ne refroidissait pas le récipient. Le résultat de la réaction est de l'aniline, de l'acétate d'aniline, et un peu de nitrobenzine échappée à la réaction. Lorsque la cornue est refroidie, on y verse le contenu du récipient. Mettant alors du feu sous l'appareil, on distille à siccité : jusqu'au dernier moment, le produit qui passe contient de l'aniline : ce qui peut être mis en évidence par l'hypochlorite de chaux, qui détermine la belle coloration bleue caractéristique de cette base.

Dans une opération j'ai remarqué des gouttelettes d'une apparence différente de celle de l'acétate d'aniline ; je séparai avec soin le liquide huileux qui avait passé, et l'ayant saturé par l'acide sulfurique étendu, un liquide léger, très-fluide, se sépara : il m'a paru être de la benzine. Je reviendrai plus tard sur ce fait, que je n'ai observé qu'une fois, et je rechercherai s'il ne serait pas possible de modifier la réduction de la nitrobenzine dans le sens indiqué par cette particularité de la réaction.

Quoi qu'il en soit, au produit distillé j'ajoute un excès d'une dissolution concentrée de potasse caustique : l'aniline hydratée se sépare et vient à la surface ; je l'enlève, et je la déshydrate à la manière ordinaire. La base s'obtient immédiatement d'une pureté suffisante. Elle se prend en masse avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique

moyennement concentrés, et les sels obtenus se dissolvent complètement dans l'eau.

Cette dernière méthode de préparation de l'aniline permettra de préparer cette base dans les Cours, et de montrer ainsi le passage instantané de la nitrobenzine à l'état d'une base puissante.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer combien il est facile, à l'aide de l'acétate de fer, de distinguer la nitrobenzine de l'essence d'amandes amères avec laquelle on pourrait la mélanger par fraude.

Au point de vue des applications dont l'aniline pourrait devenir l'objet, il n'est peut-être pas inutile de faire observer combien le procédé est peu dispendieux. Dans plusieurs expériences j'ai obtenu une quantité d'aniline, qui est presque les $\frac{3}{4}$ de la nitrobenzine employée. Un kilogramme de nitrobenzine peut produire 750 grammes d'aniline. Par conséquent, avec de la benzine commerciale, on pourrait obtenir l'aniline au prix de 20 francs le kilogramme environ.

Cette base pourra ainsi être étudiée facilement sous d'autres points de vue que ceux de la théorie pure.

L'aniline que j'ai obtenue est identique avec celle que donnent les autres méthodes; elle possède tous les caractères décrits dans les auteurs. Son odeur est un peu vineuse, comme l'a indiqué M. Hoffmann.

Pour achever de prouver que j'avais bien affaire à de l'aniline, j'ai dosé l'acide sulfurique de son sulfate. Trois dosages m'ont donné :

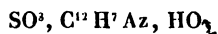
I. Sulfate d'aniline 0,407; sulfate de baryte 0,341; acide sulfurique pour 100 : 28,740.

II. Sulfate d'aniline 0,325; sulfate de baryte 0,274; acide sulfurique pour 100 : 28,953.

III. Sulfate d'aniline 0,480; sulfate de baryte 0,391; acide sulfurique pour 100 : 27,97.

Moyenne pour 100 : 28,554.

Le calcul, d'après la formule



exige 28,169.

En résumé, la nitrobenzine, la nitronaphtaline, et probablement les composés nitriques de la plupart des hydrocarbures, ne sont pas réduits, régénérés par les protosels de fer à acides forts; l'acétate ferreux, et peut-être d'autres sels ferreux à acides faibles, déterminent la formation d'une base organique artificielle correspondante de l'hydrocarbure nitrique.

Il sera intéressant de savoir comment les protosels de fer se comportent avec les dérivés nitriques de l'acide benzoïque et de ses homologues, ainsi que sur des composés nitriques de degrés supérieurs de divers hydrocarbures. Je m'occuperai prochainement de ces questions.

Addition. — Après avoir réussi à préparer l'aniline, si simplement, par la distillation de la nitrobenzine avec le fer et l'acide acétique, j'ai trouvé que ce procédé de production de l'aniline est applicable à la naphthalidame.

Comme pour l'aniline, on a, pour exprimer la réaction, l'équation suivante :



Voici comment je procède. Dans une cornue munie de son récipient on introduit 1 partie de nitronaphtaline, 1,5 de fer en limaille, et assez d'acide acétique ordinaire du commerce pour que le mélange soit complètement immergé. La réaction ne s'établit pas à froid, à cause de l'état solide de la nitronaphtaline; mais, en mettant quelques charbons sous la cornue, la réaction commence dès que l'hydrocarbure nitrique est entré en fusion : il faut alors se hâter d'enlever le feu, car la réaction devient aussi vive qu'avec la nitrobenzine, et tout passerait, par suite du boursoufflement de la masse, si la cornue n'était pas

d'un volume triple au moins de celui du mélange qu'on y a introduit.

Dès que la réaction a cessé d'être vive, on place la cornue dans un bain de sable chaud, de manière que toute la panse y soit plongée. Si la distillation est faite avec ménagement, l'acide acétique passe d'abord, et, en continuant de chauffer, la naphthalidame distille à son tour vers 300 degrés, et vient se condenser en une couche huileuse jaunâtre au-dessous de l'acide acétique, que l'on a soin de laisser dans le récipient, car il protège la base contre l'action de l'air. Pour séparer l'acide acétique et purifier la naphthalidame, il suffit d'introduire le mélange dans une cornue et de distiller, à la température de 126 degrés. L'acide acétique passe d'abord; la naphthalidame distillera à son tour, si la température est élevée jusqu'à 300 degrés: mais, cette fois, on la recueillera dans un récipient séparé. Pour la conserver sans altération, il faudra la verser dans un vase bouché à l'émeri, et déterminer sa solidification en la refroidissant jusqu'au zéro dans un mélange réfrigérant.



**NOTE SUR LA CONVERSION DU PROTOXYDE DE PLOMB EN MINIMUM,
A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE ;**

PAR M. A. LEVOL.

Des coupelles saturées de plomb et de cuivre, c'est-à-dire où le premier métal se trouvait protoxydé, l'autre protoxydé en partie seulement et en partie à l'état de bioxyde, ayant été exposées pendant plusieurs années dans une conserve, imparfaitement bouchée, placée dans un lieu humide, je remarquai, après ce laps de temps, qu'une teinte rouge clair très-prononcée avait remplacé la teinte verte foncée que ces coupelles présentaient primitivement, et

je pus facilement constater la conversion du protoxyde de plomb en minium, non-seulement à la superficie des coupelles, mais encore dans toute leur épaisseur.

Ce phénomène me parut assez curieux pour m'engager à en chercher la cause, malgré le long espace de temps que pouvaient exiger les expériences qu'il me fallait entreprendre pour la découvrir, et d'abord j'ai cru devoir me proposer de résoudre les questions suivantes :

1°. Le cuivre oxydé est-il pour quelque chose dans la production du phénomène observé?

2°. Même question relativement à la matière de la coupelle, et, dans l'affirmative, quel est son mode d'action, quel principe agit en elle? est-ce le sous-phosphate de chaux dont elle est formée en très-grande partie, ou bien serait-ce la chaux libre qu'elle renferme?

3°. L'eau est-elle nécessaire à la manifestation du phénomène? agit-elle comme intermédiaire ou bien en se décomposant, et alors comme agent direct d'oxydation?

Pour répondre à ces questions, je fis d'abord absorber du plomb pur par des coupelles, puis je les exposai au contact de l'air dans les conditions diverses que je vais rapporter, en indiquant en même temps le résultat des observations :

- 1°. Air sec, lumière diffuse. Point d'action.
- 2°. Air sec, rayons solaires. Point d'action.
- 3°. Air sec, obscurité. Point d'action.
- 4°. Air humide, obscurité. Point d'action.
- 5°. Air humide, lumière diffuse. . . . Formation de minium.
- 6°. Air humide, rayons solaires. . . . } Format. de minium plus
rapide que dans le cas
précédent.

Ces expériences prouvaient, avec évidence, que la présence du cuivre oxydé n'a aucune influence sur la manifestation du phénomène, et, de plus, que l'intervention de la lumière et de l'humidité sont indispensables. Mais quel

est le mode d'action de l'air humide? celui de la matière de la coupelle, si tant est qu'elle intervienne? Telles étaient les questions qui me restaient à résoudre. Pour y parvenir, je fis de nouvelles expériences dans l'air humide et sous l'influence de la lumière :

1°. Avec du protoxyde de plomb réduit en poudre ;

2°. Avec un mélange à parties égales de protoxyde de plomb et de phosphate de chaux des os, préalablement dépouillé de chaux libre ;

3°. Avec un mélange à parties égales de protoxyde de plomb et de chaux caustique.

Après quelques semaines d'exposition aux rayons solaires, je constatai ce qui suit :

Protoxyde de plomb pur..... Point d'action.

Protoxyde de plomb mélangé de son poids
de phosphate de chaux des os, exempt
de chaux libre..... Point d'action.

Protoxyde de plomb mélangé de son poids
de chaux caustique..... Formation de minium.

L'influence de la base alcaline étant ainsi constatée, il me restait à déterminer le mode d'action de l'humidité; pour cela, j'ai mis dans une capsule de porcelaine placée au fond d'un vase de verre étroit, à la surface d'une couche d'eau assez épaisse, un mélange à parties égales d'oxyde de plomb et de chaux caustique; puis j'introduisis dans ce vase un bâton de phosphore qui en occupait toute la hauteur, et je le fermai hermétiquement au moyen d'un obturateur. Après plusieurs jours de contact de l'atmosphère confinée de l'appareil avec le phosphore, je jugeai l'air privé d'oxygène, et j'exposai le vase aux rayons solaires; le phosphore fondit bientôt, et gagna le fond de l'eau, de sorte que le mélange se trouva alors exposé à la lumière dans une atmosphère humide, mais dépouillée d'oxygène. Après plus d'un mois de durée de l'expérience ainsi disposée, il ne s'était

point formé de minium : l'oxygène atmosphérique est donc, dans la réaction au contact de l'air, le véritable agent d'oxydation.

Il me paraît évident, d'après l'ensemble des résultats que je viens de rapporter, que sous l'influence d'une base (1), de l'humidité et de la lumière, le protoxyde de plomb est susceptible d'absorber de l'oxygène et de se convertir en minium, et, ainsi qu'il arrive dans un grand nombre de cas, l'eau n'intervient ici que comme intermédiaire.

SUR LES HUILES ET LEURS FALSIFICATIONS ;

PAR M. C. CALVERT (de Manchester).

On emploie une grande quantité d'huiles pour les machines, les laines, etc. ; diverses espèces ont été introduites dans le commerce, et, pour soutenir la concurrence, il existe une forte tendance à falsifier les plus coûteuses.

Souvent appelé à examiner des échantillons d'huiles du commerce, j'ai trouvé que les procédés connus pour découvrir les falsifications étaient trop généraux dans leur application pour me donner des résultats satisfaisants. Ainsi le procédé délicat recommandé par M. F. Boudet, principalement pour reconnaître la présence des huiles siccatives dans l'huile d'olive, par l'action de l'acide hyponitrique, celui du diagomètre de M. Rousseau, qui est basé sur la conductibilité de l'huile d'olive pour l'électricité, comparé à celui des autres huiles, tout en étant excellents pour indiquer une falsification, ne sont pas suffisants pour caractériser l'huile employée pour cette falsification.

(1) Je n'ai opéré qu'avec la chaux, mais je suis bien éloigné de lui attribuer en cette circonstance une action spéciale; je suis au contraire très-disposé à croire que, dans les mêmes conditions, d'autres bases alcalines agiraient de la même manière.

Pour distinguer une classe d'huiles d'une autre classe, nous avons la méthode de M. Fauré, qui consiste en une teinte, soit brune, soit noire, que prennent exclusivement les huiles de poisson exposées à un courant de chlore; le procédé de M. Maumené, au moyen duquel on peut distinguer les huiles siccatives des huiles non siccatives, en raison de ce que les dernières, lorsqu'elles sont mêlées à de l'acide sulfurique concentré, donnent une température beaucoup plus élevée. M. Felhing a essayé dernièrement de donner plus de précision à ce procédé, qui néanmoins n'est pas encore entièrement satisfaisant.

Plusieurs autres moyens ont été proposés; mais les caractères donnés ne sont pas assez distincts pour pouvoir être employés avec certitude. Tel est le procédé de M. Fauré, qui consiste à ajouter aux huiles une quantité donnée d'ammoniaque caustique, et à observer, après le mélange, l'apparence particulière et la teinte, soit blanche, soit jaune, que présente le liquide épais. Il en est de même de la méthode proposée par M. Heldenreich avec l'acide sulfurique monohydraté, ainsi que de celle de M. Diesel avec l'acide nitrique concentré; dans ce cas, l'action chimique est tellement violente, que les colorations caractéristiques d'abord produites disparaissent rapidement en conséquence de la destruction des huiles.

Ces observations m'ont engagé à examiner quelle pourrait être sur les huiles l'action des liquides ci-dessus, mais dilués. Les résultats que j'ai obtenus sont détaillés dans les pages suivantes.

La coloration produite peut être considérée comme dérivant de deux actions chimiques distinctes :

1°. Elle paraît due à certaines matières étrangères en dissolution dans ces huiles, et qui existent dans les substances dont on les extrait.

2°. On peut l'attribuer à ce que les acides dilués ont, sans aucun doute, une action sur les principes gras des

huiles elles-mêmes, car si l'on ajoute de la soude caustique aux huiles ainsi traitées, on obtient un résultat autre que lorsque aucun acide n'a été d'abord appliqué. Ce fait est prouvé par l'huile de noix, qui donne un liquide demi-saponifié quand on la mêle seulement avec de la soude caustique d'une densité de 1,340, et une masse fibreuse lorsqu'on la traite par l'acide nitrique dilué avant l'addition de l'alcali.

Il est peut-être intéressant de remarquer ici que les huiles de poisson ont toutes présenté une réaction distincte des autres huiles animales ou végétales; en conséquence, dans mon opinion, non-seulement l'huile de foie de morue a une composition qui diffère de celle des autres huiles, ainsi que l'ont fait voir les recherches de M. Winckler, mais aussi probablement les huiles de baleine et de marsouin.

La partie la plus difficile de mes recherches a été de me procurer des huiles de la pureté desquelles je fusse parfaitement sûr; pour arriver à ce résultat, j'ai été forcé de recourir à l'obligeance de mes amis du continent pour obtenir des échantillons pris sur les lieux mêmes de fabrication, et, malgré la certitude de leur origine, j'ai encore pris la précaution de m'assurer qu'elles étaient complètement sans mélange en leur appliquant les réactifs divers que je décrirai plus loin.

La raison qui m'a fait employer un si grand nombre de réactifs est que les falsifications dictées par les intérêts commerciaux sont nombreuses, et que les réactions présentées par les substances organiques sont extrêmement délicates. Je recommande donc de toujours essayer comparativement des huiles types avec celles soupçonnées falsifiées, et aussi d'appliquer non pas un seul des réactifs proposés, mais tous ceux qui donnent une réaction caractéristique avec l'huile soumise à l'essai.

Comme les réactions présentées par les diverses huiles

dépendent de la force relative et de la pureté des réactifs, on doit apporter la plus grande attention dans leur préparation, et dans la manière et le temps nécessaires pour que l'action chimique devienne apparente. J'ai eu soin de donner ces détails avec chaque réactif.

Les procédés dont il est ici question pour reconnaître les falsifications des huiles sont fondés sur la coloration qu'elles manifestent au contact des alcalis et des acides. Je vais indiquer successivement les réactifs qui m'ont donné les résultats les plus caractéristiques.

Dissolution de soude caustique. Densité de 1,340.

Les réactions données dans la Table suivante sont obtenues en agitant 1 volume du réactif avec 5 volumes d'huile, en les mélangeant le mieux possible, et chauffant le mélange jusqu'à son point d'ébullition.

TABIEAU N° I.

COLORATIONS PRONONCÉES.		PEU OU POINT DE COLORATIONS.	
Huiles de poisson.	Huiles végétales.	Huiles animales.	Huiles végétales.
De dauphin. } De cachalot. } De foie de morue. }	Jaunâtre. } Brunâtre. } Épaisse. } Jaune. } De lin. } Fluide. }	De pied de bœuf. } Blanc sale. } Légèrem. jaunâtre. } Blanc. } De saindoux. } Rosé. }	De colza. } D'œillette. } Blanc sale } De noix. } jaunâtre. De sésame. } De ricin. } Blanc. D'arachide. } De Gallipoli. } Jaunâtre. D'olive. }

La soude caustique de cette force est principalement utile pour distinguer les huiles de poisson des autres huiles, à cause de la coloration rouge que prennent les premières; cette coloration est si distincte, que 1 pour 100 d'huile de poisson peut être découvert dans les autres huiles. On peut aussi consulter cette Table lorsque la question est non pas de découvrir une falsification, mais de s'assurer de la nature de l'huile elle-même. Ainsi, par exemple, l'huile de chènevis acquiert une couleur jaune-brun, et devient si épaisse, que le vase qui la contient peut être renversé sans rien perdre de son contenu, tandis que l'huile de lin prend une couleur jaune beaucoup plus brillante et reste fluide; l'huile d'arachide donne une masse blanche, et devient solide par l'addition de l'alcali; les huiles de Gallipoli et de colza se comportent de même; les autres huiles restent fluides.

La cause des différents aspects que présentent les huiles, dont quelques-unes deviennent mucilagineuses, tandis que d'autres sont grenues ou fibreuses par l'application de ce réactif, est due probablement à la facilité plus ou moins grande avec laquelle elles sont saponifiées. Je regrette de n'avoir pas eu le temps d'étudier ce point avec soin.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ SUR LES HUILES.

Comme les effets de cet acide employé à différentes forces sur les huiles que nous avons eues à notre disposition sont généralement distincts les uns des autres, et qu'ils peuvent servir à découvrir quelques falsifications connues du commerce, je décrirai séparément chaque série de réactions.

Acide sulfurique d'une densité de 1,475.

La manière d'appliquer cet acide consiste à agiter 1 volume de réactif avec 5 volumes d'huile, jusqu'à ce que le mélange soit complet, et à laisser reposer le tout cinq minutes.

TABLEAU N° II.

NON COLORÉES.		COLORÉES.		
Huiles animales.	H. végétal.	Huiles de poisson.	Huiles animales.	Huiles végétales.
De saindoux.	Blanc sale.	De cachalot.	De pied de bœuf.	D'olive.
	D'arachide.		Jaunâtre.	De Gallipoli.
	D'œillette.	Rougeâtre.		Verdâtre.
	De colza.	De dauphin.		De sésame.
	De ricin.	De foie de morue.		De lin.
		Cramoisié.		De chènevis.
				Vert foncé.
				De noix.
				Brunâtre.

Les réactions les plus remarquables dans cette Table sont celles présentées par les huiles de lin et de chanvre : la coloration verte qu'elles acquièrent est telle, que si elles étaient employées pour falsifier toute autre huile dans une proportion de 10 pour 100, leur présence serait facilement indiquée par la teinte verte qu'elles communiquent aux autres.

La coloration rouge des huiles de poisson par ce réactif est suffisamment marquée pour pouvoir les reconnaître dans les autres huiles, même lorsqu'elles s'y trouvent dans la minime proportion de 1 pour 100; c'est surtout au point de contact de l'acide avec l'huile que la coloration devient visible.

Acide sulfurique d'une densité de 1,530.

Ayant obtenu, par l'application de l'acide précédent, un certain nombre de réactions caractéristiques, j'ai été amené à essayer l'influence d'un acide plus fort en en mêlant 1 volume avec 5 volumes d'huile, et laissant reposer le mélange cinq minutes.

TABEAU N° III.

COLORATIONS LÉGÈRES.		COLORATIONS MARQUÉES.	
Huiles animales.	Huiles végétales.	Huiles de poisson.	Huiles végétales.
De saindoux.	D'olive.	De cachalot.	De Gallipoli. } Gris.
De pied de bœuf.	De sésame.	De dauphin.	De noix.
	D'arachide.	De foie de morue.	De chénevis. } Gris intense.
	D'œillette.	Cramoisi.	De lin.
	De ricin.		Gris sale.
	De colza.		
	Rose.		

Comme les huiles de chénevis, de lin, de poisson, de Gallipoli et de noix sont les huiles qui, avec ce réactif, prennent une couleur distincte, elles peuvent être découvertes dans les autres huiles.

Acide sulfurique. Densité 1,635.

Cet acide fut employé de la même manière que ceux mentionnés plus haut, et la coloration observée après deux minutes de repos.

TABLEAU N° IV.

NON COLORÉES.		COLORATIONS DISTINCTES.					
Huiles végétales.		Huiles de poisson.		Huiles animales.		Huiles végétales.	
D'aillette.	Non colorées.	De cachalot.	Rouge brunâtre très-foncé.	De saindoux.	Brun.	D'olive (pâle).	Vert.
De sésame.		De dauphin.		De pied de bœuf.		De chenevis (intense).	
De ricin.		De foie de morue.				De lin.	
						De Gallipoli.	
						De colza.	Brun.
						De noix.	
						D'arachide.	

J'appellerai l'attention d'une manière spéciale sur cet acide, ayant trouvé que non-seulement il donne des réactions distinctes, mais encore bien différentes de celles que donnent les acides précédents. Les colorations qu'il produit sont tellement marquées, qu'on peut les consulter avec avantage dans un grand nombre de cas de falsification. Ainsi, par exemple, j'ai pu découvrir facilement 10 pour 100 d'huile de colza dans l'huile d'olive, d'huile de suif dans l'huile de saindoux, de noix dans l'huile d'olive, et d'huile de poisson dans l'huile de pied de bœuf.

J'ai été frappé de la différence de coloration prise par quelques-unes des huiles quand on les traite par de l'acide sulfurique de différente force; ainsi j'ai trouvé que l'huile de Gallipoli, qui est blanche avec l'acide sulfurique n° 1, devient brune avec le n° 3; l'huile de colza blanche, avec le n° 1, prend une couleur rose avec le n° 2; et une brune avec le n° 3. Ce résultat démontre que l'acide sulfurique non-seulement décompose les huiles, mais encore qu'un acide d'une densité de 1,665 est l'acide le plus concentré dont on puisse se servir pour obtenir des résultats, car les huiles, avec un acide de cette densité, commencent à se carboniser et à rendre impossible l'observation de leur couleur.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE DE DIFFÉRENTE FORCE SUR
LES HUILES.

Comme suite des raisons données dans la première partie de ce Mémoire, j'ai employé de l'acide dilué, et obtenu une série de réactions dont quelques-unes seront utiles pour certains cas spéciaux de falsification, et intéressantes au point de vue de l'influence de l'oxydation sur les huiles.

Acide nitrique d'une densité de 1,180.

Les réactions que j'ai obtenues au moyen de cet acide, agité avec 5 volumes d'huile, et après un repos de cinq minutes, sont décrites dans la Table suivante :

TABLEAU N° I.

NON COLORÉES.			COLORÉES.					
Euil. de poisson.	Animales.	Végétales.	Huiles de poisson.		Végétales.			
			Animales.					
De foie de morue.	De saindoux.	D'arachide.	De baleine.	Jaunâtre.	De pied de bœuf.	Jaunâtre.	D'olive.	} Verdâtre.
		De colza.	De dauphin.	Rose.			De Gallipoli.	
		D'œillette.					De chènevis.	} Vert sale.
		De ricin.					De noix	
						De sésame orangé.	} Jaune.	
						De lin.		

Ce réactif est assez sensible pour qu'on puisse découvrir 10 pour 100 d'huile de chanvre dans l'huile de lin, cette dernière prenant la teinte verte si caractéristique de la première. L'huile d'olive prend aussi une couleur verte, mais d'une teinte si différente, qu'elle ne peut être confondue avec celle de l'huile de chènevis.

Acide nitrique d'une densité de 1,220.

Pour augmenter la coloration de certaines huiles et la rendre assez marquée pour découvrir leur présence quand elles sont mélangées avec d'autres, je me suis servi d'un acide plus fort ; la proportion employée et le temps de contact ont été les mêmes que ceux cités plus haut.

TABLEAU N° II.

NON COLORÉES.			COLORÉES.			
N. de poisson.	Animales.	Végétales.	De poisson.	Animales.	Végétales.	
	De foie de morue.	De saindour.				D'arachide. De colza. De ricin.
					D'œillette jaunât. De noir. De sésame. D'olive. De Gallipoli. De chénévis. De lin.	} Rouge. } Verdâtre. Vert brunât. Jaune.

Les principaux caractères, dans cette Table, ont été présentés par les huiles de chanvre, de sésame, de noix et de marsouin, et leurs réactions peuvent servir à les distinguer les unes des autres. Ces réactions sont assez délicates pour permettre de reconnaître leur présence quand elles sont mêlées à d'autres huiles dans une proportion de 10 pour 100.

Acide nitrique d'une densité de 1,330.

On a mêlé 1 volume de cet acide avec 5 volumes d'huile et laissé reposer le mélange cinq minutes.

TABLEAU N° III.

NON COLORÉES.		COLORÉES.	
Huiles végétales.		Huiles de poisson.	Huiles animales.
D'arachide.		De baleine.	De pied de bœuf. Jaune très-pâle.
De colza.		De dauphin.	De saindoux. Brun clair.
De ricin.		De foie de morue.	
			D'œuflette.
			De noir (foncé). Rouge.
			De sésame (foncé). } D'olive. } Vert pâle.
			De Gallipoli. } De chènevis. } Brun verdâtre.
			De lin. } Vert deven. brun.

Les colorations ici décrites sont bien marquées et peuvent être avantageusement employées pour découvrir plusieurs falsifications bien connues. Par exemple, il est facile de s'assurer s'il existe 10 pour 100 d'huile de sésame ou de noix dans l'huile d'olive.

Quant à la présence de l'huile d'œillette dans la même huile, comme la teinte n'est pas aussi intense que celle des précédentes, on ne peut découvrir avec certitude une falsification aussi légère; mais s'il reste dans l'esprit de l'opérateur quelque doute, à savoir si l'huile falsifiée l'est avec l'huile de sésame, de noix ou d'œillette, il peut s'en assurer en appliquant le réactif décrit dans la Table qui suit (la soude caustique), et il trouvera que l'huile de noix devient demi-saponifiée et donne une masse fibreuse, que l'huile de sésame épaissit et donne une liqueur rouge dessous, et l'huile d'œillette donne aussi une masse épaisse, mais flottant sur un liquide sans couleur.

L'application successive de l'acide nitrique d'une densité de 1,330, et de la soude caustique d'une densité de 1,340, peut aussi être employée avec succès pour découvrir les falsifications suivantes qui se présentent fréquemment : 1° celle de l'huile de Gallipoli pure ne prend aucune couleur distincte avec l'acide nitrique, et devient avec la soude d'une consistance fibreuse, tandis que les huiles de poisson se colorent en rouge par l'acide et deviennent mucilagineuses par l'alcali; 2° celle de l'huile de ricin par l'huile d'œillette : la première acquiert par l'acide une teinte rougeâtre, et la masse avec l'alcali perd beaucoup de son apparence fibreuse; 3° l'huile de colza par l'huile de noix : l'acide nitrique communique à la première une couleur rouge plus ou moins intense, qui est rendue plus forte par l'addition de l'alcali, et la masse demi-saponifiée devient plus fibreuse.

Les colorations distinctes que prennent les diverses huiles sous l'influence des trois acides nitriques ci-dessus, confir-

ment les remarques faites au commencement de ce travail. La raison qui a empêché les chimistes qui m'ont précédé dans ces minutieuses recherches d'arriver à des résultats satisfaisants pour distinguer les huiles dans les diverses falsifications, a été que les acides qu'ils ont employés étaient si concentrés, qu'il était impossible de modérer la violence de la réaction et d'empêcher que le mélange ne prenne sur-le-champ une couleur rouge ou orange foncée, sans distinction de nuance pour les diverses espèces d'huiles.

Soude caustique d'une densité de 1,340.

J'ai obtenu les réactions suivantes en ajoutant 10 volumes de ce réactif à 5 volumes d'huile qui venait d'être traitée par l'acide nitrique.

TABLEAU N° IV.

CONSISTANCE FIBREUSE.		CONSISTANCE FLUIDE.			
Huiles animales.	Huiles végétales.	De poisson.	Animales.	Huiles végétales.	
De pied de bœuf. Blanche	De Gallipoli.	De cachalot.	De saindoux.	D'olive.	
	D'arachide.	De dauphin.	De colza.	Blanche.	
	De ricin.	De foie de morue.			
	De noir.		De lin.	Jaunâtre.	
De chénévis.	Brun clair.		D'œillette.	Rose.	
			De sésame.	Discol. aqueuse ayant une teinte rousse.	

Ayant cité précédemment quelques-unes des réactions les plus utiles contenues dans cette Table, j'appellerai seulement l'attention sur les cas de mélanges suivants : l'huile de pied de bœuf avec celle de colza, de Gallipoli avec celle d'œillette, de ricin avec l'œillette, de chènevis avec celle de lin, de baleine avec celle de noix. Je ferai aussi remarquer que la liqueur brune sur laquelle nage la masse demi-saponifiée d'huile de sésame est une réaction délicate et caractéristique pour reconnaître cette huile.

ACIDE PHOSPHORIQUE. — Un volume d'acide phosphorique hydraté, à l'état sirupeux, a été agité avec 5 volumes d'huile et a donné les résultats suivants :

TABLEAU N° V.

NON COLORÉES.		COLORÉES.	
Huiles animales.	Végétales.	Huiles de poisson.	Végétales.
De saintdoux.	D'arachide.	De cachalot.	D'olive (pâle).
De pied de bœuf.	D'œillette.	De dauphin.	De Gallipoli (pâle).
	De colza.	De foie de morue.	De chènevis.
	De sésame.		De lin (brun).
	De ricin.		De noir.
			Jaune brunâtre.

La réaction à remarquer dans cette Table est la couleur rouge, devenant rapidement noire, que cet acide ne communique qu'aux huiles de poisson, et qui permet de découvrir 1 partie de cette huile dans 1 000 parties de toute autre huile, soit végétale, soit animale; car, malgré cette proportion minime, le mélange prend une coloration rouge-brunâtre caractéristique.

MÉLANGE D'ACIDES SULFURIQUE ET NITRIQUE.

Les résultats donnés dans la Table suivante on été obtenus en agitant 1 volume d'eau d'un mélange fait de parties égales d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, et d'acide nitrique d'une densité de 1,330, avec 5 volumes d'huile, et laissant reposer le mélange deux minutes.

TABLEAU N° VI.

Huiles de poisson.	Huiles animales.	Huiles végétales.
De cachalot.	De saindoux.	De colza.
De dauphin.	De pied de bœuf.	De Gallipoli.
De foie de morue.		De noix.
		De sésame (devenant rouge foncé).
		De chénevis (devenant brun foncé).
		De lin (devenant brun foncé).
		D'olive (orangé).
		D'œillette (pâle).
		D'arachide (orangé).
		De ricin (rouge brunâtre).

Comme les huiles d'œillette, d'olive et d'arachide restent presque sans couleur, on peut constater chez elles la présence de toute autre huile, et quand les huiles d'olive ou d'œillette sont falsifiées avec l'huile de sésame, la couleur verte est beaucoup plus persistante qu'avec l'huile de sésame seule ; conséquemment, il est nécessaire que l'acide reste en contact avec l'huile suspecte, afin d'obtenir la couleur subséquente du sésame, savoir, un brun rouge, et de fait cette couleur est si intense, qu'elle peut servir à découvrir cette huile quand elle est mêlée à d'autres huiles.

EAU RÉGALE.

Comme conséquence des résultats obtenus avec l'acide nitrique, j'ai été conduit à essayer l'action de l'eau régale ; mais j'ai trouvé que, quand elle était composée dans les proportions ordinaires de 3 volumes d'acide chlorhydrique et 1 volume d'acide nitrique, les réactions produites étaient presque semblables à celles du dernier acide. J'ai préparé alors diverses eaux régales, dans lesquelles j'ai graduellement augmenté la proportion d'acide chlorhydrique, et après les avoir essayées, j'ai choisi celle composée de 25 volumes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,155, et de 1 volume d'acide nitrique d'une densité de 1,330. Les réactions décrites dans la Table suivante sont celles qui se sont produites quand on a mélangé et agité 5 volumes d'huile avec 1 volume d'eau régale, et laissé reposer le mélange cinq minutes.

TABLEAU N° VII.

NON COLORÉES.		COLORÉES.		
Huiles animales.	Végétales.	Huiles de poisson.	Animales.	Végétales.
De saindoux.	D'olive. De Gallipoli. D'arachide. De colza. D'œillette. De ricin.	De foie de morue. De dauphin (pâle). De eschalot (pâle).	De pied de bœuf jaune pâle.	De noix. De sésame. De lin verdâtre. De chénevis. Verdâtre.

En comparant les réactions contenues dans cette Table avec les précédentes, on est frappé de leur conformité et conduit à penser qu'aucune action marquée n'a pris place; mais cette conclusion serait erronée, car il est prouvé que le chlore a agi sur ces huiles, puisque la plupart d'entre elles prennent une couleur vive et distincte par l'addition d'un alcali d'une densité de 1,340, comme on le voit dans le tableau suivant :

TABLEAU N° VIII.

CONSISTANCE FIBREUSE.		CONSISTANCE FLUIDE.			
Huiles animales.	Végétales.	Huiles de poisson.	Animales.	Végétales.	
De pied de bœuf	De Gallipoli. (faublé)	De cachalot.	De saïndoux.	D'olive.	Blanc.
Jaune sale.	De colza (id.)	De dauphin.	Rose.	D'œillatte.	Rose foncé.
	D'arachide.	} Jaune orange.		De sésame.	Orangé, dis-
	De ricin.		De fote demorue.		lut. aqueuse
	De noir.				orangée éga-
	De chènevis.			De lin.	lement.
					Orange.

Les caractères décrits dans cette Table nous donnent les moyens de découvrir avec facilité 10 pour 100 d'une huile donnée dans un grand nombre de falsifications, par exemple, l'huile d'œillette dans les huiles de colza, d'olive dans les huiles de Gallipoli et d'arachide, car chacune d'elles prend une couleur rose pâle, et en outre l'huile d'œillette demi-saponifiée diminue de consistance.

A l'aide de cette Table on peut aussi découvrir la présence de 10 pour 100 d'huile de noix dans les huiles d'olive ou de lin, en ce qu'elle rend la masse demi-saponifiée plus fluide. Cette huile se reconnaît aussi dans celles de colza, de Gallipoli et d'arachide, en raison de ce qu'elle leur communique une teinte rouge. Quant à la falsification de l'huile de chènevis par l'huile de lin, elle rend l'apparence fibreuse de la première plus mucilagineuse. L'huile de sésame donne avec ce réactif le même caractère que celui offert avec l'acide nitrique et l'alcali. Quant à l'huile d'œillette, elle se distingue de toutes les autres huiles en devenant, dans ce cas, demi-saponifiée, et en prenant une belle couleur verte.

En terminant, j'émettrai l'espoir que les réactifs décrits, et la nouvelle méthode d'appliquer successivement les acides et les alcalis, seront utiles pour faciliter la découverte des huiles étudiées et aussi pour caractériser certaines d'entre elles.

HUILES.	SOUDE CAUSTIQUE. Densité 1,340.	ACIDE SULFURIQ. Densité 1,475.	ACIDE SULFURIQ. Densité 1,530.	ACIDE SULFURIQUE. Densité 1,635.	ACIDE NITRIQUE. Densité 1,180.	ACIDE N Densité
D'olive.....	Jaune clair.	Teinte verte	Blanc verdâtre.	Vert clair.	Verdâtre.	Verd
De Gallipoli.....	Jaune clair.	Id.	Gris.	Brun.	Id.	Id
D'arachide.....	Blanche et épaisse.	"	Blanc sale.	Brun clair.	"	"
De colza.....	Blanc jaunât. sale.	"	Rose.	Brun.	"	"
D'oilette.....	Id.	"	Blanc sale.	"	"	Jau oran
De noix.....	Id.	Brunâtre.	Gris.	Brun.	Jaune.	Rou
De sésame.....	Id.	Teinte verdâtre.	Blanc verdâtre sale.	"	Jaune orangé.	Rou
De ricin.....	Blanche.	"	Blanc sale.	"	"	"
De chènevis.....	Brun jaunât. épais.	Vert intense	Vert intense	Vert intense.	Vert sale.	Vert h
De lin.....	Jaune fluide.	Vert.	Vert sale.	Vert.	Jaune.	Jau
De saindoux.....	Blanc rose.	Blanc sale.	Blanc sale.	Brun clair.	"	"
De pied de bœuf.	Blanc sale légèrement jaunâtre.	Teinte jaunâtre.	Blanc sale ayant une teinte brune	Brun.	Jaune pâle.	Jaune
De baleine.....	Rouge foncé	Rouge pâle.	Rouge.	Brun très-foncé.	Jaunâtre.	Id
De dauphin.....	Id.	Id.	Id.	Id.	Rose pâle.	Rouge
De foie de morue.	Id.	Cramoisi.	Cramoisi.	Id.	"	"

GÉRAL.

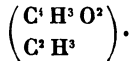
PRIO. 330.	SOUDE CAUSTIQUE. Densité 1,340.	ACIDE PHOSPHORIQUE sirupeux.	MÉLANGE de 1 volume d'a- cide sulfurique et de 1 volume d'acide nitrique. Densité 1,38.	EAU RÉGALE.	SOUDE CAUSTIQUE. Densité 1,340.
re.	Masse fluide blanche.	Vert clair.	Jaune orangé.	"	Masse fluide blanche.
	Masse fibreuse.	Id.	Brun foncé.	"	Masse fibreuse blanc-jaunâtre.
	Id.	"	Orangé pâle.	"	Masse fib. blanche
	Masse fluide.	"	Brun foncé.	"	Masse fibreuse jaunâtre.
3.	Masse fluide ayant une teinte rougeâtre.	"	Jaune pâle.	"	Masse fluide rose vif.
e	Masse fibreuse rouge.	Jaune brunât.	Brun foncé.	Jaune.	Masse fibreuse jaune-orangé.
	Masse fluide d'un rouge foncé avec li- quide aqueux de même couleur.	"	Vert devenant rouge foncé.	Id.	Masse fluide d'un rouge foncé avec lignes aqueuses de même couleur.
	Masse fibr. blanche.	"	Rouge brunât.	"	Masse fibreuse d'un rose pâle.
re.	Masse fibreuse d'un brun clair.	Vert.	Vert devenant noir.	Vert.	Masse fibreuse brunâtre.
ve- an.	Masse fluide jaune.	Vert jaunâtre sale.	Id.	Vert jaunâtre	Masse fluide orangée.
3 le.	Masse fluide.	"	Brun.	"	Masse fluide d'un rose pâle.
air.	Masse fibr. blanche.	"	Rouge foncé.	Jaune pâle.	Masse fibreuse jaune-brunâtre.
3.	Masse fluide.	Rouge foncé.	Id.	Id.	Masse fluide jaune-orangé.
	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
	Id.	Id.	Id.	Jaune.	Id.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur l'Acétone; par M. Städeler (1).

On sait par les travaux de MM. Chancel et Gerhardt que les acétones peuvent être envisagées comme des aldéhydes, dans lesquelles 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par un radical alcoolique. Ainsi l'acétone ordinaire $C^6 H^6 O^2$ dériverait de l'aldéhyde $\left(\begin{array}{c} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{array} \right)$ par la substitution de 1 équivalent de méthyle à 1 équivalent d'hydrogène, et sa constitution serait représentée par la formule



Cette opinion sur la constitution de l'acétone vient d'être confirmée par un travail intéressant de M. Städeler. Voici les résultats généraux de ce travail :

L'acétone possède dans ses propriétés générales des analogies remarquables avec les aldéhydes, et principalement avec l'essence d'amandes amères. Elle est capable de former un acide conjugué homologue avec l'acide lactique et l'acide amygdalique. Sous l'influence de l'ammoniaque, elle se convertit en une base analogue à l'amarine; par l'action simultanée de l'ammoniaque et du sulfure de carbone ou de l'hydrogène sulfuré, elle forme des combinaisons basiques renfermant du soufre.

(1) *Nachrichten von der Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen* 1853 et *Jahresbericht für 1853 von Liebig u. Hermann Kopp. Erstes Heft*, p. 396.

L'acétone est isomérique avec l'aldéhyde propionique. Par l'action de réactifs oxydants, pas trop énergiques, elle peut se transformer en acide propionique. La xylite $C^{18}H^{18}O^6$ forme une modification polymérique de l'acétone.

Lorsqu'on mélange l'acétone avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute du chlorate de potasse à ce mélange, on obtient des produits de substitution qui se déposent sous la forme de gouttes oléagineuses. Moins ils renferment de chlore, plus leur odeur est insupportable. La potasse brunit les moins chlorés en formant des produits résineux; les plus riches en chlore ne sont pas altérés au contact de l'alcali. L'acide sulfurique concentré exerce sur eux une action analogue. Ces acétones chlorées sont plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, de telle sorte qu'une solution saturée à froid se trouble déjà à la chaleur de la main, et laisse déposer, à 50 ou 60 degrés, en grosses gouttes oléagineuses, les produits chlorés qu'elle renferme.

Ces produits chlorés se forment non-seulement aux dépens de l'acétone, mais ils prennent naissance par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse, sur une foule de substances organiques, telles que l'acide quinique, l'acide gallique, l'acide citrique, l'acide salicylique, la fibrine, l'amidon, le sucre, etc.

Sans l'intervention de la lumière solaire, on ne réussit pas à remplacer dans l'acétone plus de 5 équivalents d'hydrogène par du chlore.

L'acétone quintichlorée $C^5HCl^5O^2$ est un liquide incolore, assez mobile, d'une saveur brûlante et aromatique, possédant une odeur analogue à celle du chloral, d'une densité de 1,6 à 1,7, et ne se solidifiant pas à — 20 degrés. A l'air, elle se volatilise lentement, et bout à environ 190 de-

grés. En se combinant à 8 équivalents d'eau, elle forme une substance cristallisable en tables rhomboïdales, fusibles à 16 degrés. Sa solution aqueuse possède une réaction acide.

On sait que M. Plantamour a obtenu un produit chloré $C^6 H^8 O^3$ en faisant réagir le chlore sur l'acide citrique sous l'influence directe des rayons solaires. La formule



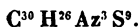
s'accorde bien avec les analyses de ce produit, qui serait ainsi l'acétone sexchlorée. Avec l'eau elle forme un hydrate $C^6 Cl^6 O^2 + 2 HO$.

Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée une dissolution d'ammoniaque dans l'acétone, on obtient un résidu incolore, sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La combinaison ainsi formée ne brunit pas par la potasse, et réduit les sels d'argent comme l'aldéhyde-ammoniaque. Conservée pendant quelque temps, elle se transforme spontanément en une base organique, l'*acétonine*.

Cette substance se forme plus rapidement lorsqu'on chauffe à 100 degrés de l'acétone saturée d'ammoniaque, et renfermée dans un tube de verre scellé à la lampe. L'acétonine est un liquide incolore, alcalin, possédant une odeur particulière, urineuse et une saveur brûlante. Elle se dissout facilement dans l'éther, l'alcool et l'eau. La solution aqueuse devient passagèrement laiteuse par la chaleur. La potasse en sépare l'acétonine en gouttes oléagineuses. L'acétonine renferme $C^{18} H^{18} Az^2$, et est, par conséquent, à l'acétone ce que l'amarine est à l'essence d'amandes amères. Elle est probablement isomérique avec la substance aux dépens de laquelle elle se forme, de même que l'hydrobenzamide est isomérique avec l'amarine. Le sel double de platine que forme l'acétonine, $C^{18} H^{18} Az^2, H Cl, Pt Cl^2$, cristallise en prismes à quatre pans et à face terminale obli-

que. Ces cristaux jaunes-orangés et brillants sont insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant et additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. Le bioxalate d'acétonine, $C^{18}H^{18}Az^2, HO, C^2O^3 + HO, C^2O^3 + 2HO$, cristallise de sa dissolution alcoolique saturée à chaud en prismes fins et incolores, facilement solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther. Ces cristaux perdent 1 équivalent d'eau à 100 degrés, et se décomposent à une température plus élevée.

Un mélange d'acétone, de sulfure de carbone et d'ammoniaque laisse déposer peu à peu des cristaux jaunâtres, dont M. Hlasiwetz a représenté la composition par la formule



Ces cristaux forment le sulfhydrate d'une base organique sulfurée, la *carbothiacétonine*, $C^{30}H^{18}Az^3S^6$.

Cette base se forme par la réaction de 3 équivalents d'acétone sur 2 équivalents de sulfocarbonate d'ammonium, donnant lieu à une élimination de 6 équivalents d'eau. Par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré sur l'acétone, il se forme une base sulfurée $C^{18}H^{19}AzS^4$, la *thiacétonine*, probablement identique avec l'*akéthine* de M. Zeise. — La thiacétonine cristallise en rhomboédres brillants et jaunâtres; elle possède une réaction alcaline, se dissout facilement dans les acides étendus, l'éther, l'esprit-de-bois, l'acétone, et assez difficilement dans l'eau. Elle paraît se former aussi lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de sulfhydrate de carbothiacétonine.

Par une réaction analogue à celle qui transforme l'essence d'amandes amères en acide formobenzoïque ($C^{16}H^8O^6$), l'acétone donne naissance à l'*acide acétonique*



Cet acide cristallise en prismes, possède une saveur et une réaction fortement acides, et se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé, il fond en un liquide incolore, oléagineux, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Fondu avec un excès d'hydrate de potasse, il dégage de l'acétone. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose avec un dégagement de gaz abondant. Avec les bases il forme des sels cristallisables. Le sel de zinc, $ZnO, C^8H^7O^8 + 2HO$, perd son eau un peu au-dessus de 100 degrés, et est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante; il ressemble au lactate de zinc. Le sel de baryte, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, se dépose d'une dissolution très-concentrée en petits prismes blancs, ou en houppes soyeuses. Ces cristaux perdent leur eau de cristallisation dans le vide. On n'a pas pu préparer le sel d'argent de l'acide acétonique. Une solution concentrée du sel ammoniacal, mélangée avec du nitrate d'argent, a laissé déposer peu à peu de l'argent métallique.

Il a été impossible d'obtenir une base analogue à l'alanine en faisant réagir sur l'acétone un mélange d'acide prussique et d'acide chlorhydrique.

L'acide acétonique appartient à la série des acides $C^nH^nO^8$, dont les termes connus aujourd'hui sont :

L'acide glyciq. (homolactique).	$C^4H^4O^6$;
L'acide lactique.	$C^6H^6O^6$;
L'acide acétonique.	$C^8H^8O^6$;
L'acide leucique.	$C^{12}H^{12}O^6$.

Il est probable, ajoute M. Städelcr, que les acétones et les aldéhydes isomériques entre elles, peuvent donner naissance à des acides $C^nH^nO^6$, également isomériques entre eux. C'est à de semblables relations d'isomérisation qu'il faut sans doute rapporter les différences que l'on observe entre les deux modifications de l'acide lactique lui-même.

**Recherches sur l'Acide tannique de la noix de galle ;
par M. Adolphe Strecker (1).**

M. Strecker ayant découvert, en 1851, le fait important du dédoublement de l'acide tannique en acide gallique et en glucose, s'est livré depuis à des recherches étendues sur la véritable constitution de l'acide tannique de la noix de galle. Voici les principaux résultats qui ont été obtenus par ce chimiste distingué :

Lorsqu'on précipite, par l'acide sulfurique étendu, une solution aqueuse d'acide tannique, qu'on introduit le précipité formé dans de l'acide sulfurique étendu et bouillant (1 partie d'acide sulfurique et 5 parties d'eau), qu'on sature la liqueur après plusieurs heures d'ébullition avec du carbonate de plomb, qu'on précipite la liqueur filtrée avec de l'acétate de plomb, et qu'on filtre de nouveau, on obtient un liquide incolore et qui ne renferme plus une trace d'acide gallique. Débarrassé par l'hydrogène sulfuré de l'excès d'oxyde de plomb et évaporé dans le vide, ce liquide laisse un résidu sirupeux, brun, et qui se confond avec le glucose par sa composition et par toutes ses propriétés.

Indépendamment d'une petite quantité d'acide ellagique et d'une trace de matière brune qui se produit pendant l'évaporation du glucose, il ne se forme dans cette réaction que de l'acide gallique et du glucose.

Les alcalis agissent sur l'acide tannique comme les acides ; on peut supposer qu'il se forme d'abord de l'acide gallique et du sucre, qui se transforme ensuite en acide glucique et en acide apoglucique. Dans la décomposition qu'éprouve l'acide tannique sous l'influence de ferments, comme la levûre, on peut aussi admettre qu'il se dédouble en acide gallique et en glucose ; seulement ce dernier corps se transforme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XIV, p. 328.

rapidement en acide carbonique et en alcool. Braconnot avait déjà constaté la production de l'alcool dans la fermentation qu'éprouvent les noix de galle humectées et mises en contact avec de la levûre de bière.

Pour établir la composition et la véritable formule de l'acide tannique, on a commencé par faire de nombreuses analyses de cette substance préparée avec le plus grand soin. Comme elle n'offre pas par ses propriétés physiques les garanties de pureté désirables pour l'analyse, on a soumis un produit que l'on pouvait déjà regarder comme convenablement préparé, à différents essais de purification. En supposant, comme cela est arrivé en effet, que sa composition restât identique au sortir de ces différentes épreuves, on pouvait le regarder comme une substance pure et homogène. Voici la marche qui a été suivie.

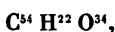
L'acide gallique se dissout dans l'éther, et possède, comme on sait, la propriété d'être séparé par l'eau de cette solution éthérée. Si l'on y ajoute une petite quantité d'eau, il se forme deux couches : une inférieure, sirupeuse et renfermant beaucoup d'acide tannique, d'eau et d'éther ; une supérieure, éthérée, et ne renfermant qu'une petite quantité d'acide tannique. Lorsqu'on ajoute plus d'eau, il apparaît une troisième couche, qui se trouve parfaitement limitée entre les deux précédentes, et qui renferme également de l'éther, du tannin et de l'eau. Une plus grande quantité d'eau fait disparaître la couche inférieure.

Lorsqu'on ajoute à une solution éthérée de tannin assez d'eau pour qu'il se forme trois couches, il est clair que la couche inférieure doit être débarrassée de toutes les substances solubles dans l'éther et dans l'eau, en supposant, bien entendu, qu'il n'existe pas d'autre corps qui se comporte comme le tannin dans ces circonstances. La couche inférieure et sirupeuse a donc été décantée à l'aide d'un entonnoir, mélangée avec une petite quantité d'eau, et chauffée

pendant quelques instants au bain-marie. Cette addition d'eau avait pour objet de chasser l'éther que l'acide gallique sec retient avec une grande opiniâtreté. La solution aqueuse ainsi obtenue ayant été desséchée dans le vide sec, le résidu a été pulvérisé et chauffé de 120 à 130 degrés, jusqu'à ce que son poids restât constant. Voilà le premier produit qui, soumis à l'analyse, a été le point de départ des préparations ultérieures. On en a préparé une solution aqueuse concentrée, qui a été agitée avec de l'éther. Trois couches se sont formées de nouveau. La couche inférieure a été séparée, desséchée avec les précautions indiquées plus haut, et soumise à l'analyse. Voici les résultats qui ont été obtenus dans toutes ces analyses.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Carbone.....	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3
Hydrogène.....	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5
Oxygène.....	43,7	44,0	44,1	44,1	44,2	43,8	44,1	44,2	44,0	44,2

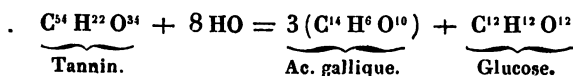
La formule du tannin doit évidemment satisfaire à cette double condition : 1° de s'accorder avec les analyses précédentes; 2° d'exprimer d'une manière simple le dédoublement du tannin en acide gallique et en glucose. En définitive, le nombre des formules entre lesquelles on pourrait choisir est très-restreint, et l'on arrive par élimination, pour ainsi dire, à la formule



qui exige

	$C^{54} H^{22} O^{34}$.	Moy. des analyses.
Carbone.	52,4	52,3
Hydrogène. . . .	3,6	3,7
Oxygène.	44,0	44,0

et qui permet de représenter le dédoublement du tannin en glucose et en acide gallique de la manière suivante :



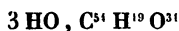
Il était important de déterminer la quantité de glucose que fournissent, en se transformant de cette manière, 100 parties de tannin. Dans une série d'expériences qui ont été faites dans ce but, on a trouvé que la quantité de glucose formée variait de 15 à 22 pour 100. La quantité que l'on devrait obtenir d'après l'équation précédente serait de 29,1 pour 100. Il est impossible d'atteindre, dans les expériences, ce chiffre théorique, parce que, d'une part, il reste toujours une certaine quantité de tannin non décomposé, et que, de l'autre, une partie de glucose se détruit par l'action prolongée de l'acide en formant des produits bruns.

L'acide tannique, $C^{54} H^{22} O^{34}$, est un acide tribasique renfermant 3 molécules d'eau capables d'être remplacées par une base. La composition des tannates neutres est par conséquent représentée par la formule



La capacité de saturation de l'acide tannique a été fixée par deux méthodes : 1° en mettant l'acide tannique en contact avec un excès d'oxyde de plomb, et en déterminant la quantité d'eau que l'oxyde de plomb peut chasser, la substance étant chauffée à 120 ou 130 degrés; 2° par l'analyse d'un certain nombre de tannates.

Après avoir constaté que le tannin convenablement séché dans le vide ne perd qu'une trace d'eau à 120 degrés et même à 150 ou 160 degrés, on a trouvé, dans deux expériences, que l'oxyde de plomb en déplaçait 4,1 à 4,4 pour 100 d'eau, résultat qui s'accorde tout à fait avec celui que l'on déduirait de la formule

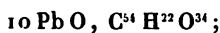


dans laquelle 3 HO correspondent à 4,4 pour 100.

On peut obtenir avec l'acide tannique trois sels de plomb dont la composition paraît à peu près constante.

Pour préparer le tannate de plomb, $3\text{PbO}, \text{C}^{54}, \text{H}^{19} \text{O}^{31}$, on ajoute de l'acétate de plomb à un excès d'acide tannique, et, après avoir lavé le précipité, on le dessèche dans le vide. Il perd, à 120 degrés, 2,8 pour 100 d'eau, et renferme dans cet état 36,2 pour 100 d'oxyde de plomb; la formule précédente exige précisément cette quantité d'oxyde.

On obtient un autre tannate de plomb en ajoutant à une solution bouillante d'un excès d'acétate de plomb une solution étendue d'acide tannique, et en faisant bouillir le précipité pendant quelques minutes. Séché à 120 degrés, ce précipité renferme 65,0 pour 100 d'oxyde de plomb, c'est-à-dire entre 9 et 10 équivalents d'oxyde de plomb; ce n'est pas, par conséquent, une combinaison définie. Dans une autre préparation on a obtenu un sel renfermant à peu de chose près 10 équivalents d'oxyde de plomb. La composition du sel séché dans le vide était représentée par la formule suivante :



le sel séché à 120 degrés renfermait



On obtient un troisième tannate de plomb en précipitant une solution tiède de tannin par un excès d'acétate de plomb, et en lavant le précipité avec de l'eau bouillante. Séché dans le vide, le précipité renferme $6 \text{ Pb O}, \text{C}^{54} \text{ H}^{22} \text{ O}^{34}$. A 120 degrés, il perd 2,2 pour 100 d'eau (une perte de 3 équivalents d'eau correspondrait à 2,1 pour 100), et la composition du sel sec se trouve représentée par la formule



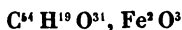
Les deux derniers sels de plomb sont évidemment des sels basiques; dans tous on voit d'ailleurs que la composition

de la matière organique est représentée par la formule



lorsqu'ils ont été convenablement desséchés.

M. Pelouze a trouvé que le tannate de fer renferme 12 pour 100 d'oxyde de fer. Ce résultat s'accorde parfaitement avec la formule



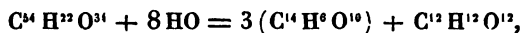
qui exigerait 11,9 d'oxyde de fer. Les analyses du même chimiste permettent de conclure que le tannate d'antimoine renferme pour 1 équivalent de SbO^3 une quantité d'acide tannique renfermant 54 équivalents de carbone.

On admet généralement, d'après les indications de Berzelius, que l'acide tannique forme, avec beaucoup d'acides, de véritables combinaisons. C'est ainsi que Berzelius décrit deux combinaisons de l'acide sulfurique avec le tannin. La composition de ces substances est loin d'être définie, et l'on doit les envisager comme des mélanges d'acides avec le tannin. La propriété que possèdent beaucoup d'acides minéraux de précipiter la solution d'acide tannique tient simplement à l'insolubilité de cette substance dans les acides minéraux étendus.

Le tannin, séparé de sa solution éthérée par une petite quantité d'eau, forme, comme on sait, une couche sirupeuse, qui perd en se boursouflant la plus grande partie de l'éther qu'elle renferme lorsque l'on chauffe au bain-marie. Mais, d'après M. Pelouze, il serait impossible d'en chasser du tannin ainsi desséché les dernières traces d'éther, même en le chauffant à 130 degrés. Le tannin, préparé dans ces conditions et chauffé à 120 degrés, retient en effet une petite quantité d'une substance inflammable et volatile qu'il perd lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Mais la substance volatile qui se dégage ainsi n'est pas de l'éther, mais bien de l'alcool. Ce corps se forme probablement par l'ac-

tion de l'eau sur une petite quantité d'éther tannique, qui prend naissance par l'action directe du tannin sur l'éther. Mais la quantité d'alcool que l'on obtient ainsi est tellement petite, qu'elle n'exerce pas d'influence sensible sur les résultats des analyses d'acide tannique.

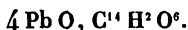
Le dédoublement remarquable du tannin en acide gallique et en glucose autorise à ranger cette substance dans la famille des glucosides (glucosamides de M. Laurent). Ce dédoublement est toujours accompagné, comme on sait, de la fixation d'une certaine quantité d'eau. Pour la plupart des glucosides, 2 équivalents d'eau sont fixés par chaque équivalent de glucose formé, et cela sans que la capacité de saturation de la substance soit changée. Ainsi les glucosides neutres donnent, indépendamment du glucose, des produits neutres, les glucosides acides donnent des acides. D'après le petit nombre de faits qui sont connus aujourd'hui relativement à cette matière, on peut conclure que la capacité de saturation du produit formé indépendamment du glucose, augmente si la quantité d'eau fixée dépasse 2 équivalents par chaque équivalent de glucose formé. L'acide tannique confirme cette manière de voir. D'après l'équation



il y a fixation de 8 équivalents d'eau, et il est certain que les 3 équivalents d'acide gallique possèdent une capacité de saturation plus grande que 1 équivalent d'acide tannique.

La capacité de saturation de l'acide gallique ne paraît pas encore bien fixée. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution étendue d'acide gallique à une dissolution bouillante d'acétate de plomb, de manière qu'une partie seulement de l'oxyde de plomb soit précipitée, on obtient un gallate de plomb jaune renfermant 4 équivalents d'oxyde

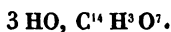
de plomb, et qui a déjà été analysé par MM. Liebig et Büchner. D'après ces analyses, la composition du gallate de plomb a été représentée par la formule



M. Liebig admet, en conséquence, que l'acide gallique renferme 4 équivalents d'eau capables d'être remplacés par une base. D'après de nouvelles et nombreuses analyses, ce sel renferme en moyenne C, 14,39 — H, 0,43 — Pb O, 76,03. Ces résultats, identiques à ceux qu'a obtenus M. Liebig, s'accordent le mieux avec la formule



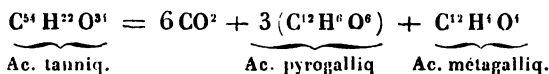
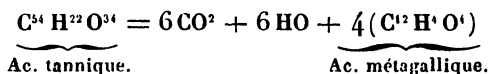
D'après cela, le gallate de plomb en question serait un sel basique, et l'acide gallique serait un acide tribasique de la formule



Si donc dans la transformation du tannin en acide gallique et en glucose il y a fixation de 8 équivalents d'eau, contrairement à ce que l'on observe ordinairement, on peut admettre que l'excès d'eau (de 8 sur 2 équivalents qui sont fixés ordinairement), sont employés à augmenter la capacité de saturation du produit qui se forme. Ainsi la quantité d'acide tannique qui sature 3 équivalents de base donne, en absorbant 6 équivalents d'eau, 3 équivalents d'acide gallique qui en saturent 9. Les 2 autres équivalents d'eau sont absorbés par la formation du glucose.

La nouvelle formule d'acide tannique permet d'expliquer d'une manière très-simple la décomposition que cet acide éprouve sous l'influence de la chaleur. Les produits qui se forment dans cette circonstance ne diffèrent pas de ceux que fournit l'acide gallique lui-même, et sont l'eau, l'acide carbonique, l'acide pyrogallique et l'acide métagallique.

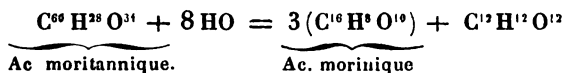
Voici comment ils prennent naissance :



Parmi les nombreux produits que l'on a découverts dans les plantes astringentes, et que l'on considère comme des acides tanniques particuliers, les uns doivent être rapportés sans doute à l'acide gallique, les autres ont probablement une constitution analogue à celle de l'acide tannique. Parmi ces derniers, l'acide tannique du cachou (mimotannique) se dédouble en glucose et en un autre produit lorsqu'on le traite par les acides. Celui de ces acides dont il serait le plus facile de mettre la formule en harmonie avec celle du tannin, c'est l'acide moritannique (acide tannique du bois jaune, découvert par M. R. Wagner). Cet acide possède, en effet, la propriété de cristalliser, et les analyses que l'on en a faites s'accordent passablement avec la formule



D'après cette formule il pourrait se dédoubler de la manière suivante :



La formule



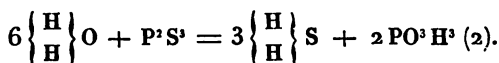
exprime la composition de l'acide morinique qui accompagne l'acide moritannique dans le bois jaune.

Note sur une nouvelle série d'Acides organiques sulfurés;
par **M. A. Kekulé** (1);

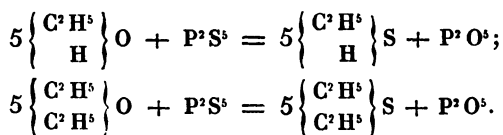
En faisant réagir les sulfures de phosphore sur l'eau et sur les combinaisons appartenant au type eau, on peut obtenir une série de corps sulfurés dans lesquels le soufre remplace l'oxygène du type eau.

On peut se procurer facilement les sulfures de phosphore P^2S^3 et P^2S^5 , en fondant du soufre avec du phosphore amorphe dans une atmosphère de gaz carbonique. Il n'y a jamais d'explosion au moment de la combinaison; mais le dégagement de chaleur est si intense, qu'une partie du produit se sublime, surtout lorsqu'on prépare le tersulfure, plus volatil que l'autre.

Par l'action de l'eau sur les sulfures de phosphore, il se forme de l'hydrogène sulfuré et un acide du phosphore :



Les combinaisons organiques appartenant au type eau éprouvent des transformations analogues sous l'influence des sulfures de phosphore. Le tersulfure et le pentasulfure de phosphore transforment facilement l'alcool en mercaptan, l'éther en sulfure d'éthyle :

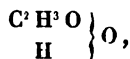


Les acides, les acides anhydres et les éthers composés éprouvent, sous l'influence des mêmes réactifs, des transformations analogues. L'acide acétique étant représenté par

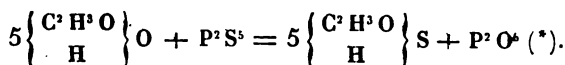
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XIV, p. 309.

(2) L'auteur emploie dans cette Note les petits équivalents de M. Gerhardt.

la formule

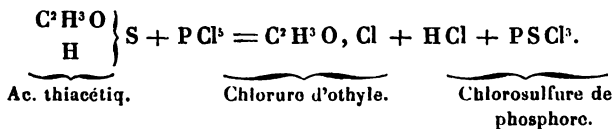


on peut obtenir l'*acide thiacétique* $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ en faisant réagir les sulfures de phosphore sur l'acide acétique monohydraté. La réaction, complètement analogue aux précédentes, est exprimée par l'équation suivante :



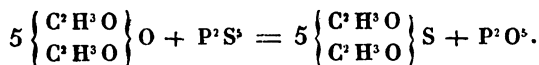
L'acide thiacétique est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 93 degrés. Il possède une odeur particulière, rappelant à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'hydrogène sulfuré. Il dissout le potassium et, à l'aide de la chaleur, le zinc avec dégagement d'hydrogène. Avec le plomb, il donne un sel peu soluble; aussi précipite-t-il l'acétate de plomb. Le précipité, cristallisé du sein de l'eau chaude ou de l'alcool, forme des aiguilles soyeuses, incolores lorsqu'elles ont été récemment préparées, mais qui noircissent rapidement. Il renferme $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \text{S}$.

L'acide thiacétique est décomposé avec explosion par l'acide nitrique concentré. Le pentachlorure de phosphore l'attaque vivement avec formation de chlorure d'othyle (acétyle), de chlorosulfure de phosphore et d'acide chlorhydrique.

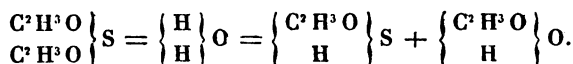


(1) L'auteur fait remarquer que ces formules ne représentent pas exactement les réactions, en ce sens qu'il ne se forme pas d'acide phosphorique anhydre, mais bien de l'acide phosphorique hydraté, ou un acide phosphorique conjugué, ou encore un mélange des deux.

On obtient l'*acide thiacétique anhydre* $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \end{array} \right\} \text{S}$ en faisant réagir à une douce chaleur le pentasulfure de phosphore sur l'acide acétique anhydre. La réaction s'accomplit de la manière suivante :



Lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, l'acide thiacétique anhydre passe sous la forme d'un liquide incolore. Il bout vers 121 degrés. Son odeur est analogue à celle de l'acide thiacétique. Il est plus dense que l'eau, au fond de laquelle il tombe d'abord, mais qui le décompose ensuite en acide thiacétique et en acide acétique.



L'*éther thiacétique* $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{C}^2 \text{H}^3 \end{array} \right\} \text{S}$ se forme dans la réaction très-énergique du pentasulfure de phosphore sur l'éther acétique. Il est plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; son odeur rappelle celle de l'éther acétique et en même temps celle de l'hydrogène sulfuré. Il bout à environ 80 degrés.

Sur le Pyrotartrate d'ammoniaque et la Bipyrotartramide;
par **M. Arppe** (v).

Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'acide pyrotartrique par l'ammoniaque, on obtient un sel acide $\text{Az H}^4 \text{O}$, $\text{C}^5 \text{H}^3 \text{O}^3 + \text{HO}$, $\text{C}^5 \text{H}^3 \text{O}^3$. Le sel neutre se forme difficilement; on peut cependant l'obtenir en saturant une solution alcoolique d'acide pyrotartrique par l'ammoniaque gazeuse. Il se dépose d'abord un sel acide qui finit par se redissoudre, et si l'on continue de diriger de l'ammoniaque dans la li-

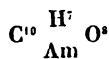
queur, il se dépose bientôt une poudre blanche cristalline, dont la quantité augmente peu à peu. Cette poudre est le pyrotartrate ammoniacal neutre $\text{Az H}^4 \text{O}$, $\text{C}^5 \text{H}^3 \text{O}^3$ (1), sel très-soluble dans l'eau, et qui perd, à 100 degrés de l'ammoniaque, la moitié de l'ammoniaque qu'il renferme.

Lorsqu'on chauffe le pyrotartrate acide d'ammoniaque, il fond d'abord, et se décompose rapidement entre 260 et 295 degrés, et on obtient, parmi les produits de la distillation, une substance cristalline formée par l'élimination de 4 équivalents d'eau de sel monoammonique. Cette matière est la *bipyrotartramide*. Convenablement purifiée, elle est solide, cristallisable, incolore, fusible à 66 degrés. Elle bout vers 280 degrés, en se décomposant partiellement. Très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, elle cristallise de ses dissolutions en aiguilles fines. Sa solution aqueuse rougit le tournesol, mais ne décompose pas les carbonates. Soumise à l'ébullition avec un grand excès de potasse caustique, elle dégage des vapeurs ammoniacales. Elle dissout l'oxyde de plomb en formant une liqueur fortement alcaline, qui se dessèche par l'évaporation en une masse gommeuse renfermant 2 équivalents d'amide, 5 équivalents d'oxyde de plomb, et 5 équivalents d'eau.

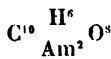
La composition de la bipyrotartramide est exprimée par la formule



(1) L'acide pyrotartrique étant un acide bibasique, il est évident que cette formule doit être doublée. Si l'on représente par Am une molécule d'ammonium $\text{H}^4 \text{Az}$, la composition des sels étudiés par M. Arppe doit être exprimée par les formules suivantes :



Pyrotartrate ammoniacale (acide).



Pyrotartrate biammoniacale.

La bipyrotartramide est une imide comme le composé improprement appelé *bisuccinamide*. (A. W.)

Sur la Quercitrine; par M. L. Bigaud (1).

Le quercitron (écorce pulvérisée du *Quercus tinctoria*) renferme, comme on sait, une matière colorante jaune, la quercitrine, que M. Chevreul y a signalée le premier, et qui paraît y exister à l'état de combinaison avec un acide tannique particulier. On peut extraire cette matière colorante en épuisant l'écorce par de l'alcool à 85 pour 100, et en traitant la solution alcoolique par une solution de gélatine, qui précipite une matière brune et l'acide tannique. La solution filtrée étant soumise à la distillation, on ajoute de l'eau à mesure que l'alcool passe; on évapore le liquide aqueux dans une capsule au bain-marie, en ajoutant continuellement de l'eau : la quercitrine, peu soluble dans l'eau bouillante, se dépose peu à peu sous forme de petits mamelons. On la purifie en la dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool, et en ajoutant de l'eau. Elle se dépose ainsi des liqueurs aqueuses sous la forme de petits cristaux microscopiques, solubles dans 5 à 6 parties d'alcool, et dans 425 parties d'eau bouillante.

Sa composition est exprimée par les formules

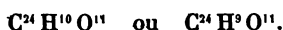


L'une ou l'autre de ces formules peut se déduire des analyses de la quercitrine, dont on a pu fixer l'équivalent d'une manière indirecte en s'appuyant sur la réaction suivante :

Lorsqu'on traite une solution aqueuse et bouillante de quercitrine par de l'acide sulfurique faible, il se sépare, au bout de très-peu de temps, des flocons d'un jaune vif qui constituent un nouveau corps, la *quercétine*. La liqueur filtrée renferme une matière sucrée cristallisable.

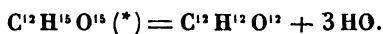
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome XIV, page 283.

La quercétine forme, à l'état de pureté, une poudre d'un jaune citron, tirant un peu sur le vert. Examinée au microscope, cette poudre paraît formée par de petites aiguilles. Peu soluble dans l'eau chaude, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans les liqueurs alcalines. Sa solution ammoniacale se colore peu à peu en brun à l'air. De même que la quercitrine, la quercétine donne avec le sesquichlorure de fer une coloration verte. Sa composition peut être exprimée par les formules



La matière sucrée qui se forme en même temps que la quercétine reste en dissolution dans l'eau acide. On peut l'obtenir après avoir enlevé l'acide sulfurique en évaporant la liqueur filtrée au bain-marie, en décolorant par le charbon animal, et exposant le sirop pendant plusieurs jours dans le vide sec. Le sucre ainsi obtenu est cristallin, jaune clair; sa saveur est plus douce que celle du glucose. Il réduit instantanément les solutions cuivriques chaudes et alcalines. Une solution de ce sucre a été examinée au saccharimètre par M. Zamminer, qui a constaté qu'elle *n'exerçait aucun pouvoir rotatoire*.

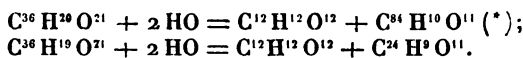
Les analyses qui ont été faites avec cette matière sucrée conduisent à la formule



100 parties de quercitrine fournissent en moyenne 44,35 parties de $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{O}^{13}$. D'après cela, et en supposant que 1 équivalent de quercitrine donne naissance en se dédoublant à 1 équivalent de quercétine et à 1 équivalent de matière sucrée (glucose²), on peut exprimer ce dédoublement

(*) Il eût été important d'examiner si ce sucre est capable de fermenter.

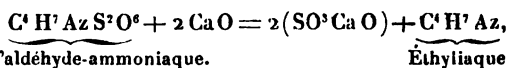
par l'une ou l'autre des équations suivantes :



Le corps $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$ absorbe en outre 3 équivalents d'eau.

Sur un nouveau mode de formation de l'Éthyliaque;
par M. Gössmann (**).

On sait que M. Redtenbacher a découvert une combinaison cristalline d'acide sulfureux et d'aldéhyde-ammoniaque $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^3$, Az H^3 , 2SO^2 (combinaison isomérique avec la taurine ($\text{C}^4 \text{H}^7 \text{Az S}^3 \text{O}^6$)). Le sulfite d'aldéhyde-ammoniaque dégage de l'éthyliaque lorsqu'on le chauffe avec la chaux. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



et pourra être utilisée pour la préparation de l'éthyliaque. Étendue aux combinaisons des aldéhydes avec le sulfite d'ammoniaque, découvertes par M. Bertagnini, elle pourra servir à obtenir de nouveaux alcaloïdes.

(*) L'auteur a trouvé en moyenne dans la quercitrine

C..... 53,39 H..... 5,05,

et dans la quercétine

C..... 59,23 H..... 4,13.

Ces analyses s'accordent parfaitement avec les formules



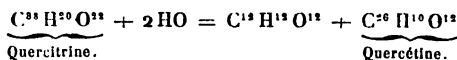
qui exigent, la première

C..... 53,4 H..... 4,7,

et la seconde

C..... 59,5 H..... 3,8.

On peut donc exprimer le dédoublement de la quercitrine en quercétine et en sucre à l'aide de l'équation suivante :



D'après cette formule, 100 parties devraient fournir 42,4 pour 100 de $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$. (A. W.)

(**) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 122.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la conductibilité électrique développée par la chaleur dans les corps mauvais conducteurs ; par M. Beetz (1).

Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin, le 13 juin 1854.

On sait que tous les métaux, y compris le mercure, deviennent moins bons conducteurs de l'électricité à mesure que leur température s'élève, et qu'au contraire les liquides électrolysables, qui ne transmettent les courants électriques qu'à la condition d'être décomposés, deviennent meilleurs conducteurs dans les mêmes circonstances. M. Faraday a même montré qu'un grand nombre de corps composés, qui sont dépourvus de toute conductibilité à l'état solide, deviennent conducteurs lorsqu'ils sont fondus. Ces lois simples paraissent devoir être générales; cependant elles ont été à maintes reprises révoquées en doute par divers physiciens, à l'occasion d'expériences qui semblaient les contredire. M. Beetz s'est proposé de soumettre à une critique exacte toutes ces expériences, et le résultat de ses recherches a été entièrement favorable à l'opinion qui maintenait l'absolue généralité des lois précédentes.

Parmi les corps qui feraient exception à ces lois, on a cité l'iode qui, comme on sait, ne transmet pas les courants électriques à la température ordinaire, mais qui, d'après M. Inglis et M. Palmieri, deviendrait apte à les propager, lorsqu'il serait fondu. M. Beetz a reconnu en effet que

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCII, page 452.

l'iode fondu laisse passer le courant d'une pile hydro-électrique, mais il a reconnu en même temps que cette transmission est accompagnée d'une décomposition électrochimique, qui se manifeste par la polarisation des électrodes plongées dans l'iode. Ce n'est donc pas réellement l'iode fondu qui transmet le courant, c'est quelque composé électrolysable, mélangé à l'iode en trop petite quantité pour qu'il soit possible d'en déterminer la nature avec certitude.

M. Faraday a cité lui-même trois corps composés comme faisant exception aux lois générales : le sulfure d'argent, le bi-iodure de mercure et le fluorure de plomb. M. Hittorff a donné l'explication des anomalies apparentes que présente le sulfure d'argent (1). M. Beetz s'est occupé des deux autres corps. Il a pris du bi-iodure de mercure, purifié par une double sublimation, il en a rempli un tube de verre où plongeaient deux fils de platine, et, après avoir fermé les deux bouts du tube à la lampe, de manière à ne laisser sortir que les extrémités des fils, il a introduit le système dans un circuit composé de six éléments voltaïques, d'un galvanomètre et d'un appareil voltamétrique contenant une dissolution d'un sel d'argent. Il a chauffé le bi-iodure au bain de sable, et dès la température de 110 degrés, fort inférieure au point de fusion, la déviation du galvanomètre a indiqué le passage du courant; la polarisation des fils de platine a d'ailleurs démontré que le passage du courant était accompagné d'une décomposition électrochimique. L'iodure ayant été réduit en fusion, l'intensité du courant a augmenté et est demeurée sensiblement constante pendant quatorze heures; lorsqu'on a mis fin à l'expérience, on a trouvé 162 milligrammes d'argent réduit dans le voltamètre, une grande quantité d'iode libre autour du fil positif qui plongeait dans l'iodure, mais aucune trace de mer-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXIV, page 124.

cure autour du pôle négatif. La présence de l'iode libre et la polarisation des fils de platine indiquent évidemment qu'une action chimique a accompagné le passage du courant; l'absence du mercure libre s'explique par la conversion du bi-iodure en proto-iodure.

M. Beetz a ensuite préparé du fluorure de plomb très-pur par l'action du fluorure de potassium sur l'acétate de plomb, et, en le soumettant à l'action de la chaleur, il a vu qu'il devenait conducteur de l'électricité au-dessous de la température rouge, et qu'à l'état liquide son pouvoir conducteur était très-supérieur à celui de l'iodure de mercure. La polarisation des électrodes a accusé une action électrochimique; d'ailleurs, pendant l'expérience, il s'est constamment dégagé autour du fil positif un gaz incolore (sans doute du fluor), et au bout d'une heure on a recueilli au pôle négatif environ 20 milligrammes de plomb, qui s'étaient alliés au platine.

Enfin, M. Beetz s'est occupé de deux composés siliceux, le verre soluble de Fuchs et le verre ordinaire. Ses expériences s'accordent entièrement avec les expériences de M. Buff, qui ont été analysées dans un précédent cahier de ces *Annales*. Les deux substances se sont montrées conductrices bien au-dessous de leur température de fusion, et leur décomposition électrochimique a été manifestée soit par la polarisation des électrodes, soit par la réaction légèrement alcaline qui s'est développée autour du pôle négatif.

Mémoire sur les Rapports de la couleur intérieure et de la couleur superficielle des corps; par M. Haidinger (1).

Dans ces dernières années, M. Haidinger et M. Brewster ont observé, chacun de leur côté, dans certains corps, une coloration superficielle très-remarquable, entièrement dis-

(1) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. VIII, page 97.

tincte de la coloration intérieure. Les observations de ces deux physiciens se trouvent dispersées dans un grand nombre de Notes et de Mémoires qu'il serait peu utile d'analyser complètement. Nous croyons donner aux lecteurs de ces *Annales* une idée suffisante des phénomènes en insérant ici l'extrait d'un Mémoire lu par M. Haidinger, en 1852, à l'Académie impériale des Sciences de Vienne, qui expose l'ensemble des recherches faites jusqu'à cette époque.

Le phénomène dont il s'agit consiste dans une coloration d'aspect métallique, que présentent diverses substances lorsqu'on les considère par réflexion, et qui est très-différente de leur coloration intérieure. La lumière qui produit cette coloration est généralement polarisée dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence; si l'on reçoit en effet le faisceau réfléchi sur une *loupe dichroscopique* (1) dont la section principale est parallèle au plan d'incidence, la coloration métallique ne se voit que dans l'image extraordinaire : l'image ordinaire offre une teinte toute différente et dont l'aspect n'a rien de métallique.

Un certain nombre de ces substances fournissent des cristaux nettement observables : les phénomènes dépendent alors de la direction des faces cristallines. Pour observer les effets indépendants de la cristallisation, M. Haidinger réduit la substance en poudre et l'étend avec un couteau sur une plaque de verre, de manière à recouvrir la plaque d'une sorte d'enduit de la substance à étudier; on peut alors très-facilement observer par réflexion la couleur superficielle et par transmission la couleur intérieure.

Les substances dont il s'agit sont assez nombreuses. M. Haidinger les répartit en cinq groupes, suivant que leur

(1) La loupe dichroscopique de M. Haidinger se compose, comme on sait, d'un parallépipède de spath monté dans un tube qui porte à une extrémité une loupe ordinaire, à l'autre extrémité un diaphragme percé d'une petite ouverture.

couleur intérieure est rouge, jaune, verte, bleue ou violette.

Substances rouges.

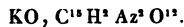
1. *Murexoine* (1). — Couleur intérieure rouge-carmin; couleur superficielle jaune de laiton sous l'incidence normale. Sous des incidences obliques, la lumière polarisée dans le plan d'incidence est jaunâtre ou blanche; la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence est d'abord jaune doré, puis devient verte, bleue et enfin violette, à mesure que l'incidence augmente, ces diverses couleurs ayant toujours une apparence métallique très-prononcée.

2. *Chrysammate de potasse* (2). — Si l'on écrase quelques cristaux de cette substance sur une lame de verre, ils s'étendent comme un amalgame, et présentent des phénomènes de coloration qui dépendent de la position du plan de polarisation de la lumière incidente. Si ce plan est parallèle à la ligne suivant laquelle se sont étendus les cristaux, la lumière transmise est rouge de sang, et la lumière réfléchie passe graduellement du gris d'acier au violet à mesure que l'incidence augmente; si le plan de polarisation est perpendiculaire à la direction précédente, la lumière transmise est rouge-carmin, et la lumière réfléchie, à mesure que l'incidence augmente, passe du jaune doré au vert, au bleu et enfin au gris sans teinte déterminée. Ces dernières couleurs ont toutes l'aspect métallique.

3. *Sulfomolybdate de sulfure de potassium*. — Couleur intérieure rouge-écarlate; couleur superficielle jaune-ver-

(1) Substance découverte par M. Rochleder dans son travail sur la caféine, et représentée par $C^{10}H^{22}Az^{10}O^{12}$.

(2) Découvert par M. Schunck et représenté par la formule



Les propriétés optiques de ce sel ont été découvertes par M. Brewster en 1846.

dâtre métallique, quel que soit le plan de polarisation de la lumière incidente.

4. *Cyanure double de platine et de magnésium* (Cy¹¹ Pt⁵ Mg⁶). — Étendu sur une plaque de verre, ce corps paraît rouge par transmission, bleu d'azur par réflexion. Si l'on examine les cristaux qui appartiennent au système du prisme à base carrée, la base paraît rouge-carmin par transmission et bleu d'azur par réflexion. Si l'on prend pour face d'incidence une face latérale du prisme, la lumière ordinaire transmise est rouge-carmin, la lumière extraordinaire rouge de sang; la lumière réfléchie polarisée parallèlement à l'axe est bleu d'azur, la lumière réfléchie polarisée perpendiculairement à l'axe est verte, d'aspect métallique, jaunâtre sous de grandes incidences.

Substances orangées ou jaunes.

5. *Cyanure double de platine et de lithium.* — Les cristaux sont d'une couleur aurore par transmission; ils réfléchissent la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte azur métallique. Étendu sur verre, ce corps est aurore par transmission et verdâtre par réflexion sous l'incidence normale; sous l'incidence oblique, il réfléchit une teinte azur d'aspect métallique, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

6. *Acide chromique.* — Couleur intérieure rouge-carmin; couleur superficielle azur dans la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe.

7. *Cyanure double de platine et de magnésium* (Cy⁷ Mg Pt). — Couleur intérieure aurore; couleur superficielle, dans la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, bleu d'azur.

8. *Iode.* — Couleur intérieure orangée; couleur superficielle violette, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

9. *Croconate de cuivre.* — Couleur intérieure brun-

orangé; couleur superficielle bleu d'azur, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

10. *Codéine iodurée*. — Couleur intérieure brun-orangé d'une teinte très-foncée; couleur superficielle bleue ou violette, polarisée dans une direction déterminée.

11. *Iodure de plomb*. — Couleur intérieure jaune-citron; couleur superficielle bleue, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence; sous de grandes incidences cette couleur passe au violet et même au rose.

12. *Aloétinate de potasse*. — Les cristaux transmettent la lumière polarisée parallèlement à l'axe avec une teinte jaune-rougeâtre, la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte jaune-citron; ils réfléchissent la lumière polarisée parallèlement à l'axe avec une teinte bleuâtre.

13. *Acide chrysolépique*. — Couleur intérieure jaune-citron brillant; couleur superficielle bleue: dans la loupe dichroscopique, l'image ordinaire paraît d'un blanc bleuâtre, l'image extraordinaire d'un beau bleu d'azur lorsque le plan d'incidence est parallèle à la section principale de l'analyseur.

14. *Cyanure double de platine et de barium*. — Les cristaux transmettent un jaune pur si la lumière incidente est polarisée parallèlement à l'axe, un jaune mélangé de rouge et de vert si la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe; ils réfléchissent la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte bleue ou même violette sous de grandes incidences.

15. *Cyanure double de platine et de potassium*. — Les cristaux transmettent une lumière jaune dont la teinte varie peu avec la position du plan de polarisation; ils réfléchissent une teinte bleue polarisée, perpendiculairement à l'axe.

16. *Chlorure de palladium*. — Couleur interne brune;

couleur superficielle bleue, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

17. *Chrysoléate de potasse*. — Cette substance pulvérisée transmet une lumière d'un brun pâle, et réfléchit une lumière beau bleu d'azur, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Les cristaux transmettent un brun sombre et réfléchissent un bleu sombre polarisé parallèlement à l'axe principal.

Substances vertes.

18. *Cyanure double de platine et d'ammonium*. — Les cristaux transmettent la lumière polarisée parallèlement à l'axe avec une teinte jaune-citron, et la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte vert-olive; ils réfléchissent la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte bleu-violet qui passe au rose sous de grandes incidences.

19. *Oxyde de zinc*. — Couleur interne vert-olive; couleur superficielle polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, bleue sous de faibles incidences, jaune sous de grandes incidences.

Substances bleues.

20. *Bleu de Prusse*. — Couleur interne bleue; couleur superficielle rouge non polarisée.

21. *Indigo*. — Couleur interne bleue; couleur superficielle rouge de cuivre non polarisée.

22. *Acide platino-cyanhydrique* ($\text{Pt Cy}^2\text{H}$). — Couleur interne d'un noir bleuâtre; couleur superficielle rouge de cuivre, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

23. *Oxalate de protoxyde de platine*. — Couleur interne d'un bleu sombre; couleur superficielle rouge de cuivre. Les cristaux transmettent avec une coloration brun-jau-

nâtre la lumière polarisée parallèlement à l'axe, et avec une coloration indigo la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe; ils réfléchissent la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte d'un rouge de cuivre très-éclatant.

24. *Cyanure de platine et de potassium* ($\text{KCy}^2 + \text{Pt Cy}^2$) + ($\text{KCy}^2 + \text{Pt Cy}^2$). — Couleur interne noir bleuâtre; couleur superficielle rouge de cuivre. Les cristaux laissent passer la lumière polarisée parallèlement à l'axe avec une teinte olivâtre, et sont presque entièrement opaques pour la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe; les bases des prismes réfléchissent une teinte dorée polarisée perpendiculairement au plan d'incidence; les faces latérales réfléchissent une teinte dorée polarisée parallèlement à l'axe, et une teinte rouge de cuivre polarisée perpendiculairement à l'axe.

25. *Platino-cyanhydrate d'ammoniaque*. — Les cristaux transmettent avec une teinte jaune-paille la lumière polarisée parallèlement à l'axe, et avec une teinte d'un bleu noirâtre très-foncé la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe; ils réfléchissent avec une teinte rouge de cuivre la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe.

26. *Bitungstate de soude*. — Couleur interne indigo foncé; couleur superficielle rouge de cuivre sous l'incidence normale, jaune d'or sous une incidence oblique, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Substances violettes.

27. *Hydroquinon vert*. — Couleur interne violet foncé; couleur superficielle brun-jaune sans polarisation déterminée. La couleur verte de la poudre résulte du mélange de la couleur superficielle jaune avec la couleur interne.

28. *Hypermanganate de potasse*. — Couleur interne d'un violet sombre; couleur superficielle jaune-bronzé dans la lumière polarisée parallèlement au plan d'inci-

deuce, verte ou même bleue dans la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

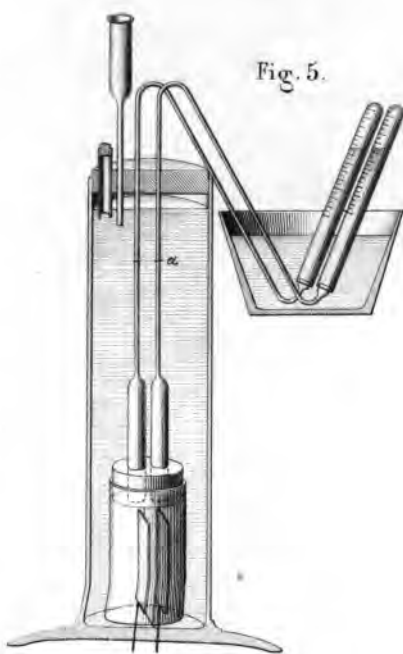
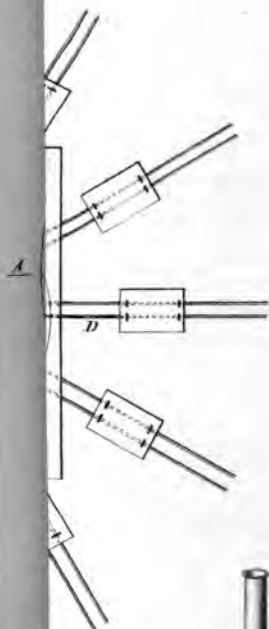
29. *Chlorure double d'iridium et de potassium* (KCl , $IrCl_3$). — Couleur interne d'un violet foncé; couleur superficielle passant du jaune de bronze au bleu et polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

30. *Murexide*. — Couleur interne d'un violet sombre; couleur superficielle vert-pistache sans polarisation déterminée sous l'incidence normale, bleue et polarisée perpendiculairement à l'axe sous de grandes incidences. Les cristaux transmettent avec une teinte violette la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe et sont complètement opaques pour la lumière polarisée parallèlement à l'axe; réduits en poudre très-fine, ils paraissent d'un rouge brun par transmission. Les faces longues des cristaux réfléchissent la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe avec une teinte jaune de bronze, et la lumière polarisée parallèlement à l'axe avec une teinte bleue. Les faces étroites ont une action exactement inverse.

Il est à remarquer que dans la plupart des cas, la couleur superficielle est à peu près complémentaire de la couleur interne.

Le sulfate de quinine ioduré découvert par M. Herapath, dont le dichroïsme si remarquable a déjà été mentionné dans ces *Annales*, présente aussi le phénomène de la coloration superficielle; cette coloration est verte ou bleue, suivant l'incidence.

Billet



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

MÉMOIRE

Sur la décomposition des sels de cuivre par la pile et la loi des équivalents électrochimiques ;

PAR M. L. SORET.

On n'a pas fait jusqu'ici un nombre d'expériences assez considérable pour mettre à l'abri de toute contestation la loi de Faraday sur les équivalents électrochimiques que l'on peut énoncer ainsi : *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs électrolytes, les poids des éléments qu'il sépare dans tous ces électrolytes sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.* Plusieurs physiciens pensent que cette loi est d'une exactitude seulement approximative. En particulier, on a discuté dernièrement la question d'une conductibilité physique chez les liquides, et l'opinion de MM. Foucault, Despretz, Faraday, etc., est favorable à l'existence de cette propriété des liquides de laisser passer une faible proportion d'électricité inefficace.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie quelques recherches relatives à la décomposition des sels de cuivre, qui confirment la loi des équivalents électrochimiques. Les résultats ne démontrent point sans doute que le courant traversant un électrolyte soit totalement employé à la décomposition ; mais ils font voir, tout au moins, la petitesse des différences de conductibilité physique que présentent les liquides sur lesquels j'ai opéré. Je suis arrivé à des conclusions analogues à celles de M. Despretz sur la décomposition de l'eau (1), et à celles de M. Buff, qui a plus par-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, page 897.

ticulièrement étudié l'action électrolytique sur l'azotate d'argent (1).

Préparation des sels de cuivre. — Lorsqu'on soumet à l'action d'un courant électrique une dissolution contenant un sel de cuivre mélangé avec des composés solubles de tous les métaux des trois premières sections, le cuivre seul se dépose sur l'électrode négatif tant que la liqueur contient une quantité un peu considérable de ce dernier métal. Trompé par ce fait, j'avais cru d'abord que la présence d'une certaine proportion de sulfate de fer, contenue en général dans le sulfate de cuivre, même lorsqu'il a été purifié par cristallisation, n'influerait pas sur le poids du cuivre séparé par l'électrolyse. Un grand nombre d'expériences que j'avais faites en débutant ne m'ont pas donné des résultats nets et concordants, en raison de cette impureté qui a une influence marquée, comme on le verra plus loin. J'ai reconnu la nécessité d'employer des sels parfaitement purs, et j'ai adopté un mode de préparation un peu long, peut-être, mais qui m'a donné des résultats satisfaisants.

Du sulfate de cuivre, purifié déjà par une première cristallisation, est dissous dans l'eau distillée et placé dans une capsule de platine. Il est soumis à l'action d'une pile voltaïque, de manière à ce qu'il se forme un dépôt de cuivre sur la capsule. Le courant est interrompu avant que la liqueur soit décolorée; on remplace la dissolution appauvrie par de nouveau sulfate de cuivre, et l'on prolonge l'opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité de cuivre suffisante. Le dépôt est lavé à l'eau distillée, et redissous dans l'acide azotique pur. L'azotate de cuivre ainsi formé est évaporé et décomposé par la chaleur. L'oxyde de cuivre

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXV, 1^{er} cahier. — *Bibliothèque universelle de Genève.* — *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, tome XXII, page 344, avril 1853.

est repris par l'acide sulfurique ou par un autre acide. Enfin, de nouvelles cristallisations débarrassent le sel de l'excès d'acide.

Il est facile de voir que l'on élimine ainsi de la dissolution la plupart des métaux étrangers. La décomposition électrochimique, en effet, sépare le cuivre des métaux des trois premières sections ; l'action de l'acide azotique enlèverait, s'il y avait lieu, l'étain, le titane, etc. ; le plomb ne peut se trouver dans la dissolution, à cause de l'insolubilité de son sulfate. Il ne pourrait tout au plus se trouver dans la liqueur, en outre du cuivre, que de l'argent, du mercure ou du bismuth, dont il serait facile de constater la présence.

Manière d'opérer. — L'appareil dont je me suis servi est d'une grande simplicité : un support en bois soutient deux tubes en verre, fermés à une extrémité, dont les dimensions approximatives sont 1^c,5 de diamètre et 18 centimètres de longueur. C'est dans ces tubes que sont contenues les dissolutions que l'on veut décomposer. Les électrodes se composent de fils de platine de 1 millimètre à 1^{mm},5 de diamètre ; ils sont suspendus à de petits crochets qui terminent les fils de cuivre, par lesquels on établit les communications. Ces fils de cuivre sont isolés, et soutenus par de petits tubes en verre fixés au support. Le courant était produit par des éléments de Bunsen, dont le nombre a varié de 2 à 5 : on laissait en général la pile pendant longtemps sans la démonter et sans en renouveler les liquides, en sorte que le courant n'était pas d'une grande énergie.

Après avoir placé dans les tubes les deux dissolutions qu'il s'agit de comparer, on établit le courant, et le cuivre se dépose sur les fils de platine qui servent de pôles négatifs. Quand on estime que l'action a été suffisamment prolongée, on enlève les électrodes recouverts de cuivre, on les plonge pendant quelques instants dans l'eau distillée pour

les laver; puis on les sèche rapidement avec du papier joseph, et on les pèse. On dissout ensuite le dépôt de cuivre dans l'acide azotique, et on pèse de nouveau les fils de platine. La différence des deux pesées donne pour chaque électrode le poids de cuivre qui s'y est déposé.

Pour arriver à de bons résultats, il est essentiel que le dépôt de cuivre soit uni et parfaitement compacte; sans cette condition, quelquefois difficile à réaliser, on risquerait de détacher quelque parcelle en essuyant le dépôt avec du papier joseph, la dessiccation ne pourrait être ni rapide ni parfaite, et le cuivre s'oxyderait sous l'influence de l'air et de l'humidité. Cette oxydation se produit inévitablement si la dessiccation s'effectue spontanément au contact de l'air par évaporation. Au contraire, lorsqu'il a été essuyé rapidement avec du papier à filtrer, le cuivre conserve son apparence mate et rosée pendant tout le temps nécessaire à la pesée et même beaucoup plus longtemps. Ainsi dans trois expériences, où j'ai laissé dans la cage à la balance pendant douze à quatorze heures un fil de platine recouvert de cuivre, je n'ai pas trouvé d'augmentation de poids, comme l'indiquent les chiffres suivants, qui expriment les tares qu'il fallait ajouter au fil pour établir l'équilibre.

	PREMIÈRE pesée.	SECONDE PESÉE faite douze ou quatorze heures plus tard.	DIFFÉRENCES.
1	gr 0,6247	gr 0,6251	— gr 0,0004
2	0,6563	0,6564	— 0,0001
3	0,4445	0,4446	— 0,0001

M. Buff, dans les expériences où il a comparé les quantités d'argent et de cuivre séparées de leurs dissolutions par le courant voltaïque, desséchait sous le récipient de la machine pneumatique l'électrode où le cuivre s'était déposé :

il réduisait dans une flamme d'hydrogène l'oxyde qui s'était formé pendant cette dessiccation; mais, comme il l'a remarqué, le cuivre réduit s'oxydait de nouveau avec rapidité. On sait, en effet, que les métaux à l'état de grande division où ils se trouvent lorsqu'ils ont été réduits de leurs oxydes, absorbent plus facilement l'oxygène que lorsqu'ils sont compactes.

J'ai choisi, en général, comme terme de comparaison, une dissolution de sulfate de cuivre saturée à la température ordinaire.

On voit que dans la méthode adoptée la dissolution, neutre en général lorsqu'on commence l'opération, ne tarde pas à devenir acide; on pourrait craindre qu'il n'en résultât une redissolution partielle du cuivre déposé sous la double action de l'acide et de l'oxygène qui se dégage dans la liqueur. C'est en effet ce qui arrive lorsqu'on emploie des azotates, si l'on prolonge un peu la décomposition; mais cela n'a pas lieu avec le sulfate. La constance des résultats que j'ai obtenus suffirait pour le montrer; cependant, comme il était important de bien étudier le sel choisi comme terme de comparaison, je m'en suis assuré directement. Dans ce but, j'ai placé dans l'un des tubes une dissolution de sulfate de cuivre, privée de tout excès d'acide par plusieurs cristallisations successives; j'y ai plongé un fil de platine, comme électrode négatif, et un fil de platine préalablement recouvert de cuivre comme électrode positif. Dans l'autre tube, j'ai placé une dissolution de sulfate de cuivre assez fortement acidifiée pour produire une vive effervescence quand on en versait quelques gouttes sur du marbre; j'y ai placé deux fils de platine comme pôles, et j'ai fait passer un courant voltaïque dans les deux tubes. Les deux premières expériences dont les résultats sont indiqués ci-dessous ont été conduites de cette manière; la troisième n'a différé des deux premières qu'en ce que j'ai employé un électrode positif en cuivre dans la dissolution acide, et

que, par conséquent, il ne s'y dégagait pas d'oxygène.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	Neutre.	Acide.	
1	gr 0,1663	gr 0,1664	+ 0,0001
2	0,1353	0,1355	+ 0,0002
3	0,3360	0,3362	+ 0,0002

M. Buff n'était pas arrivé à ce dernier résultat : « Dans » une expérience, dit-il (1), où le liquide contenait de » l'acide libre, on a obtenu moins de cuivre que n'en » exige la théorie. Cette circonstance était due évidem- » ment à l'action simultanée exercée sur la lame de cuivre » par l'oxygène de l'atmosphère et par l'acide libre ; en » effet, lorsque dans l'expérience suivante on a fait passer » de l'hydrogène au travers de l'auge de décomposition, on » a vu augmenter la proportion de cuivre. » Je ne sais si l'on doit attribuer cette divergence à ce que l'habile physicien allemand employait comme électrode une lame, et non pas un fil, et que le cuivre, par conséquent, présentait une plus grande surface à l'oxydation.

Dans quelques cas, cependant, j'ai employé des électrodes positifs en cuivre, afin de maintenir la même quantité de ce métal en dissolution. Mais je n'ai pas trouvé ce mode d'expérimentation à l'abri de tout inconvénient. Si l'on emploie, dans ce but, un fil de cuivre ordinaire, il en tombe des lamelles d'oxyde, et l'on peut craindre que son impureté n'introduise quelque autre métal dans l'électrolyte. Si l'on se sert de fils de platine recouverts de cuivre

(1) Mémoire cité. *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, tome XXII, page 360.

électrochimiquement, il s'en détache des parcelles métalliques tellement ténues, qu'elles restent quelque temps en suspension dans la liqueur, et quelques-unes d'entre elles pourraient parfois venir s'attacher à l'électrode négatif. Enfin, avec des dissolutions étendues, c'est-à-dire avec celles où l'emploi du cuivre, comme pôle positif, aurait le plus d'utilité, j'ai remarqué quelquefois que la liqueur se décolorait dans ses couches supérieures, sans doute parce que le sel de cuivre, qui se reforme à la surface de l'électrode, présente une plus grande densité et gagne le fond du tube. Il en résulte qu'à la partie supérieure de l'électrode négatif le dépôt devient rugueux et friable, parce que la liqueur n'y est plus assez concentrée. Lorsqu'on emploie un fil de platine pour pôle positif, les bulles d'oxygène qui se dégagent mélangent les différentes couches et maintiennent l'homogénéité de l'électrolyte. Ces inconvénients de l'emploi d'un électrode en cuivre pourraient être évités indubitablement par une disposition convenable de l'appareil; mais c'eût été une complication inutile.

Je vais maintenant rapporter les résultats auxquels je suis parvenu. On verra qu'à l'exception d'un seul cas douteux, la loi de Faraday s'est trouvée confirmée dans les limites d'erreurs d'observation toutes les fois que l'expérience ne présentait pas une cause d'erreur facile à mettre en évidence par une expérience directe.

Sulfate de cuivre.

A. Dissolutions dans des circonstances identiques. — Pour m'assurer de la précision de la méthode, j'ai fait quelques expériences en plaçant dans les tubes des dissolutions de sulfates de cuivre saturées à la température ordinaire. Dans les deux premières expériences, j'ai employé du sulfate de cuivre du commerce qui avait subi une nouvelle cristallisation : son impureté ne doit pas avoir d'in-

fluence sensible dans ce cas. Dans les deux dernières expériences, le sulfate était pur.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le		DIFFÉRENCES.
	Tube n° 1.	Tube n° 2.	
	gr	gr	gr
1	0,0777	0,0778	0,0001
2	0,1293	0,1289	0,0004
3	0,1866	0,1865	0,0001
4	0,3183	0,3187	0,0004

B. *Dissolutions inégalement concentrées.* — J'ai comparé en second lieu des dissolutions de sulfate de cuivre à des états de concentration différents. L'une des dissolutions était saturée à la température ambiante; l'autre était étendue de son volume d'eau distillée, excepté dans la première expérience où elle était étendue seulement de la moitié de son volume.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans la dissolution		DIFFÉRENCES
	saturée.	étendue.	
	gr	gr	gr
1	0,3391	0,3397	+ 0,0006
2	0,1786	0,1782	- 0,0004
3	0,3319	0,3315	- 0,0004
4	0,2577	0,2580	+ 0,0003

On voit que les différences sont très-petites, et tantôt positives, tantôt négatives.

C. *Dissolutions à des températures différentes.* — Je n'ai point réussi dans la comparaison de dissolutions de sulfate de cuivre, l'une à la température ordinaire, et l'autre

à 100 degrés environ. En prenant une dissolution saturée à la température ordinaire, et en la chauffant simplement au bain-marie, j'ai toujours obtenu des dépôts rugueux et friables. Pour arriver à avoir un dépôt compacte, il faut employer une dissolution saturée à 100 degrés. En opérant ainsi, j'ai trouvé que la quantité de cuivre séparée est considérablement plus faible à chaud qu'à froid. J'ai pensé d'abord que cette différence provenait de l'acide mis en liberté : pour éviter cette action, j'ai placé le sulfate de cuivre dans un tube en U avec un électrode en cuivre ; j'ai même essayé, dans une autre expérience, de verser un peu de potasse caustique dans le sulfate de cuivre, de manière à précipiter un peu d'oxyde de cuivre pour être plus sûr de la neutralisation. Malgré ces précautions, la différence a persisté. J'ai reconnu que le sulfate de cuivre exerce toujours à chaud une action dissolvante sur le cuivre métallique. C'est ainsi qu'un fil de platine, recouvert de cuivre et plongé pendant une demi-heure dans du sulfate de cuivre en ébullition, a diminué de poids de $0^{\text{sr}},0149$; dans une autre expérience, où le sulfate était chauffé au bain-marie, la perte de poids a été de $0^{\text{sr}},0076$ au bout d'une heure. Les différences que j'ai observées dans le poids des dépôts à chaud et à froid sont expliquées d'une manière parfaitement suffisante par cette action, qui n'est mentionnée à ma connaissance dans aucun Traité de chimie. En faisant bouillir pendant une heure ou deux du sulfate de cuivre avec de la tournure de cuivre dont la surface n'était pas oxydée, et en filtrant la liqueur pendant qu'elle était chaude, j'ai obtenu, par le refroidissement et au bout d'un certain temps, un faible dépôt d'une poussière ayant tout à fait l'apparence de cuivre métallique. Dans un second essai, j'ai obtenu une quantité moins grande de ce dépôt. Cette expérience semble indiquer qu'il se forme un sulfate d'oxydure par l'action à chaud du sulfate de cuivre sur le cuivre métallique. Cependant, dans une troisième expérience, le

dépôt très-faible qui s'est formé était noirâtre, et paraissait composé d'oxyde de cuivre, ce qui indiquerait plutôt la formation de l'un des sous-sulfates de cuivre.

Azotate de cuivre.

A. *Comparaison de l'azotate de cuivre avec le sulfate de cuivre.* — Pour comparer l'azotate de cuivre avec le sulfate du même métal, j'ai préparé chacun de ces deux sels avec une portion de l'oxyde de cuivre qui provenait d'une même préparation, telle que je l'ai indiquée. Il est important de priver autant que possible l'azotate de cuivre de tout excès d'acide, à cause de son action sur le cuivre déposé. Cette neutralisation n'est pas facile à obtenir, à cause de la grande solubilité du sel. Il faut aussi que la décomposition ne soit pas trop longtemps prolongée, afin de ne pas mettre en liberté une trop forte quantité d'acide.

Les chiffres suivants indiquent les résultats des expériences.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans		DIFFÉRENCES.
	le sulfate de cuivre.	l'azotate de cuivre.	
1	gr 0,2838	gr 0,2837	— 0,0001
2	0,4900	0,4898	— 0,0002
3	0,1265	0,1259	— 0,0006

La petite différence correspondant à la troisième expérience peut très-bien provenir d'une imparfaite neutralisation de l'azotate. Au reste, toutes les fois que l'on opère sur une liqueur contenant des azotates, la décomposition par le courant met de l'acide en liberté, et il faut s'attendre à des résultats moins exacts (1).

(1) On peut, au reste, s'assurer que le cuivre est directement attaqué

B. *Dissolutions inégalement concentrées.* — On trouve de petites différences quand on compare des dissolutions d'azotate de cuivre inégalement concentrées : le dépôt est un peu moins considérable dans la dissolution étendue ; en effet, le cuivre qui s'y dépose est en général cristallin ou rugueux ; il présente une surface plus grande et plus facilement attaquant par l'acide mis en liberté que le dépôt compacte.

Dans la première des expériences suivantes la dissolution était étendue de deux fois son volume d'eau ; dans les dernières, de son volume seulement.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans la dissolution		DIFFÉRENCES
	concentrée.	étendue.	
1	gr 0,3050	gr 0,2984	— 0,0066
2	0,1443	0,1430	— 0,0013
3	0,2276	0,2242	— 0,0034
4	0,5066	0,4939	— 0,0127

Phosphate de cuivre.

On sait que les phosphates de cuivre sont solubles dans un excès d'acide. J'ai préparé une dissolution de phosphate de cuivre de la manière suivante ; Du sulfate de cuivre pur a été versé dans du phosphate de soude ordinaire ($[2\text{NaO} + \text{HO}] \text{PhO}^s$). Le précipité a été lavé à l'eau distillée, puis redissous dans de l'acide phosphorique étendu.

J'ai éprouvé quelque difficulté à obtenir des dépôts compacts ; cependant j'y suis parvenu après quelques essais.

par les dissolutions qui ont subi l'action du courant ; un fil de cuivre perd en effet de son poids lorsqu'on l'y laisse plongé quelque temps.

Les résultats des expériences s'accordent avec la loi de Faraday dans les limites d'erreurs d'observations.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le		DIFFÉRENCES.
	sulfate de cuivre.	phosphate de cuivre	
1 (*)	gr 0,1805	gr 0,1809	+ 0,0004
2	0,1207	0,1210	+ 0,0003
3	0,1389	0,1388	- 0,0001

(*) Dans la première expérience le courant a duré sept heures, dans la seconde neuf heures et demie, et dans la troisième quatre heures.

Acétate de cuivre.

L'acétate de cuivre a été préparé en traitant l'oxyde de cuivre par l'acide acétique. Je n'ai pas réussi à obtenir des dépôts compacts dès les premiers essais. Aussi dans les trois expériences suivantes, les poids du cuivre séparé dans l'acétate et dans le sulfate ne sont pas rigoureusement égaux.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans		DIFFÉRENCES.
	le sulfate de cuivre.	l'acétate de cuivre.	
1	gr 0,0662	gr 0,0668	+ 0,0006
2	0,1594	0,1579	- 0,0015
3	0,1042	0,1058	+ 0,0016

Mais quand je suis parvenu à obtenir des dépôts compacts par l'emploi d'une liqueur plus concentrée, la loi s'est trouvée justifiée.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans		DIFFÉRENCES.
	le sulfate de cuivre.	l'acétate de cuivre.	
1 (*)	gr 0,0842	gr 0,0841	gr - 0,0001
2	0,0807	0,0809	+ 0,0002

(*) Dans la première expérience le courant a duré trois heures trois quarts, dans la seconde cinq heures trois quarts.

Sels de cuivre mélangés avec des sels d'autres métaux.

Nous avons déjà dit que lorsqu'on prend comme électrolyte une dissolution contenant une forte proportion d'un sel de cuivre mélangé avec un sel de l'un des métaux des trois premières sections et probablement de plusieurs autres, le cuivre seul se dépose sur l'électrode négatif. Il était intéressant de voir si un même courant séparerait des quantités égales de cuivre dans du sulfate de cuivre pur par exemple, et dans une dissolution du même sel mélangé avec une substance étrangère, dont la présence pourrait modifier notablement la conductibilité physique de la liqueur.

A. *Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de potasse.* — On a mélangé 1 volume de sulfate de cuivre et 1 volume de sulfate de potasse, tous les deux en dissolution, saturés à la température ambiante. La différence des quantités de métal déposé n'a pas été sensible.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélangé de sulfate de potasse.	
1	gr 0,2040	gr 0,2039	— 0,0001
2	0,1195	0,1199	+ 0,0004

B. *Mélange de sulfate de cuivre et de bichromate de potasse.* — Le mélange soumis à l'action du courant voltaïque n'a pas donné lieu à un dépôt de cuivre, mais à un dégagement de gaz sur l'électrode négatif.

C. *Mélange de sulfate de cuivre et de borate de soude.* — Lorsqu'on verse du borate de soude dans du sulfate de cuivre, il se forme un précipité qui se redissout facilement par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. J'ai opéré sur la liqueur ainsi formée, en prenant toujours le sulfate de cuivre comme terme de comparaison. C'est le seul cas douteux que j'aie rencontré dans les recherches qui font l'objet de ce Mémoire : dans la plupart des expériences, j'ai trouvé un dépôt un peu plus fort dans la dissolution mélangée que dans le sulfate pur, sans pouvoir m'expliquer clairement sa divergence par quelque action secondaire. Cette différence, il est vrai, ne s'est pas toujours présentée; on pourra l'expliquer peut-être par un dépôt d'oxyde de cuivre mélangé au cuivre métallique; et il faut remarquer, en outre, que le dépôt n'étant pas parfaitement compacte a pu subir quelquefois une oxydation pendant la dessiccation.

Quoi qu'il en soit, voici les chiffres que j'ai trouvés; on verra que les différences sont faibles, mais cependant elles dépassent les erreurs possibles des pesées :

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉ- RENCES absolues.	DIFFÉ- RENCES rapportées à 1 gramme de cuivre.	OBSERVATIONS.
	pur.	mélangé de borate de soude.			
	gr	gr	gr	gr	
1	0,1581	0,1588	+0,0007	+0,0045	Le dépôt était un peu oxydé.
2	0,1980	0,1986	0,0006	0,0030	
3	0,0892	0,0895	0,0003	0,0033	
4	0,3172	0,318,	0,0017	0,0053	
5	0,2180	0,2182	0,0002	0,0009	
6	0,2013	0,2028	0,0015	0,0074	
7	0,2484	0,2484	"	"	
8	0,2626	0,2643	0,0017	0,0061	
9	0,2273	0,2280	0,0007	0,0031	3 parties de borate, 1 p. de sul- fate. Electrode positif en cuivre.
10	0,2180	0,2179?	-0,0001	"	2 parties de borate, 1 part. de sul- fate. Electrode positif en cuivre.
11	0,2554	0,2561	+0,0007	0,0027	1 partie de borate, 1 p. de sulfate. Electrode positif en cuivre. Une tr.-petite parcelle de cuivre s'est détachée pend. la dessiccation.

Le manque de constance des différences me fait croire à une influence perturbatrice; mais jusqu'ici je n'ai pu les mettre clairement en évidence. J'espère y parvenir en effectuant la décomposition dans une capsule de platine sur laquelle le dépôt viendra se former. Le cuivre redissous sera dosé au moyen d'une liqueur titrée de sulfure de sodium. Ce procédé permettra, je pense, d'opérer sur de plus fortes quantités, et il est clair que la présence d'oxyde de cuivre ne troublerait pas les résultats.

D. Mélange d'azotate de cuivre et d'azotate de baryte.
— Je cite ce mélange, quoique l'expérience n'ait pas été faite avec tout le soin nécessaire. On a pris comme terme de comparaison, dans ce cas, l'azotate de cuivre concentré. Les liqueurs placées dans les deux tubes n'étaient pas parfaitement neutralisées, et cette raison explique suffisamment la petite différence que l'on a observée.

Lorsqu'on effectue le mélange des deux sels, une partie de l'azotate de baryte se précipite; il faut laisser reposer la liqueur avant de commencer l'expérience.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans l'azotate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélange d'azotate de baryte.	
1	gr 0,1683	gr 0,1691	gr + 0,0008

E. *Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de protoxyde de fer.* — La décomposition d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer est soumise à une influence perturbatrice marquée : le cuivre se dissout en effet dans le sulfate de fer au maximum, et il se forme toujours une certaine quantité de ce dernier sel quand on laisse du sulfate de protoxyde de fer au contact de l'air. C'est ainsi qu'un fil de platine recouvert de cuivre perd une fraction notable de son poids quand on le laisse plongé dans du sulfate de fer, comme le montrent les chiffres suivants qui expriment les tares nécessaires pour établir l'équilibre de la balance.

PREMIERE PESÉE.	SECONDE PESÉE faite cinq heures et demie plus tard.	DIFFÉRENCE.
0gr,8374	0gr,8456	— 0gr,0082

Cette dissolution du cuivre doit être facilitée par le dégagement d'oxygène et la production d'acide libre qui accompagnent l'électrolyse. Aussi les expériences suivantes, qui ont été faites en prenant parties égales environ des deux sels, ont amené à des résultats entièrement discordants :

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélangé de sulfate de fer.	
1	gr 0,0415	gr 0,0398	— gr 0,0017
2	0,2712	0,1917	— 0,0795
3	0,2600	0,1983	— 0,0617
4	0,2563	0,1781	— 0,0782

Le cuivre séparé dans le mélange des deux sulfates ne contenait point de fer; car, lorsqu'on le reprenait par un acide, l'ammoniaque donnait dans la dissolution un précipité qui se redissolvait entièrement dans un excès de réactif.

Cette action dissolvante explique pourquoi le sulfate de cuivre du commerce, qui contient toujours du fer, ne peut donner aucun résultat précis. Le dépôt qui s'y forme est sensiblement plus faible que dans le sulfate pur, comme le montre l'expérience suivante :

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCE.
	pur.	du commerce.	
1	08r, 1386	08r, 1370	— 08r, 0016

F. *Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de manganèse.* — Le mélange présente une cause d'erreur du même genre que le précédent, mais bien moins efficace. Un fil de platine recouvert de cuivre et plongé pendant une nuit dans le sulfate de manganèse, qui servait aux expériences, a un peu perdu de son poids (1). On voit

(1) Il me paraît probable que cet effet est dû à la présence d'une petite
Ann. de Chim. et de Phys., 3^e série, t. XLII. (Novembre 1854.) 18

qu'il a fallu un peu changer la tare pour rétablir l'équilibre.

	PREMIÈRE PESÉE.	SECONDE PESÉE.	DIFFÉRENCES.
1	gr 0,6173	gr 0,6185	gr — 0,0012
2	3,4390	3,4416	— 0,0026

Cette influence explique, par conséquent, les différences assez petites que l'on remarque dans les expériences suivantes :

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélangé de sulfate de manganèse.	
1	gr 0,0683	gr 0,0659	gr — 0,0024
2	0,2467	0,2455	— 0,0012
3 (*)	0,0815	0,0796	— 0,0019

(*) Cette troisième expérience a duré six heures et demie, tandis que la précédente n'avait duré que deux heures et demie.

Le dépôt était composé de cuivre pur, car le métal redissous donnait, par l'ammoniaque, un principe complètement soluble dans un excès de ce réactif.

G. Mélange de sulfate de cuivre et d'azotate de cobalt.
— La décomposition de ce mélange donne des dépôts égaux en poids à ceux qui proviennent du sulfate de cuivre pur, pourvu que l'on ne prolonge pas longtemps l'expérience.

quantité de sulfate de sesquioxyde de manganèse, dont la formation serait facilitée par l'oxygène à l'état naissant qui se dégage pendant l'électrolyse.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélange d'azotate de cobalt.	
1	gr 0,0886	gr 0,0883	- 0,0003
2	0,0834	0,0835	+ 0,0001

H. Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc.

— La présence du sulfate de zinc ne modifie pas sensiblement le poids du dépôt qui se forme dans le sulfate de cuivre, comme l'indiquent les expériences suivantes :

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCES.
	pur.	mélange de sulfate de zinc.	
1	gr 0,1453	gr 0,1456	+ 0,0003
2	0,19	0,1011	+ 0,0002

Il était important de s'assurer que le dépôt séparé dans la liqueur mélangée ne contenait pas de zinc; en effet, la pesée ne suffisait pas pour l'indiquer, parce que les équivalents du cuivre et du zinc ont des valeurs très-rapprochées. Dans ce but, on a placé dans une capsule en platine un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc. On a fait passer un courant électrique, de telle sorte que le dépôt métallique vint s'attacher à la capsule; un fil de cuivre servait d'électrode positif, afin que la dissolution contînt toujours la même quantité de cuivre. Le métal séparé a été redissous dans l'acide azotique. Le cuivre a été précipité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée n'a pas donné

de précipité par le prussiate de potasse : elle a donné, avec la potasse et l'ammoniaque, quelques traces d'un précipité blanchâtre, insoluble dans un excès des réactifs, provenant sans doute de quelque impureté des substances qui avaient servi à l'analyse. Il n'y avait donc pas de zinc dans le dépôt.

I. *Mélange de sulfate de cuivre et de mélange de cadmium.* — L'addition de sulfate de cadmium au sulfate de cuivre n'exerce pas non plus d'influence sur la quantité de cuivre qui se sépare.

	POIDS DU CUIVRE déposé dans le sulfate de cuivre		DIFFÉRENCE.
	pur.	mélangé de sulfate de cadmium.	
1	gr 0,1280	gr 0,1282	+ gr 0,0002

Il est clair que, dans ce mélange, le cuivre seul se dépose ; car, comme l'équivalent du cuivre est beaucoup plus faible que celui du cadmium, la présence de ce dernier métal serait indiquée par la pesée.

K. *Mélange d'azotate de cuivre et d'azotate de plomb.* — Lorsqu'on soumet ce mélange à l'action électrolytique, il se forme, à l'électrode positif, des couches de peroxyde de plomb qui se détachent par lamelles, et qui interrompent quelquefois le passage du courant. Le dépôt métallique qui recouvre l'électrode négatif m'a paru composé tantôt de cuivre pur, tantôt de cuivre mélangé avec du plomb. Probablement le cuivre se dépose seul quand la proportion de plomb n'est pas trop forte.

L. *Mélange d'azotate de cuivre avec les azotates d'argent et de bismuth.* — Quand l'électrolyte contient de

l'argent, du bismuth, et aussi sans doute d'autres métaux moins oxydables que le cuivre, ce sont ces métaux qui se séparent de la dissolution.

Conclusions.

A moins d'influences perturbatrices évidentes, la loi des équivalents électrochimiques se trouve justifiée, dans les limites d'erreurs d'observation, quand on compare les poids de cuivre qui se séparent des dissolutions salines de ce métal, et qui se déposent sur des fils de platine servant d'électrodes.

Le seul cas douteux qui ait été rencontré dans ces recherches est celui d'un mélange de sulfate de cuivre et de borate de soude, qui a donné quelquefois un dépôt plus fort que le sulfate de cuivre pur; mais il est probable que cette exception n'est qu'apparente.

Les différences entre les quantités d'électricité inefficace qui peuvent traverser les liquides qui ont été étudiés, sont insensibles, et ces expériences semblent, par là, peu favorables à l'existence même de la conductibilité physique. Cependant je pense qu'il ne faut pas trop se hâter de conclure dans ce dernier sens. En effet, si la quantité d'électricité qui traverse les liquides est une fraction très-petite, $\frac{1}{1000}$ par exemple, de la quantité totale d'électricité, les différences qui en résulteraient seraient évidemment plus petites que les erreurs d'observation. Il se peut aussi que les liquides présentent des conductibilités physiques proportionnelles à leur conductibilité totale; mais cette hypothèse paraît très-peu probable.

ÉTUDE CHIMIQUE

Des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaise, Hauterive et Saint-Yorre ; analyses des eaux minérales de Médagne, Chateldon, Brughes et Seuillet ;

PAR M. BOUQUET.

Extrait par l'auteur, du Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 14 août 1854.

Les eaux minérales et thermales de Vichy ont de tout temps attiré l'attention des médecins, des chimistes et des géologues, et, depuis le xvii^e siècle jusqu'à nos jours, on a écrit sur ces sources célèbres un grand nombre de livres, traités ou mémoires spéciaux. Jusqu'à la fin du xviii^e siècle, ces eaux ont exclusivement été étudiées par des médecins : aussi l'élément thérapeutique joue-t-il le principal rôle dans ces publications, et ne laisse-t-il qu'une place restreinte à l'examen chimique. Les résultats eux-mêmes de ces examens ne sont pas toujours formulés en termes intelligibles, et ces essais d'analyse sont rarement susceptibles de comparaison avec les analyses exécutées par les méthodes actuelles. Aussi chercherions-nous vainement des indications précises sur la composition de ces eaux minérales dans les travaux successivement publiés de 1636 à 1778, par Claude Mareschal, Claude Fouet, Chomel, Geoffroy, Burllet, de Lasonne, Raulin, Desbrest, etc.

Mais si jusqu'à la fin du dernier siècle l'histoire bibliographique des eaux de Vichy ne contient guère que des documents chimiques incomplets ou inintelligibles, elle s'est, au contraire, enrichie depuis cette époque de plusieurs études importantes effectuées par des méthodes susceptibles de discussion, et en rapport avec l'état actuel de la science. MM. Berthier et Puvis (1) ont publié, en 1820, une ana-

(1) *Annales des Mines*, tome V, page 401 ; 1820.

lyse complète de l'eau du puits Carré; en 1825, M. Longchamp (1) a officiellement exécuté celle des eaux de toutes les sources thermales appartenant à l'État; Vauquelin (2) a étudié la matière organique qui se rassemble à la surface de ces eaux; Darcet (3) s'est occupé de leur application à la thérapeutique, et a cherché à utiliser l'acide carbonique qu'elles émettent; M. Chevallier (4) a déterminé leurs températures, et constaté la présence de l'acide sulfhydrique dans leurs produits gazeux.

Tous les travaux précités, exclusivement exécutés sur les eaux des anciennes sources sur lesquelles s'est établie la réputation de Vichy, démontrent, dans ces eaux, la présence de bicarbonates, de sulfates, et de chlorures à base de soude, de chaux et de magnésie, et, de plus, celle du protoxyde de fer, de la silice, et d'un grand excès d'acide carbonique. En 1848, 1850 et 1854, M. O. Henry (5) a publié les nombreuses analyses qu'il a faites des eaux minérales amenées au jour par les sondages artésiens pratiqués dans ces dernières années à Vichy et aux environs. Outre les composés ci-dessus désignés, M. Henry signale encore dans ces eaux l'existence de l'iode, du brome, des acides phosphorique et azotique, du manganèse, de l'alumine, de la lithine et de la strontiane; MM. Chevallier et Gobley (6), dans cette même année 1848, y trouvent un principe arsenical; plus tard, en 1853, M. Filhol (7) y découvre l'acide borique;

(1) Brochure in-8°. Paris, Crochard; 1825.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXVIII, p. 98; 1825.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XXXI, page 301; 1826; et *Journal de Pharmacie*, tome XVI, page 319; 1830.

(4) *Bulletin de l'Académie de Médecine*, tome I, page 10; 1836.

(5) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome XIII, page 5; 1848; et *Bulletin de l'Académie de Médecine*, tome XIII, page 976; tome XVI, pages 86, 90, 109; tome XIX, page 753.

(6) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome XIII, page 324; 1848.

(7) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXVI, page 327; 1853.

M. Lefort (1), en 1849, étudie avec le plus grand soin l'eau de l'Enclos des Célestins; enfin, M. Baudrimont (2) présente, en 1852, à l'Académie de Médecine un travail resté inédit sur les sources thermales qui font le sujet principal de ce Mémoire.

Toutes ces recherches, effectuées par divers auteurs, à des époques et par des méthodes différentes, ne sont pas toujours concordantes : les désaccords qu'elles présentent entre elles sont souvent considérables, et si quelques-uns d'entre eux sont dans plusieurs cas inexplicables, il en est d'autres, au contraire, qui dépendent évidemment de la différence des méthodes analytiques employées. Il n'était donc pas sans intérêt, surtout en raison de l'importance acquise depuis plusieurs années déjà par la station thermale de Vichy, de rechercher la cause de ces divergences, et, par suite, de soumettre à un certain examen d'ensemble chacune des eaux minérales qui émergent des sources naturelles ou artificielles existant actuellement à Vichy même ou dans ses environs. C'est là l'objet essentiel de ce travail.

L'initiative en est due à M. Dufrénoy ; chargé, en 1851, d'étudier le régime des sources minérales et les divers projets de travaux que l'Administration voulait y faire exécuter, M. Dufrénoy voulut compléter sa mission en faisant déterminer de nouveau la composition des eaux elles-mêmes. Dans ce but, il fit réunir et adresser au bureau d'essai de l'École des Mines des échantillons des eaux minérales provenant des sources naturelles appartenant à l'État, et aussi de celles des deux puits Brosson et de l'Enclos des Célestins. Ce travail me fut confié. Les premiers résultats que j'obtins différaient assez notablement de ceux déjà publiés, pour qu'il me parût intéressant d'étendre mes recherches aux autres sources minérales.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome XVI, page 14; 1849.

(2) Rapport de M. Chevallier. *Bulletin de l'Académie de Médecine*, tome XVII, page 72; 1852.

M. de Senarmont, auquel je fis part de ce désir, l'accueillit avec le plus grand empressement, et, pendant le séjour qu'il fit en 1852 aux eaux de Vichy, il voulut bien, avec une complaisance dont je ne saurais lui être trop reconnaissant, rassembler, avec l'aide de M. Leroy, alors directeur de l'établissement thermal, une collection complète de ces eaux et des produits solides qu'elles abandonnent spontanément. Dans le cours de l'année dernière, M. Dufrénoy obtint de M. le Directeur général de l'Agriculture et du Commerce que je fusse envoyé en mission à Vichy, afin d'y déterminer la composition des gaz émis par les sources minérales. Les analyses de ces produits gazeux ont donc été exécutées à Vichy même; de plus, j'y ai préparé sur place les dosages de l'acide carbonique et du protoxyde de fer dissous dans ces eaux; enfin, j'ai collectionné moi-même de nouveaux et nombreux échantillons des dépôts et concrétions qui se forment autour des sources.

Afin de mettre un peu d'ordre parmi les faits qui se sont accumulés pendant deux années d'un travail à peine interrompu, j'en diviserai l'exposition en plusieurs parties ayant chacune un objet spécial. Ce Mémoire comprendra : l'exposé des analyses effectuées sur les produits gazeux spontanément émis par les sources minérales; la description des procédés suivis pour déterminer la composition des eaux de vingt et une sources; les recherches exécutées sur les produits solides qu'elles abandonnent; il sera terminé par quelques considérations générales sur la classification, la thermalité, l'application thérapeutique, et l'origine probable de ces eaux.

L'énumération ci-après comprend, classées selon l'ordre qui sera ultérieurement suivi pour l'exposition des recherches analytiques, les différentes sources minérales de Vichy et des environs. Nous y avons annexé, à titre d'appendice, celles de Brugheas et de Seuillet, peu éloignées de Vichy, et aussi les eaux de Médague et de Châteldon, qui, bien que

situées dans le département du Puy-de-Dôme, présentent des analogies très-évidentes avec les premières.

1°. *Grande-Grille*. — Située à l'angle nord-est et dans l'intérieur de l'établissement thermal, cette source débite, depuis les travaux récemment exécutés sous l'habile direction de M. François, de 70 000 à 96 200 litres d'eau à 41°,8 par vingt-quatre heures ; son eau est usitée en boisson, expédiée et utilisée maintenant pour bains.

2°. *Puits Chomel*. — Source naturelle placée au milieu de la galerie Nord de l'établissement thermal, est liée maintenant au régime du puits Carré ; usitée en boisson.

3°. *Puits Carré*. — Située à quelques mètres de la précédente, cette source, la plus abondante de toutes celles de Vichy, débite près de 200 000 litres (1) d'eau par vingt-quatre heures ; sa température est de 44 degrés.

4°. *Source Lucas*. — Peu utilisée jusqu'ici ; cette source débite, par vingt-quatre heures, environ 86 000 litres d'eau à 29°,2.

5°. *Source de l'Hôpital*. — Cette source, située dans le vieux Vichy, au milieu de la place Rosalie, est usitée en bains et en boissons ; sa température est de 30°,8 ; son rendement, très-variable, oscille autour de 50 000 litres.

6°. *Source des Célestins*. — Source à buvette, jaillit d'un énorme rocher aragonitique situé sur les bords de l'Allier ; elle n'a pas de température propre ; son débit est très-irrégulier, il égale à peine 500 litres par jour.

7°. *Nouvelle source des Célestins*. — Découverte dans le cours de l'année 1853, cette source, non utilisée jusqu'ici, donne, par vingt-quatre heures, 5 400 litres à 12 degrés.

8°. *Puits Brosson*. — Ce puits a été foré en 1843 ; il est irrégulièrement intermittent ; la température de son eau est égale à 22°,5.

(1) Nous ne donnons ce chiffre que comme une approximation, déduite des observations faites pendant le cours des travaux.

9°. *Puits foré de l'Enclos des Célestins.* — Ce puits appartient à MM. Lardy et Menot; son eau, très-ferrugineuse, alimente une buvette et un service d'expédition assez actif; son volume journalier est environ de 7 000 litres à 23°,6.

10°. *Puits foré de Vaisse.* — Ce forage est remarquable par la régularité de ses intermittences; ses jaillissements ont une durée de six minutes, séparés par des intervalles de cinquante minutes; il émet beaucoup d'acide sulfhydrique; son eau, dont nous ne connaissons pas le volume, n'est pas utilisée; sa température est de 27°,8.

11°. *Puits foré d'Hauterive.* — Situé à 6 kilomètres de Vichy, le forage d'Hauterive jette ses eaux par deux orifices, émettant, par vingt-quatre heures, environ 54 000 litres d'eau à 15 degrés.

12°. *Sources naturelles de Saint-Yorre.* — Inutilisées jusqu'ici, les deux sources de Saint-Yorre n'ont jamais été captées; nous n'en connaissons pas le débit; nous avons trouvé leur température égale à 12°,3.

13°. *Puits foré de Mesdames.* — Placé sur les bords du Sichon, à 3 kilomètres de Vichy, il émet, par vingt-quatre heures, 14 400 litres d'eau à 16°,8; cette eau est très-ferrugineuse.

14°. *Puits foré de l'Abattoir, à Cusset.* — Ce forage, exécuté en 1844, n'a plus de débit spontané; son eau est sans usages.

15°. *Puits foré de Sainte-Marie, à Cusset.* — Cette source artésienne a jailli au mois de juillet 1849; son débit journalier est de 27 à 28 000 litres d'eau à 16°,8; elle alimente l'établissement de bains de M. Bertrand; c'est la plus ferrugineuse de toutes les eaux du bassin de Vichy.

16°. *Puits Élisabeth, à Cusset.* — Ce puits a été foré en 1844; son produit est également affecté au service de l'établissement thermal de M. Bertrand; il débite 23 000 litres d'eau à 16°,8.

17°. *Sources naturelles de Médague.* — Les eaux minérales de Médague sourdent, dans une prairie, sur la rive droite de l'Allier; elles sont situées dans la commune de Joze, canton de Maringues, arrondissement de Thiers (Puy-de-Dôme). Nous n'en connaissons pas le volume; leur température, d'après la détermination qu'en a faite M. Nivet, de Clermont, est égale à 15 degrés.

18°. *Source naturelle de Brugheas.* — Jaillit spontanément dans la commune de Brugheas, à 6 kilomètres de Vichy; complètement inutilisée.

Sources naturelles de Châteldon. — La petite ville de Châteldon, chef-lieu de canton de l'arrondissement de Thiers (Puy-de-Dôme), est située à 20 kilomètres de Vichy. Des cinq sources minérales qui émergent spontanément auprès de cette ville, deux seulement, connues sous la dénomination commune de *sources des Vignes*, sont utilisées en boissons et en bains. On les distingue l'une de l'autre par les noms de *source du puits Carré* et de *source du puits Rond*.

19°. *Source du puits Carré.* — Déjà connue et employée en 1778, cette source a un débit peu considérable; elle tache d'un enduit ocreux les parois du bassin qui la reçoit; sa température est de 13°,5.

20°. *Source du puits Rond.* — Située à 2 mètres environ de la précédente, cette source est plus abondante; nous avons trouvé sa température égale à 13°,2.

21°. *Source naturelle de Seuillet.* — Elle est située à 12 kilomètres environ de Vichy; nous verrons, plus loin, que ses eaux sont à peine minéralisées; elle est complètement inutilisée.

PREMIÈRE PARTIE.

ANALYSE DES GAZ SPONTANÉMENT ÉMIS PAR LES SOURCES MINÉRALES.

Toutes les sources minérales naturelles de Vichy, tous les puits forés à Vichy, à Cusset, à Hauterive, etc., amènent

au jour un mélange d'eau et de matières gazeuses; ce mélange, subitement soustrait à l'énorme pression qu'il éprouve dans l'intérieur de la terre, abandonne, aussitôt qu'il émerge, la plus grande partie des fluides élastiques.

Ces produits gazeux exercent sur l'odorat l'impression piquante particulière de l'acide carbonique. Cette impression, ordinairement assez franche pour les gaz des eaux froides, est en général modifiée dans ceux des sources thermales par une odeur peut-être bitumineuse, mais certainement d'origine organique, qui peut masquer en partie l'odeur de l'acide carbonique et lui en communiquer une nouvelle, laquelle n'est pas sans quelque analogie avec celle de l'acide sulfhydrique très-dilué.

Le fait de l'existence de l'acide sulfhydrique dans les mélanges gazeux qui émanent de plusieurs sources de Vichy ne saurait toutefois être mis en doute. En effet, les gaz émis par les forages de Vaisse et Brosson, par les sources naturelles Chomel et Lucas, possèdent bien réellement, quoique d'une manière très-faible, l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré, et colorent en noir les tuyaux de plomb avec lesquels ils sont en contact. De même, une pièce d'argent plongée dans l'eau du puits Carré finit, au bout d'un temps assez long il est vrai, par se couvrir d'une couche de sulfure. Néanmoins, nous verrons plus loin que si les gaz de cette source contiennent en réalité de l'acide sulfhydrique, la proportion en est absolument indosable.

Les produits gazeux dégagés par les sources minérales du bassin de Vichy, essentiellement composés d'acide carbonique, renferment donc en outre des quantités tout à fait infinitésimales d'acide sulfhydrique. De plus, M. Baudrimont a encore annoncé dans ces gaz l'existence de proportions très-notables d'oxygène et d'azote.

Les expériences dont nous allons rendre compte ont été disposées dans le but d'effectuer la séparation et le dosage de ces quatre principes; elles sont exclusivement applica-

bles à la détermination de la composition des gaz spontanément émis par les sources minérales. Elles ont été exécutées à l'aide d'un appareil particulier, composé d'une grande cloche destinée à recueillir directement les gaz à leur sortie de l'eau ; d'un gazomètre ; d'un système de tubes dessiccateurs ; d'un ballon contenant un liquide alcalin ; enfin d'une petite éprouvette Gay-Lussac, dans laquelle devaient se réunir les gaz non absorbables par les alcalis.

Nous ne donnerons pas ici une description détaillée de cet appareil : nous dirons seulement que toutes les parties en étaient disposées de manière à permettre d'opérer sur une quantité illimitée de produits gazeux ; elles étaient réunies par des tubes de caoutchouc, portant des robinets qui permettaient de régler à volonté l'écoulement des gaz ; ces derniers étaient absorbés par l'ammoniaque pur et concentré. On pouvait donc, par l'emploi de cet appareil, opérer la séparation des principes acides et neutres contenus dans ces gaz : les premiers devaient rester tous combinés avec l'ammoniaque ; les seconds devaient se réunir dans la cloche graduée de l'appareil de Gay-Lussac.

J'ai été conduit à donner la préférence à l'ammoniaque, à l'exclusion des autres substances alcalines, parce que son emploi permettait une vérification de l'analyse. En effet, en précipitant par le chlorure de baryum l'ammoniaque incomplètement carbonatée, obtenue dans le cours de l'expérience, on produisait du carbonate de baryte dont le poids et, par suite, celui de l'acide carbonique correspondant devaient concorder avec le volume de gaz observé dans le gazomètre.

Spécialement disposé en vue d'effectuer la séparation de l'acide carbonique et des gaz non absorbables par une liqueur alcaline, cet appareil ne pouvait pas, sans modifications, servir au dosage de l'acide sulfhydrique, dont la plus grande partie, sinon la totalité, aurait été décomposée au contact de la ponce sulfurique à l'aide de laquelle les gaz

étaient desséchés. Ces modifications et les résultats obtenus seront exposés plus loin.

Décrivons d'abord ce qui, dans l'analyse de ces gaz, se rapporte au dosage de l'acide carbonique. Cet acide a été déterminé dans les produits gazeux de six sources minérales, c'est-à-dire dans toutes celles de Vichy ou des environs dépendant de la ferme des eaux, qui ont pu me donner assez de gaz pour mes expériences : ce sont les sources naturelles de la Grande-Grille, du puits Carré, Lucas, de l'Hôpital, et les puits forés d'Hauterive et de Mesdames.

Les résultats obtenus sont tous d'une très-grande netteté et identiques entre eux. J'ai toujours observé les mêmes phénomènes dans la marche des expériences. Dès le début, la cloche graduée qui terminait l'appareil recevait un volume de 14 à 16 centimètres cubes d'air provenant des derniers tubes adducteurs ; ce volume restait ensuite invariable, quelle que fût la quantité de gaz employé. Au bout de quelques instants, l'opération se régularisait, et dès lors l'absorption des gaz par l'ammoniaque se faisait complètement. Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant, qui réunit : les indications de température et de pression barométrique sous lesquelles ont été mesurés les gaz ; leur volume ramené à 0 degré, à 760 millimètres de pression, et corrigé de l'excès de tension produit par la vapeur d'eau. J'ai calculé, à l'aide de ce volume corrigé, le poids de l'acide carbonique, et j'ai indiqué en regard le volume d'air recueilli dans la cloche graduée. Les deux dernières colonnes du tableau donnent le poids du carbonate de baryte obtenu en précipitant par le chlorure de barium l'ammoniaque carbonatée pendant l'expérience, et aussi le poids de l'acide carbonique correspondant à celui de ce carbonate de baryte.

Tableau synoptique des résultats obtenus dans la détermination de l'acide carbonique contenu dans les gaz émis par les sources minérales ci-dessous désignées.

DÉSIGNATIONS des sources.	VOLUME de gaz mis au ex- perte.	PRESSION barométrique	TEMPÉRATURE du gaz.	TEMPÉRATURE de l'air.	VOLUME du gaz sec à 0° et à 760 milli- mètres.	POIDS de l'acide carbo- nique.	VOLUME d'air recueilli dans la cloche graduée.	POIDS du carbonate de chaux ob- tenu.	POIDS de l'acide car- bonique détailé du précédent
Grande-Grille.....	litres. 21	mm 753,0	15°	15°	litres 19,32	gr 38,253	14cc	gr 169,55	gr 38,013
Puits Carré.....	16	753,3	21	16	14,22	28,155	14	124,80	27,930
Lucas.....	14	752,8	14	13	12,95	25,441	15	113,00	25,425
Hopital.....	14	753,0	17	13	12,77	25,284	16	112,10	25,222
Hauterive.....	16	754,0	16	16	14,58	28,868	12	128,20	28,845
Mesdames.....	16	754,0	19	16	14,35	28,414	14	126,00	28,350

La concordance de toutes ces analyses est manifeste, et conduit évidemment à cette conséquence, que les gaz émis par les eaux minérales ci-dessus énumérées ne contiennent ni oxygène ni azote.

Pour compléter cette étude des produits gazeux des sources de Vichy, j'ai dû chercher à déterminer la proportion d'acide sulfhydrique que quelques-unes d'entre elles dégagent d'une manière permanente. Parmi elles on doit compter, ainsi que nous l'avons dit précédemment, les sources Lucas, Brosson et de Vaisse ; on a aussi admis la présence de cet acide dans les gaz du puits Carré. Quant aux autres sources de Vichy ou des environs, si elles émettent dans quelques circonstances de l'acide sulfhydrique, ce n'est que d'une manière accidentelle.

Pour effectuer ces dosages, je me suis servi de l'appareil employé pour la détermination de l'acide carbonique, mais en supprimant les tubes dessiccateurs, dont l'un, contenant de l'acide sulfurique, aurait nécessairement occasionné la décomposition de la plus grande partie de l'acide sulfhydrique. De plus, pour obtenir des déterminations exactes de ce dernier principe dans un mélange gazeux, formé pour la presque totalité d'acide carbonique, j'ai dû opérer sur un volume relativement considérable de ce mélange, et choisir un réactif de nature à pouvoir absorber complètement les deux acides.

Dans le but de satisfaire à ces deux conditions, j'ai fait usage d'une dissolution ammoniacale d'azotate de cuivre, laquelle peut, en effet, dissoudre les deux gaz, et, par une réaction secondaire, donner l'acide sulfhydrique sous forme de sulfure de cuivre. Dans chaque expérience, j'ai toujours employé au moins quatre litres de cette dissolution pour absorber les 100 ou 150 litres de gaz sur lesquels j'ai opéré. Cette dissolution ammoniacale était renfermée dans deux ballons réunis, comme les flacons de l'appareil de Woulf, par un tube deux fois courbé à angles droits ; l'absorption

des gaz était presque complète dans le premier ballon, et le second ne recevait que la très-petite quantité de matière gazeuse non absorbée par le premier : on pouvait, par conséquent, conduire l'opération avec une certaine rapidité.

Je n'ai pu faire que deux déterminations d'acide sulfhydrique : l'une m'a permis de constater la présence d'une infinitésimale proportion de cet acide dans le dégagement gazeux de la source Lucas ; l'autre, tentée sur les gaz émis par le puits Carré, m'a donné un résultat négatif.

A la source Lucas, j'ai mis en expérience 140 litres de gaz à la pression moyenne de 21 degrés : la moyenne de la pression barométrique de la journée étant de 754 millimètres, et celle de la température de l'air de 22 degrés. L'opération a duré onze heures consécutives ; l'absorption des gaz par la liqueur ammoniacale a été complète.

L'expérience terminée, j'ai constaté que le tube adducteur, plongeant dans la dissolution ammoniacale d'azotate de cuivre, était noirci çà et là par suite d'un dépôt de sulfure ; la dissolution ammoniacale filtrée a laissé un léger enduit noir sur le filtre. La quantité de sulfure de cuivre ainsi obtenu était trop petite pour pouvoir être dosée avec quelque exactitude, et je suis bien certain d'être au-dessus de la vérité en évaluant son poids à 5 centigrammes.

Ce résultat fait incontestablement ressortir en quelle infinitésimale proportion les produits gazeux de la source Lucas contiennent l'acide sulfhydrique. En effet, 0^{sr},050 de sulfure de cuivre correspondent à 0^{sr},018 d'acide sulfhydrique ; par conséquent, 140 litres de ces gaz contiennent donc environ 2 centigrammes de principe sulfureux.

Si, pour établir ce rapport d'une manière plus nette, on ramène le gaz à 0 degré et à la pression normale, on pourra représenter sa composition en poids et en volumes par les nombres suivants :

(291)

	En volumes.	En poids.
Acide carbonique	134,967 ^{litres}	268,234 ^{gr}
Acide sulfhydrique . . .	0,011	0,018

Ou sur 1000 parties :

Acide carbonique	999,911	999,932
Acide sulfhydrique . . .	0,089	0,068
	<hr/> 1000,000	<hr/> 1000,000

L'acide sulfhydrique n'entre donc dans la composition des gaz émis par la source Lucas que pour une quantité inférieure à $\frac{1}{10000}$, soit en poids, soit en volume; cependant cette source est considérée comme la plus sulfureuse de toutes.

Si la proportion du principe sulfureux contenu dans les gaz dégagés par cette source est à la rigueur dosable, il n'en est plus de même pour celle que renferment les produits gazeux du puits Carré. J'ai fait passer dans la solution ammoniacale d'azotate de cuivre 163 litres des gaz de cette dernière source sans pouvoir obtenir, ni dans cette solution, ni dans le tube adducteur, le moindre indice de la formation du sulfure de cuivre; la quantité d'acide sulfhydrique émise par le puits Carré est donc absolument insignifiante.

Parmi les sources de Vichy qui dégagent normalement de l'acide sulfhydrique, j'ai mentionné précédemment les puits Chomel, Brosson et de Vaisse. J'aurais beaucoup désiré pouvoir donner ici une détermination de la quantité de cet acide contenue dans les produits gazeux de ces sources; mais je n'ai pu effectuer cette recherche. Par trois fois différentes, j'ai disposé mon appareil au puits Brosson: chaque fois l'intermittence irrégulière de son écoulement m'a empêché d'utiliser ce travail préliminaire. Le puits de Vaisse jaillit pendant six minutes, et émet alors beaucoup d'eau et de gaz fortement imprégné de l'odeur sulfhydrique; mais il s'arrête ensuite pendant cinquante minutes. On comprend facilement qu'il est à peu près impossible de faire à

ce puits des expériences un peu suivies. Quant au puits Chomel, son dégagement gazeux est si faible, qu'il n'aurait jamais pu fournir assez de matière pour ces recherches, et il eût été en outre impossible d'y disposer l'appareil.

Des expériences précédentes, on peut donc conclure :

1°. Que les gaz émis par les sources de Vichy ne contiennent ni oxygène ni azote ;

2°. Qu'ils sont, dans le plus grand nombre des cas, entièrement constitués par l'acide carbonique ;

3°. Que quelques sources seulement dégagent de l'acide sulfhydrique, dont la proportion la plus élevée paraît être inférieure, soit en poids, soit en volume, à $\frac{1}{1000}$ du poids ou du volume du mélange gazeux.

SECONDE PARTIE.

ANALYSES DES EAUX MINÉRALES.

La méthode d'analyse que nous avons suivie pour déterminer la composition chimique des eaux de Vichy est notablement différente de celles qui sont ordinairement adoptées dans ce genre de recherches. En général, on s'est borné à donner la liste des différents sels attribués à une eau minérale, sans préciser suffisamment les procédés analytiques suivis et les expériences ou hypothèses faites pour établir ces compositions salines ; nous nous sommes attaché, au contraire, à déterminer directement les proportions des divers principes minéralisateurs contenus dans les eaux.

Cette méthode nous a conduit à attribuer à chacune d'elles deux compositions équivalentes. Dans la première expression directe de l'expérience, nous inscrirons les proportions de bases et d'acides trouvées à l'analyse, ou admises dans les eaux à la suite d'inductions justifiées. Dans la seconde, ces principes seront réunis par le calcul à l'état de composés salins.

Le mode d'analyse dont nous allons donner la description présente incontestablement cet avantage, de mettre les re-

cherches hydrologiques à l'abri de deux causes d'erreur que présentent la plupart des méthodes connues et employées jusqu'ici : le fractionnement des dosages des divers principes, qui a pour conséquence de compliquer beaucoup ces recherches au détriment de leur précision ; l'évaporation à siccité de l'eau minérale, opération très-préjudiciable à la détermination des acides en général, et de l'acide chlorhydrique en particulier.

Nous avons déterminé la quantité pondérale de chaque acide dans une opération distincte, exécutée pour chacun d'eux sur un nouveau volume d'eau ; chaque base a été dosée en totalité, après avoir été séparée des autres principes par les procédés connus de l'analyse chimique. Enfin les substances qui, dans une plus faible proportion, concourent à la minéralisation des eaux comprises dans cette étude, ont été recherchées qualitativement, et, autant que possible, quantitativement évaluées à la suite d'expériences spéciales, exécutées tant sur les résidus d'évaporation de plusieurs litres d'eau, que sur les produits solides qu'elles abandonnent spontanément.

Les recherches effectuées sur les concrétions formées par les eaux de Vichy seront rapportées dans la partie suivante de ce travail ; ici nous décrirons seulement les expériences analytiques exécutées sur les eaux elles-mêmes.

Afin d'apporter dans cet exposé plus de précision, nous ferons l'application des procédés suivis à l'analyse d'une de ces eaux minérales ; nous choisirons pour exemple l'eau de la Grande-Grille, et pour que cet exposé lui-même présente le plus d'ordre et de clarté possible, nous en diviserons la description en cinq paragraphes, ayant chacun un objet spécial.

Nous examinerons donc successivement les résultats obtenus :

1°. Dans la détermination du poids du résidu laissé par l'évaporation de l'eau minérale ;

2°. Dans la détermination des acides , susceptibles d'être dosés dans un litre d'eau ;

3°. Dans la séparation et le dosage de la silice et des bases ;

4°. Le quatrième paragraphe comprendra les recherches spéciales, qualitatives et quantitatives, des petites quantités de substances acides ou basiques contenues dans ces eaux minérales ;

5°. Enfin, nous chercherons à trouver dans la comparaison du poids du résidu fixe et de la somme des sels neutres calculés d'après les données de l'expérience, une vérification de l'analyse.

Tous les résultats obtenus seront ensuite brièvement discutés, et enfin réunis dans un tableau synoptique.

§I. — Détermination du poids des résidus.

Cette détermination constitue un des éléments essentiels de l'analyse d'une eau minérale ; en effet, la connaissance précise du rapport qui existe entre un volume donné d'eau et le poids des sels qu'elle contient, permet d'évaluer la quantité de principes minéraux sur lesquels on opère, quand on connaît préalablement le volume d'eau mis en expérience. Nous verrons plus loin comment la notion exacte du poids de ce résidu peut être utilisée pour la vérification de l'analyse.

Deux cent cinquante centimètres cubes de l'eau de la Grande-Grille ont été évaporés à siccité et à une très-douce chaleur, dans une capsule de platine tarée ; le résidu, calciné au rouge faible, pesait 1^{er},302, ou, pour 1 litre, 5^{er},208.

§ II. — Détermination des acides.

Les acides dont le dosage est possible dans 1 litre d'eau de la Grande-Grille, sont les acides carbonique, sulfurique, phosphorique et chlorhydrique ; ils ont été déterminés dans cette eau par les procédés suivants :

1°. *Acide carbonique.* — Tous les dosages d'acide car-

bonique des eaux de Vichy et de Châteldon ont été préparés par moi-même auprès des sources et terminés à Paris. Pour cela, je mesurais exactement, à la source même, 200 centimètres cubes d'eau minérale, qui était immédiatement versée dans un flacon bouché à l'émeri, contenant une dissolution ammoniacale bien claire de chlorure de barium. Il se formait tout de suite un abondant précipité de sulfate et de carbonate de baryte; le flacon était aussitôt rempli avec de l'eau distillée, bouché, étiqueté et luté soigneusement. Tous ces précipités, transportés au laboratoire de l'École des Mines, ont été lavés par décantation, recueillis sur des filtres, enfin traités par l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau. Le carbonate de baryte seul s'est dissous, le sulfate est resté insoluble; de cette dissolution chlorhydrique filtrée on a précipité la baryte par l'acide sulfurique; le poids du sulfate de baryte, déterminé après calcination, a permis de calculer celui de l'acide carbonique; 100 parties de sulfate de baryte correspondent à 18,8 d'acide carbonique.

Deux cents centimètres cubes d'eau de la Grande-Grille ont donné 4^{gr},700 de sulfate de baryte; 1 litre aurait donné 23^{gr},500, correspondant à 4^{gr},418 d'acide carbonique.

2°. *Acide sulfurique.* — Un demi-litre d'eau de la Grande-Grille, acidulé par l'acide chlorhydrique pur, puis traité par le chlorure de barium, a donné : sulfate de baryte, 0^{gr},240; soit, par litre, 0^{gr},480; d'où, acide sulfurique sur 1 litre, 0^{gr},164.

3°. *Acide phosphorique.* — L'existence de l'acide phosphorique dans les eaux de Vichy ne saurait être mise en doute; elle a été constatée de la manière la plus formelle dans ces eaux et aussi dans les produits solides qu'elles abandonnent spontanément. La proportion de cet acide, toujours peu élevée, est quelquefois à peine appréciable; toutefois les incertitudes qui accompagnent constamment les dosages de l'acide phosphorique, surtout quand il se trouve dans une liqueur avec des bases terreuses, s'opposent à ce que je puisse attribuer une valeur absolue aux déterminations.

tions que j'en ai faites, et je ne puis guère les présenter que comme une approximation.

Dans 1 litre d'eau de la Grande-Grille, j'ai dissous environ 5 grammes de carbonate de soude pur préalablement essayé; j'ai fait bouillir pendant deux heures au moins : le carbonate de soude a précipité toutes les bases terreuses, et transformé les phosphates de ces bases en phosphate de soude. J'ai filtré la liqueur bouillante, saturé le carbonate de soude par un léger excès d'acide chlorhydrique, et de nouveau porté à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique. L'excès d'acide chlorhydrique a été saturé par l'ammoniaque, il ne s'est formé aucun précipité : ajoutant alors à cette liqueur ammoniacale du sulfate ammoniaco-magnésien, j'ai obtenu un précipité qui pesait, après calcination au rouge, 0^{sr},112; d'où, acide phosphorique, 0^{sr},070.

Ce précipité avait tous les caractères physiques du phosphate ammoniaco-magnésien; il a donné au chalumeau les réactions de l'acide phosphorique; après la calcination, je l'ai considéré comme phosphate de magnésie à 2 équivalents de base, et j'ai calculé, en conséquence, le poids de l'acide phosphorique.

4°. *Acide chlorhydrique.* — Cet acide a été dosé sur $\frac{1}{2}$ litre d'eau de la Grande-Grille, acidulée par l'acide azotique pur, puis additionnée d'un excès d'azotate d'argent. Le chlorure d'argent, recueilli dans une petite capsule de porcelaine tarée, puis fondu, pesait 0^{sr},660; par conséquent, sur 1 litre, 1^{sr},320 : d'où, acide chlorhydrique, par litre, 0^{sr},334.

§ III. — *Détermination de la silice et des bases.*

Ce paragraphe comprend seulement les séparations et dosages de la silice et des bases existant en dissolution dans 1 litre d'eau de la Grande-Grille, en quantité suffisante pour en permettre la détermination; la recherche des petites quantités de substances qui concourent également à

la minéralisation des eaux de Vichy sera exposée ultérieurement.

Pour effectuer ces séparations, j'ai mesuré exactement 1 litre d'eau, donnant, d'après la détermination précédente, 5^{gr},208 de résidu fixe. Cette eau, saturée par l'acide chlorhydrique pur, fut portée à l'ébullition pour chasser tout l'acide carbonique, évaporée à sec dans une capsule de porcelaine, puis abandonnée pendant cinq à six heures sur le bain de sable pour détruire l'état gélatineux de la silice. Le résidu de cette évaporation, humecté d'acide chlorhydrique, étendu d'eau et filtré, a laissé sur le filtre une matière grise, qui est devenue très-blanche par incinération au rouge. C'était de la silice, entièrement soluble à froid dans la potasse ; son poids était de 0^{gr},070.

La liqueur acide, saturée par l'ammoniaque, a donné un précipité floconneux, légèrement coloré en jaune, ayant tout l'aspect d'un mélange d'alumine et de sesquioxyde de fer ; il pesait 0^{gr},063. Ce précipité, bien que ressemblant à l'alumine, était en réalité, ainsi que je m'en suis assuré, du phosphate de chaux coloré par une trace de fer. En calculant la composition de ce précipité, considéré comme phosphate de chaux à 2 équivalents de base, on trouve qu'il devait contenir : chaux 0^{gr},027, laquelle devra être ajoutée à celle dosée directement.

Une détermination spéciale du protoxyde de fer effectuée sur 10 litres d'eau de la Grande-Grille, a donné, par litre, 0^{gr},002 de ce principe.

Reprenons la suite de l'analyse. Le reste de la chaux, précipité par l'oxalate d'ammoniaque, pesait, après un traitement approprié, 0^{gr},144 ; cette quantité, réunie à celle précédemment obtenue, porte à 0^{gr},171 la proportion totale de la chaux contenue dans un litre d'eau de la Grande-Grille. Nous verrons plus loin que cette chaux renfermait de la strontiane.

Les liqueurs séparées du précipité d'oxalate de chaux ont été évaporées à siccité ; on a chassé les sels ammoniacaux

par calcination, transformé le résidu en sulfates, puis effectué la séparation de la magnésie et des alcalis à l'aide de l'acétate de baryte.

La magnésie a été dosée à l'état de sulfate; le sel ainsi obtenu pesait 0^{gr},285, correspondant à magnésie caustique, 0^{gr},097.

Toutes ces séparations effectuées, il ne restait plus dans les liqueurs que la potasse et la soude; ces deux bases ont été amenées à l'état de chlorures, puis on a pris le poids de ces deux sels, après une calcination au rouge faible. Ce mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium pesait 4^{gr},985.

Il a été dissous dans l'eau, additionné de chlorure de platine, puis le tout a été fortement concentré; le résidu repris par l'alcool a donné : chlorure de platine et de potassium, 0^{gr},950, d'où chlorure de potassium, 0^{gr},289.

Le mélange des deux chlorures, fixé en poids à 4^{gr},985, contenait donc :

Chlorure de potassium.....	0,289
Chlorure de sodium.....	4,696
Total égal.....	<u>4,985</u>

En calculant d'après ces données les poids de potasse et de soude correspondant à ceux de ces chlorures, on trouve que 0^{gr},289 de chlorure de potassium répond à 0^{gr},182 de potasse, et que 4^{gr},696 de chlorure de sodium répond à 2^{gr},488 de soude.

§ IV. — *Recherche des principes contenus en petite quantité dans les eaux de Vichy.*

Les recherches spéciales auxquelles est consacré ce paragraphe ont eu pour but de constater, dans les eaux de Vichy, l'existence et, autant que possible, de déterminer la proportion de plusieurs principes qu'il eût été difficile de doser en opérant sur un volume d'eau trop restreint. Ces principes sont les acides arsénique, borique, sulfhydrique,

le fluor, l'iode, le brome, les protoxydes de fer et de manganèse, l'alumine, la strontiane, la lithine, enfin la matière organique.

Acide arsénique. — Toutes les eaux minérales du bassin de Vichy, et aussi celles de Médaque, essayées à l'appareil de Marsh, m'ont donné les réactions caractéristiques de l'arsenic. La proportion de ce principe a plusieurs fois été déterminée, et dans plusieurs eaux différentes, d'après le poids de sulfure d'arsenic obtenu après réduction du principe arsenical par l'acide sulfureux. Les poids de ces précipités étaient toujours trop peu élevés pour qu'il fût possible de tenter une analyse; le sulfure recueilli a été considéré comme sesquisulfure d'arsenic; et j'ai admis, en outre, que l'arsenic existait dans l'eau elle-même à l'état d'acide arsénique. Ces deux suppositions seront justifiées par les expériences décrites dans la troisième partie de cet extrait.

Acide borique. — M. Filhol, utilisant la réaction indiquée par M. Henry Rose, a le premier annoncé l'existence de l'acide borique dans les eaux de Vichy. Cette réaction est basée, comme on sait, sur la coloration rouge qu'acquiert le papier jaune de curcuma plongé dans un mélange d'acides chlorhydrique et borique. J'ai pu, à plusieurs reprises, vérifier l'exactitude du fait annoncé par M. Filhol; toutefois, de même que lui, je subordonnerai l'exactitude des résultats à celle de la réaction, et, sous cette réserve, j'admettrai cet acide au nombre des principes minéralisateurs des eaux de Vichy.

Acide sulfhydrique. — Quelques-unes des eaux minérales que nous étudions émettent, on le sait déjà, des traces d'acide sulfhydrique parmi leurs produits gazeux; toutefois la proportion de ce principe restée en dissolution est tellement infinitésimale, qu'elle n'est pas appréciable par les réactifs les plus sensibles; cependant il convient d'admettre des traces d'acide sulfhydrique dans les eaux des sources Lucas, Chomel, Brosson, de Vaisse, et sans doute aussi du puits Carré.

Fluor. — Cet élément n'a pas été recherché dans les eaux elles-mêmes ; mais les nombreuses expériences que j'ai faites sur les dépôts et concrétions formés par ces eaux, dans le but d'y trouver du fluor, m'ayant toujours donné des résultats négatifs, je me crois autorisé par ces insuccès à ne pas admettre cet élément dans leur composition.

Iode. — Je n'ai pas été plus heureux dans les essais nombreux que j'ai tentés afin de constater la présence de l'iode, admis dans ces eaux par quelques chimistes. J'ai toujours opéré sur 5 litres au moins, et souvent sur un volume beaucoup plus grand d'eaux minérales ; ces eaux, préalablement additionnées ou non d'un excès de potasse caustique pure (1), étaient évaporées presque à siccité ; le résidu était repris par l'alcool, la liqueur alcoolique filtrée et de nouveau évaporée à sec avec précaution. J'ai fait sur les résidus ainsi obtenus les essais les plus variés, sans pouvoir obtenir aucune des réactions caractéristiques de l'iode ; le fait de l'existence de cet élément dans les eaux que nous étudions ici est donc pour le moins fort douteux.

Brome. — Il en est de même du brome, dont j'ai vainement cherché à constater la présence dans ces eaux.

Protoxyde de fer. — Toutes les eaux minérales étudiées dans ce travail contiennent du protoxyde de fer ; la proportion de ce principe est en général peu élevée ; cependant quelques-unes d'entre elles en renferment des quantités assez grandes pour pouvoir être nettement classées parmi les eaux ferrugineuses. Ces eaux, plus particulièrement chargées de protoxyde de fer, sont celles des sources de Mesdames, de l'Enclos des Célestins, de Sainte-Marie, Elisabeth, de l'Abattoir, d'Hauterive et de Saint-Yorre.

Je ne décrirai pas ici les procédés que j'ai suivis pour

(1) Pour donner plus de fixité à l'iode, on a conseillé l'emploi de la potasse dans les recherches des petites quantités de cet élément. Il n'est pas inutile de faire remarquer que la potasse contient presque toujours un peu d'argent ; son emploi peut donc déterminer la formation d'un iodure insoluble et par conséquent nuire quelquefois au succès de ces recherches.

déterminer les chiffres inscrits dans le tableau qui résume ces recherches : je dirai seulement que les dosages du fer ont été préparés par moi-même auprès des sources ; les nombres consignés dans ce tableau représentent donc les quantités de principe ferrugineux contenues par les eaux aussitôt après leur émergence.

Protoxyde de manganèse. — Au nombre des principes constituants des eaux de Vichy, il faut ajouter aussi le protoxyde de manganèse. Tous les précipités de protoxyde de fer obtenus de ces eaux minérales en quantité suffisante pour être examinés qualitativement, ont donné les réactions du manganèse, après fusion au creuset d'argent avec un mélange de nitre et de potasse ; de plus, la présence de ce métal a été surabondamment démontrée dans les produits solides qui se forment autour des sources.

Alumine. — En soumettant à l'examen analytique le précipité formé dans les eaux de Vichy par l'ammoniaque après séparation de la silice, j'ai pu y constater la présence de l'acide phosphorique, de la chaux et du fer, mais non celle de l'alumine ; il ne serait donc pas impossible qu'on ait pris pour de l'alumine du phosphate de chaux précipité par l'ammoniaque, lequel, du reste, possède tous les caractères physiques de l'alumine hydratée.

Strontiane. — Le fait de l'existence de la strontiane dans les eaux minérales de Vichy ne peut être mis en doute ; cette base, précipitée en même temps que la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, a été déterminée dans ces précipités de la manière la plus formelle. Ces précipités étaient calcinés, dissous dans l'acide azotique pur, la dissolution était évaporée à siccité, puis le résidu traité par l'alcool à 40 degrés. Les petites quantités d'azotate restées insolubles donnaient toutes les réactions qui caractérisent la strontiane.

Lithine. — J'ai recherché cette base, trouvée par quelques expérimentateurs dans les eaux de Vichy ; j'ai opéré à plusieurs reprises sur des quantités considérables de sels alcalins provenant de ces eaux, et j'ai constamment obtenu des ré-

sultats négatifs. Il semble donc, autant du moins que le permet l'incertitude des procédés indiqués pour la détermination de la lithine, que cette base n'existe pas dans ces eaux.

Matière organique. — A l'énumération des principes précédents, il faut encore ajouter une matière organique existant à l'état de dissolution dans chacune de ces eaux, et se manifestant constamment dans les résidus de leur évaporation, auxquels elle communique une couleur grise, laquelle disparaît par une calcination prolongée au contact de l'air. Cette substance, étudiée dans une concrétion aragonitique formée par l'eau du puits Carré, se comporte comme une matière bitumineuse; et, en conséquence, je la désignerai par ce nom. Je n'ai pas cru devoir me préoccuper des métamorphoses qu'elle éprouve au contact de l'air et de la lumière; elle se transforme alors en un ou plusieurs corps organisés, et, sous ce nouvel état, son étude rentre essentiellement dans les attributions des naturalistes.

§ V. — *Vérification de l'analyse.*

Les recherches dont nous venons de donner un résumé rapide, appliquées à l'étude de l'eau de la Grande-Grille, conduisent, pour un litre, à la composition suivante, directement déduite de l'expérience. Dans cette énumération ne sont pas compris les principes dont les proportions sont indosables :

Acide carbonique.....	4,418 ^{gr}
Acide sulfurique.....	0,164
Acide phosphorique... .	0,070
Acide arsénique.....	0,001
Acide chlorhydrique. .	0,334
Silice.....	0,070
Protoxyde de fer.....	0,002
Chaux...	0,169
Strontiane.....	0,002
Magnésie.....	0,097
Potasse...	0,182
Soude...	2,488
	<hr/>
	7,997

Elle contient donc, par litre, 7^{gr},997 de substances minéralisantes; le poids des sels fixes obtenus de son évaporation est égal à 5^{gr},208; il y a, par conséquent, en faveur des résultats de l'analyse une différence en plus représentée par le nombre 2^{gr},789. Cette différence est surtout causée par l'élimination de la portion d'acide carbonique combinée à l'état de bicarbonates avec les bases ou simplement dissoute dans l'eau minérale; mais elle provient aussi de ce que les sels fixes obtenus par évaporation renfermaient des chlorures, dont le chlore est inscrit dans le tableau précédent à l'état d'acide chlorhydrique. La somme 7^{gr},997 est donc affectée en plus de la quantité 0^{gr},083, représentant le poids de l'eau correspondant à celui de l'hydrogène contenu dans 0^{gr},334 d'acide chlorhydrique.

D'un autre côté, l'exactitude des trois propositions suivantes nous paraît tout à fait démontrée :

1°. Le poids des sels fixes obtenus par évaporation d'un litre d'eau minérale représente assez exactement celui des sels neutres susceptibles de prendre naissance par la combinaison des bases et des acides dosés sur un pareil volume d'eau, pour que l'on puisse établir une comparaison entre le poids de ce résidu et la somme des sels neutres calculés d'après les données de l'analyse.

2°. La somme des sels calculés, comprenant la totalité des bases et une quantité correspondante d'acides, sera toujours la même quel que soit l'ordre dans lequel on combine ces divers principes. On pourra donc, sans préjuger aucunement la composition saline de l'eau, adopter pour ces calculs un ordre arbitraire.

3°. Enfin, les quantités représentant le poids du résidu fixe de l'eau évaporée et la somme des sels calculés devront être à peu près égales, et de cette concordance ressortira la vérification de l'analyse. Cette vérification ne sera toutefois pas applicable à l'acide carbonique, dont la plus grande partie est éliminée pendant l'évaporation.

Comme application de ces principes, je réunis dans le tableau suivant les composés neutres arbitrairement formés par la réunion des acides et des bases dosés dans un litre d'eau de la Grande-Grille.

Carbonate neutre de soude.....	3,449 ^{gr}
Carbonate neutre de potasse....	0,267
Carbonate neutre de chaux.....	0,301
Carbonate neutre de strontiane..	0,003
Carbonate neutre de magnésie...	0,200
Sulfate de soude.....	0,291
Phosphate de soude.....	0,130
Arséniate de soude.....	0,002
Chlorure de sodium.....	0,534
Silice.....	0,070
Sesquioxide de fer.....	0,002
	<u>5,249</u>

Le poids du résidu d'évaporation d'un litre de cette eau, déterminé par expérience, est égal à 5^{gr},208; la somme des sels neutres calculés est un peu plus élevée; néanmoins les nombres qui représentent ces deux quantités sont encore assez concordants; ils sont entre eux comme 100 : 100,76

Les compositions salines calculées de la même manière, d'après les résultats d'expérience obtenus dans l'analyse des autres eaux de Vichy, ont toujours donné un total un peu supérieur aux chiffres des poids de sels fixes obtenus par évaporation. Cette différence en plus provient certainement de la magnésie, qui, pendant la calcination du résidu, perd son acide carbonique, lequel lui est restitué par le calcul.

Résumé des recherches précédentes.

Les expériences décrites dans les trois premiers paragraphes de l'exposé qui précède, c'est-à-dire la détermination du poids des sels fixes, et les dosages des acides et des bases contenus dans un litre d'eau en proportions suffisantes pour

l'analyse, ont été exécutées sur toutes les eaux minérales comprises dans cette étude. Plusieurs fois constatés sur un certain nombre de ces eaux, les résultats obtenus dans les recherches spéciales mentionnées dans le quatrième paragraphe ont été étendus par induction aux autres eaux minérales. Ces résultats nous conduisent à éliminer de leur composition le fluor, l'iode, le brome, la lithine et l'alumine. Nous sommes, au contraire, autorisé à admettre qu'elles renferment les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, arsénique, borique, chlorhydrique, et, dans quelques cas particuliers, sulfhydrique; elles contiennent encore de la silice, du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de la chaux, de la strontiane, de la magnésie, de la potasse, de la soude, et une matière organique bitumineuse.

Toutefois, nous sommes loin d'affirmer que la composition chimique attribuée dans les tableaux suivants à chacune de ces eaux minérales soit définitive, et il est, au contraire, très-probable que le nombre des principes énumérés ci-dessus s'accroîtra à mesure que les découvertes incessantes de la chimie mettront entre les mains des expérimentateurs des procédés d'investigation plus sensibles.

Ces tableaux comprennent les proportions de bases et d'acides trouvées ou admises dans chacune des eaux minérales qui font le sujet de ce travail; le poids du résidu de sels fixes déterminé par expérience; celui des sels neutres calculés d'après les proportions des principes acides et basiques. La comparaison de ces deux derniers nombres sert de vérification aux analyses, et, pour rendre plus nette cette comparaison, nous avons inscrit au-dessous le rapport centésimal existant entre ces deux nombres.

Toutes ces quantités sont exprimées en grammes et fractions du gramme, et rapportées à 1 litre d'eau.

Tableau comprenant les proportions des divers principes, acides et basi

Désignat. des localit.	Vichy.					
	GRANDE-GRILLE.	PUITS-CHOMEL.	PUITS-CARRÉ.	LUCAS.	HÔPITAL.	CÉLESTINS
Acide carbonique....	4,418	4,429	4,418	5,348	4,719	4,705
» sulfurique....	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164
» phosphorique..	0,070	0,038	0,015	0,038	0,025	0,050
» arsénique.....	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
» borique.....	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
» chlorhydrique.	0,334	0,334	0,334	0,324	0,324	0,334
Silice.....	0,070	0,070	0,068	0,050	0,050	0,060
Protoxyde de fer....	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Protoxyde de mangan.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Chaux.....	0,169	0,166	0,164	0,212	0,222	0,180
Strontiane.....	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
Magnésic.....	0,097	0,108	0,107	0,088	0,064	0,105
Potasse.....	0,182	0,192	0,196	0,146	0,228	0,163
Soude.....	2,488	2,536	2,445	2,501	2,500	2,560
Matière bitumineuse.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Totaux.....	7,997	8,042	7,916	8,877	8,302	8,327

Poids des résidus de sels fixes déterminés expérimentalement; sommes ci-dessus; rapports centésimaux exi

Poids des résidus fixes	5,208	5,248	5,160	5,204	5,264	5,320
Poids des sels neutres.	5,249	5,351	5,181	5,244	5,326	5,388
Les poids des résidus sont à ceux des sels neutres comme 100 est à.....	100,76	101,98	100,40	100,76	101,17	101,27

contenues dans 1 litre de chacune des eaux minérales du bassin de Vichy.

Vichy.		Vaisse.	Hauterive.	Saint-Yorre.	Route de Cusset.	Cusset.		
PUITS MOISSON.	PUITS de l'Enclos des Célestins.	PUITS DE VAISSE.	PUITS D'HAUTE- RIVE.	SOURCE de SAINT YORRE	PUITS de MESDAMES.	PUITS de L'ABATTOIR.	PUITS DE SAINT- MARIE.	PUITS ÉLISABETH.
5,071	5,499	4,831	5,640	4,957	5,029	5,376	5,329	5,189
0,177	0,177	0,137	0,164	0,153	0,141	0,164	0,192	0,192
0,076	0,044	0,088	0,025	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,344	0,334	0,318	0,334	0,324	0,222	0,334	0,283	0,293
0,055	0,065	0,041	0,071	0,052	0,032	0,032	0,025	0,034
0,002	0,013	0,002	0,008	0,005	0,012	0,018	0,024	0,010
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,239	0,276	0,265	0,168	0,200	0,235	0,282	0,257	0,275
0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
0,068	0,076	0,122	0,160	0,153	0,136	0,170	0,148	0,147
0,151	0,273	0,115	0,098	0,121	0,098	0,142	0,133	0,131
2,500	2,485	1,912	2,368	2,409	1,957	2,531	2,344	2,397
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
8,687	9,248	7,835	9,039	8,378	7,866	9,054	8,739	8,972

sels neutres calculés d'après les proportions d'acides et de bases inscrites entre ces deux quantités.

5,280	5,456	4,408	4,960	5,120	4,420	5,480	5,092	5,160
5,283	5,533	4,355	5,038	5,148	4,334	5,572	5,152	5,238
00,05	101,41	98,79	101,57	100,54	98,10	101,68	101,17	101,51

De même que les eaux du bassin de Vichy, celles de Médague renferment sans doute aussi de l'acide borique, du protoxyde de manganèse et de la strontiane.

Cette eau, beaucoup plus chargée de sels calcaires qu'aucune de celles de Vichy, doit très-probablement, par cette raison, contenir plus de strontiane.

Par manque de matière, les déterminations qualitatives ou quantitatives des trois principes ci-dessus désignés n'ont pas été effectuées; en conséquence, nous ne pouvons ni affirmer ni infirmer leur présence dans cette eau.

Composition chimique de 1 litre d'eau de Médague.

Acide carbonique.....	4,053 ^{gr}
» sulfurique.....	0,140
» phosphorique.....	traces.
» arsénique.....	0,001
» borique.....	?
» chlorhydrique.....	0,698
Silice.....	0,063
Protoxyde de fer.....	0,006
Protoxyde de manganèse.....	?
Chaux.....	0,746
Strontiane.....	?
Magnésie.....	0,301
Potasse.....	0,150
Soude.....	1,232
Matière organique.....	traces.
	<hr/>
	7,390
Poids du résidu d'évaporation.....	4,400
Poids des sels neutres calculés.....	4,519
Rapport centésimal.....	102,70

Les observations précédentes s'appliquent aussi aux eaux minérales de Châteldon et de Brugheas; nous laisserons indécis le point de savoir si elles contiennent ou non du manganèse, de la strontiane et de l'acide borique.

Les deux sources de Châteldon renferment des traces d'arsenic, dont la présence n'a pas été démontrée dans l'eau de Brugheas; cette dernière est beaucoup plus chargée de matière organique que celles de Châteldon.

Le tableau synoptique suivant comprend la composition chimique de 1 litre de chacune de ces eaux minérales.

DÉSIGNATION DES LOCALITÉS	Châteldon.		Brugheas.
	PUITS CARRÉ.	PUITS ROND.	
DÉSIGNATION DES SOURCES			
Acide carbonique	gr 3,327	gr 3,863	gr 0,864
» sulfurique	0,020	0,020	0,014
» phosphorique	0,153	0,064	0,025
» arsénique	traces.	traces.	?
» borique	?	?	?
» chlorhydrique	0,005	0,010	0,076
Silice	0,062	0,100	0,036
Protoxyde de fer	0,012	0,017	0,011
Protoxyde de manganèse	?	?	?
Chaux	0,355	0,555	0,088
Strontiane	?	?	?
Magnésie	0,079	0,117	0,048
Potasse	0,025	0,048	0,029
Soude	0,242	0,334	0,431
Matière organique	traces.	traces.	non dosée.
	4,280	5,128	1,622
Poids des résidus	1,315	1,992	1,104
Poids des sels neutres calculés.	1,392	2,036	1,112
Rapports centésimaux	106,31	102,20	100,72

Source naturelle de Seuillet.

L'eau de Seuillet ne peut, en aucune manière, être considérée comme une eau minérale ; elle laisse par litre seulement 0^{gr},330 de résidu fixe, et contient à peine quelques centigrammes de principes alcalins.

Le dosage des acides effectué sur 1 litre et celui des bases sur le résidu de l'évaporation de 5 litres d'eau m'ont donné les nombres suivants :

Acide carbonique.....	0,481 ^{gr}
Acide sulfurique.	0,031
Acide chlorhydrique. ...	0,023
Silice.....	0,015
Protoxyde de fer..	traces.
Chaux.....	0,102
Magnésie.....	0,054
Alcalis.....	0,042
	<u>0,748</u>

La composition chimique précédente est celle d'une eau potable, un peu chargée de calcaire, et non celle d'une eau médicinale ; cette source présente donc peu d'intérêt, et j'ai donné ici son analyse dans le seul but de fixer le degré de confiance qu'elle peut inspirer comme agent thérapeutique.

Les tableaux qui précèdent réunissent toutes les recherches et analyses effectuées sur les eaux minérales comprises dans ce travail. Nous avons inscrit dans ces tableaux les proportions d'acides et de bases déterminées par expérience, et si, pour un certain nombre de ces déterminations, nous avons eu recours à quelques hypothèses, elles ont toujours été indiquées et, autant que possible, justifiées.

Le mode d'analyse suivi dans le cours de cette étude nous a sans doute permis de doser, avec quelque exactitude, les quantités de ces divers principes; mais il ne nous donne aucun renseignement sur la nature des composés salins tenus en dissolution par les eaux examinées. Envisagée à ce dernier point de vue, cette méthode peut donc paraître insuffisante; en réalité, elle partage cette insuffisance avec toutes les méthodes connues, et, en définitive, elle donne tout ce qu'il est possible d'obtenir par voie d'expérimentation dans les recherches hydrologiques, c'est-à-dire la connaissance des proportions des bases et des acides contenues dans les eaux.

C'est là, nous ne craignons pas de le dire, la seule conséquence positive qui puisse être rigoureusement déduite des faits constatés par expérience, et il n'existe aucune méthode d'analyse qui permette d'établir avec certitude la nature ni la proportion des sels existant dans l'eau avant les recherches analytiques. L'interprétation des résultats observés, et, par suite, la détermination de la composition saline des eaux, reposent donc entièrement sur des hypothèses; ajoutons que, dans la majorité des cas, ces hypothèses n'ont aucune base précise.

Sans doute le dernier mot de l'analyse des eaux minérales serait donné, et leur étude serait alors complète, si l'on pouvait expérimentalement acquérir la connaissance réelle des composés salins qu'elles contiennent; mais il n'en est pas ainsi: malgré les nombreuses et savantes recherches

dont elles ont été l'objet, le problème difficile de l'appréciation de leur constitution saline présente toujours la plus grande obscurité. A la rigueur, ce problème n'est peut-être pas absolument insoluble, mais nous pouvons hautement affirmer qu'il n'a pas encore été résolu.

En effet, pour pouvoir attribuer à la composition chimique d'une eau minérale les différents composés salins, séparés au moyen des dissolvants successifs par exemple, du résidu d'évaporation de cette eau, il faut évidemment admettre que chacun des sels dont le mélange constitue le résidu préexistait dans la dissolution primitive, et aussi que l'action des dissolvants se borne à isoler ces sels les uns des autres, sans occasionner dans le mélange aucunes transformations ou décompositions réciproques. Or il est bien certain que ces deux hypothèses sont également inexactes : la première n'est pas un instant discutable devant les nombreux exemples de doubles décompositions accumulés par Berthollet dans son *Essai de Statique chimique* (1) ; quant à la seconde, la citation suivante, extraite du même livre (2), démontre que l'action des dissolvants ne se borne pas à séparer les uns des autres les sels contenus dans les résidus d'évaporation des eaux minérales :

« Que l'on ait un résidu incristallisable composé de potasse, d'acide nitrique, d'acide muriatique et de chaux, l'action mutuelle de ces substances et celle de l'eau qu'elles retiennent empêche que la potasse ne puisse cristalliser avec les deux acides, ou avec celui des deux qui doit l'emporter en raison de sa quantité : on mêle de l'alcool à ce liquide ; celui-ci prend la combinaison de la chaux avec les acides, et celle que forme la potasse se précipite.

(1) *Essai de Statique chimique*, pages 102 et suivantes ; édition de 1803.

(2) *Ibidem*, page 306.

» On ne sépare pas simplement le nitrate ou le muriate
» de potasse du nitrate ou du muriate de chaux, car ces
» substances produisaient une seule combinaison, dans
» dans laquelle chacune exerçait son action. C'est l'al-
» cool qui détermine la formation et la séparation de ces
» sels, etc., etc. »

Le mode d'analyse des eaux minérales par évaporation et traitement du résidu par les dissolvants successifs, ne peut donc pas conduire à la connaissance positive de la nature, ni de la proportion des composés salins qu'elles contiennent; c'est aussi l'opinion émise par Murray, dans l'extrait suivant de son *Mémoire sur l'Analyse des Eaux minérales* (1).

« S'il était vrai que les sels retirés d'une eau mi-
» nérale par l'évaporation, ou par tout autre procédé ana-
» logue, en fussent réellement les ingrédients, il ne reste-
» rait plus de doute sur la supériorité de la méthode
» directe d'analyse, et même sur la nécessité absolue de
» l'employer; mais il ne faut pas des exemples, je crois,
» pour prouver que cette conclusion n'est pas nécessaire-
» ment vraie. La concentration par l'évaporation doit, dans
» plusieurs cas, changer l'état de combinaison, et les sels
» obtenus sont, en conséquence, fréquemment des produits
» de l'opération, et non des éléments primitifs. »

Dans sa célèbre étude des eaux de Carlsbad, Berzelius, nous donnant l'exemple, s'est abstenu de toute interprétation théorique; il s'est borné à inscrire dans ses tableaux d'analyse les sels ou principes obtenus par expérience, tels qu'ils se sont présentés dans le cours de ses recherches. En agissant ainsi, il a été conséquent avec l'opinion consignée dans l'extrait suivant de son *Mémoire* (2) :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XVI, page 160; 1817.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XXVIII, page 258; 1825.

« Mais, jusqu'à présent, aucun des degrés d'affinité » n'est assez connu pour que nous puissions le comparer » exactement avec d'autres, et il est, par conséquent, ma- » thématiquement impossible de déduire avec certitude du » résultat de l'analyse comment les acides et les bases sont » combinés dans la dissolution commune. »

Nous n'avons donc jusqu'ici aucun renseignement positif qui puisse nous permettre de déterminer avec certitude la constitution saline des eaux minérales; le problème a cependant reçu une solution, celle de la combinaison probable de toutes les bases avec tous les acides, formulée en ces termes par Gay-Lussac (1) :

« Il faut de toute nécessité que l'échange les précède » (les séparations), et on ne peut satisfaire à ces diverses » causes de séparation qu'en admettant qu'au moment du » mélange, avant toute séparation, il y a un véritable » pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que » les acides se combinent indifféremment avec les bases, et » réciproquement...., etc. »

En résumé, il résulte évidemment de ce qui précède qu'il est impossible d'acquérir avec certitude, soit par voie d'expérimentation, soit par voie d'induction théorique, aucune notion positive sur la nature et la proportion des composés que forment entre eux les bases et les acides contenus dans les eaux minérales.

Ce principe, rigoureusement vrai dans la très-grande majorité des cas, est néanmoins susceptible de quelques modifications dans des circonstances tout à fait spéciales. Ainsi une eau peut à la rigueur ne contenir qu'une seule base ou un seul acide, et, dès lors, le doute n'est plus permis; la prédominance de certains éléments peut être telle relative-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome LXX, page 430; 1839.

ment à celle des autres substances, qu'il résulte de ce fait une notion précise sur la nature au moins d'un composé salin. C'est ce qui arrive pour les eaux de Vichy, dans lesquelles il est impossible de ne pas admettre l'existence du bicarbonate de soude. Toutefois, et même dans ces cas tout spéciaux, si l'on peut se prononcer à coup sûr sur la nature de quelques-uns des sels; il est bien certain qu'il n'en est plus de même quant à leurs proportions, lesquelles, nous devons le dire, nous semblent absolument indéterminables.

La science manque donc tout à fait de données positives qui conduisent avec certitude à la connaissance réelle de la constitution saline des eaux minérales. La seule solution qu'ait reçue jusqu'à ce jour ce difficile problème, c'est l'hypothèse, admise par Berthollet, Berzelius et Gay-Lussac, d'une action chimique réciproque, déterminant la formation simultanée de toutes les séries des combinaisons auxquelles la réunion des bases et des acides peut donner lieu. Mais, il faut le reconnaître, cette solution n'est pas pratique, car dans les eaux de Vichy, par exemple, nous avons constaté l'existence de sept bases et de six acides, et, par conséquent, ces eaux, conformément à l'induction théorique admise par ces illustres savants, devraient contenir quarante-deux sels. Ce n'est pas tout, et la difficulté n'est levée qu'en partie par cette induction; car il resterait encore à déterminer les proportions relatives de ces nombreux composés, ce qui est absolument impossible.

Les compositions salines ordinairement attribuées aux eaux minérales sont donc toutes établies sur des données plus ou moins hypothétiques; de ce fait résulte la conséquence suivante: Puisque rien ne démontre la préexistence des composés salins extraits d'une eau minérale dans le cours des recherches analytiques, il est bien évident que ces recherches ne peuvent rien donner de plus que la con-

naissance des proportions des bases et des acides, et conséquemment, qu'en dehors de cette donnée positive, tout est sujet à discussion dans les résultats obtenus à la suite des recherches hydrologiques.

Toutefois ces compositions salines, même hypothétiques, présentent l'avantage réel de donner des indications au moins approximatives sur les propriétés thérapeutiques des eaux, en ce sens qu'elles signalent à l'attention des médecins l'existence de certains produits particuliers auxquels elles peuvent emprunter une action curative spéciale; enfin, cette manière de représenter la constitution chimique des eaux minérales est sanctionnée par un long usage.

Nous nous conformerons à cet usage, et nous formulerons pour chacune des eaux qui font le sujet de ce travail une composition nouvelle, réunissant à l'état de combinaisons salines les principes déterminés expérimentalement. Mais, nous le disons expressément, en agissant ainsi, nous n'avons ni l'intention ni la prétention d'émettre aucun jugement explicite et définitif sur le mode d'arrangement de ces principes, ni sur la constitution chimique de ces eaux minérales. Les compositions salines inscrites dans les tableaux suivants sont donc entièrement hypothétiques; déterminées par le calcul, d'après les résultats directs de l'expérience, elles sont tout au moins possibles; ajoutons encore qu'elles sont tout aussi probables qu'aucune des formules équivalentes que l'on pourrait, en faisant une autre hypothèse, déduire au même titre des données de l'analyse.

Pour combiner entre elles les proportions d'acides et de bases précédemment assignées à chacune des eaux minérales que nous étudions ici, nous avons suivi le mode de distribution des principes adopté par MM. Berthier et Puvion et par M. Longchamp, dans leurs études des eaux de

Vichy. Ce mode de distribution consiste à transformer en sels à base de soude tous les acides autres que l'acide carbonique ; puis à transformer en bicarbonates le surplus de la soude et tous les autres oxydes métalliques. Ces opérations effectuées, il reste une partie de l'acide carbonique que nous avons inscrit dans la formule définitive comme acide libre. Il n'est pas inutile de faire remarquer que ce mode d'évaluation arbitraire des composés salins conduit à peu près aux mêmes résultats que ceux obtenus par Berzelius dans ses recherches expérimentales sur les eaux de Carlsbad.

Tous les sels attribués dans les tableaux suivants à chacune des eaux minérales étudiées dans ce travail sont anhydres ; leurs proportions sont exprimées en grammes et fractions du gramme, et rapportées à 1 litre d'eau.

Tableau comprenant les quantités des divers composés salins, hypothétique.

Désignation des localités.	Vichy.					
	GRANDE-GRILLE.	PUITS GROMEL.	PUITS CARRÉ.	LUCAS.	HÔPITAL.	CÉLESTINS
Acide carbonique libre...	0,908	0,768	0,876	1,751	1,067	1,049
Bicarbonate de soude.....	4,883	5,091	4,893	5,004	5,029	5,103
» de potasse.....	0,352	0,371	0,378	0,282	0,440	0,315
» de magnésium.....	0,303	0,338	0,335	0,275	0,200	0,328
» de strontiane.....	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005
» de chaux.....	0,434	0,427	0,421	0,545	0,570	0,462
» de protoxyde de fer..	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
» de prot. de manganèse	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Sulfate de soude.....	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291
Phosphate de soude.....	0,130	0,070	0,028	0,070	0,046	0,091
Arséniate de soude.....	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Borate de soude.....	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Chlorure de sodium.....	0,534	0,534	0,534	0,518	0,518	0,534
Silice.....	0,070	0,070	0,068	0,050	0,050	0,060
Mat. organ. bitumineuse..	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Totaux.....	7,914	7,959	7,833	8,797	8,222	8,244

attribués à 1 litre de chacune des eaux minérales du bassin de Vichy.

Vichy.		Com- mune de Vaisse.	Haute- rive.	Saint- Yorre.	Route de Cusset.	Cusset.		
PUITS DE BROSSON.	PUITS DE L'ENGLIS DES CÉLESTINS.	PUITS DE VAISSE.	PUITS D'HAUTE- RIVE.	SOURCE DE S. YORRE.	PUITS DE MESDAMES.	PUITS DE L'ABATTOIR.	PUITS DE SAINTE- MARIE.	PUITS ÉLISABETH.
1,555	1,750	1,968	2,183	1,333	1,908	1,405	1,642	1,770
4,857	4,910	3,537	4,687	4,881	4,016	5,130	4,733	4,837
0,292	0,527	0,222	0,189	0,233	0,189	0,274	0,262	0,253
0,213	0,238	0,382	0,501	0,479	0,425	0,532	0,463	0,460
0,005	0,005	0,005	0,003	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
0,614	0,710	0,631	0,432	0,514	0,604	0,725	0,692	0,707
0,004	0,028	0,004	0,017	0,010	0,026	0,040	0,053	0,022
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,314	0,314	0,243	0,291	0,271	0,250	0,291	0,340	0,340
0,140	0,081	0,162	0,046	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
0,550	0,534	0,508	0,534	0,518	0,355	0,534	0,453	0,468
0,055	0,065	0,041	0,071	0,052	0,032	0,032	0,025	0,034
traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
8,601	9,165	7,755	8,956	8,298	7,811	8,971	8,669	8,897

La formule théorique suivante comprend, réunis à l'état de composés salins, les acides et les bases déterminés par l'analyse dans l'eau de Médague.

Cette formule, calculée d'après les mêmes principes que celles consignées dans le tableau précédent, fait très-nettement ressortir les différences considérables qui existent entre l'eau minérale de Médague et celles du bassin de Vichy.

Proportions des composés salins attribués, par le calcul, à 1 litre d'eau de Médague.

° Acide carbonique libre.	1,336 ^{gr}
Bicarbonate de soude.	1,290
» de potasse.	0,290
» de magnésie.	0,942
» de strontiane.	?
» de chaux.	1,918
» de protoxyde de fer.	0,013
» de protoxyde de mangan.	?
Sulfate de soude.	0,248
Phosphate de soude.	traces.
Arséniate de soude.	0,002
Borate de soude.	?
Chlorure de sodium.	1,116
Silice.	0,063
Matière organique.	traces.
	<hr/>
	7,218

Voici enfin le résultat de l'application des mêmes principes aux eaux de Châteldon et de Brugheas; les quantités sont également rapportées à 1 litre d'eau minérale :

DÉSIGNATION DES LOCALITÉS....	Châteldon.		Brugheas.
	PUITS CARRÉ.	PUITS ROND.	BRUGHEAS.
Acide carbonique libre.....	ST 2,429	ST 2,308	ST 0,108
Bicarbonate de soude.....	0,232	0,629	0,811
» de potasse.....	0,048	0,092	0,056
» de magnésie....	0,247	0,367	0,150
» de strontiane..	?	?	?
» de chaux.....	0,912	1,427	0,226
» de prot. de fer.	0,026	0,037	0,024
» de prot. de mangan.	?	?	?
Sulfate de soude.....	0,035	0,035	0,025
Phosphate de soude.....	0,231	0,117	0,046
Arséniate de soude.....	traces.	traces.	?
Borate de soude.....	?	?	?
Chlorure de sodium.....	0,008	0,016	0,122
Silice.....	0,062	0,100	0,036
Matière organique.....	traces.	traces.	traces.
	4,280	5,128	1,604

La somme des sels attribués par le calcul à chacune des eaux minérales dont la composition théorique est consignée dans les tableaux qui précèdent, est moins élevée que celle des principes déterminés par expérience dans les mêmes eaux.

Cette différence, directement proportionnelle au poids de l'acide chlorhydrique, est due à l'élimination d'eau produite par la transformation en chlorure de sodium de la totalité de cet acide et d'une proportion correspondante de soude. Inappréciable pour les eaux de Châteldon, très-sensible pour toutes celles du bassin de Vichy, cette différence atteint son maximum dans la composition calculée de l'eau de Médague, laquelle, en effet, est la plus riche de toutes en acide chlorhydrique. Ce désaccord entre les résultats de l'expérience et ceux de la théorie n'est donc qu'apparent.

Nous devons encore aller au-devant d'une objection qu'il serait, à la rigueur, possible de faire relativement à l'évaluation des quantités de quelques-uns des composés salins incrits dans ces mêmes tableaux. Chacun sait que les calculs des combinaisons salines ne sont jamais absolument exacts; ces légères inexactitudes sont beaucoup plus sensibles quand elles se rapportent aux combinaisons formées par les principes dont les proportions sont infinitésimales.

C'est ainsi qu'il est facile de constater que le poids du bicarbonate de strontiane a été évalué dans quelques cas trop haut, et qu'au contraire, en admettant que $0^{\text{er}},002$ de protoxyde de fer correspondent à $0^{\text{er}},004$ de bicarbonate, on a dosé un peu trop bas le poids de ce dernier sel. De même $0^{\text{er}},001$ d'acide arsénique ne produit pas, en réalité, $0^{\text{er}},002$, mais seulement $0^{\text{er}},0015$ d'arséniate de soude.

Dans les exemples précités, l'erreur est toujours inférieure à 1 milligramme, et il eût été très-facile de la faire disparaître en inscrivant dans la composition calculée un quatrième ou un cinquième chiffre décimal.

Nous aurions ainsi obtenu, il est vrai, des rapports plus rigoureux, mais, par contre, beaucoup plus compliqués et aussi moins faciles à saisir; enfin, on ne peut contester que l'exactitude plus grande que présente en apparence cette manière d'exposer les résultats des analyses ne soit tout à fait illusoire.

Si l'on veut bien réfléchir aux nombreuses causes d'incertitude qui accompagnent ces recherches difficiles, telles que les évaporations réitérées, les pertes inévitables de matière, l'infidélité relative des procédés de séparation, l'impureté des réactifs, etc., etc., on conviendra que rien n'est moins certain que la détermination positive du chiffre des milligrammes; par conséquent, à fortiori, ne peut-on pas du tout compter sur la valeur des divisions décimales de ce dernier chiffre.

Par toutes ces raisons, nous avons mieux aimé laisser subsister ces légères erreurs de calcul qui, par le fait, n'influencent pas d'une manière sensible l'exactitude de l'évaluation des sels inscrits dans les tableaux précédents.

Quelques hydrologues pensent que la silice contenue dans les eaux minérales s'y trouve le plus souvent à l'état de silicate à base de soude ou d'alumine; la présence de ces deux sels a notamment été indiquée dans les eaux de Vichy.

A la rigueur, l'existence d'une combinaison de silice et de soude dans les eaux n'est pas impossible, mais il nous semble extrêmement peu probable qu'il en soit de même du silicate d'alumine; et, en effet, tout ce que nous connaissons des propriétés chimiques de ce composé tend à le représenter comme un corps essentiellement insoluble.

Du reste, il est facile d'expliquer la présence dans les eaux minérales des petites quantités de silice qu'elles contiennent le plus ordinairement, sans admettre pour cela que cette substance doive nécessairement être engagée dans une combinaison saline. La silice gélatineuse est soluble dans l'eau pure, dans l'eau chargée d'acide carbonique, et surtout dans les dissolutions des carbonates alcalins. Ces trois conditions, favorables à la solubilité de cette substance, se trouvent réunies simultanément dans les eaux minérales de Vichy, et, par conséquent, nous admettrons que la silice y existe à l'état de dissolution pure et simple.

Dans son excellent article sur les eaux minérales (1), M. Chevreul a émis la même opinion relativement à l'état de la silice dans les eaux naturelles. La citation suivante, extraite du travail de ce savant chimiste, est on ne peut plus explicite :

« Plusieurs personnes pensent que la silice qui se trouve » dans les eaux naturelles y est toujours tenue en dissolu-

(1) *Dictionnaire des Sciences naturelles*, tome XIV, page 131; 1819.

» tion dans un alcali ; mais rien n'est moins vraisemblable... Si nous nions que la soude soit le dissolvant de la silice, nous reconnaissons cependant que cet alcali diminue la cohésion de cette substance, et que, par conséquent, il doit favoriser l'action que l'eau et la chaleur exercent sur elle. »

TROISIÈME PARTIE.

ANALYSE DES DÉPÔTS ET CONCRÉTIONS FORMÉS PAR LES EAUX MINÉRALES DE VICHY ; ALTÉRATIONS QU'ELLES SONT SUSCEPTIBLES D'ÉPROUVER.

Les deux précédentes parties de ce travail comprennent l'exposé des recherches exécutées sur les produits gazeux émis par les eaux minérales antérieurement énumérées, et sur les eaux elles-mêmes. Nous réunirons dans ce chapitre l'ensemble des expériences effectuées sur les produits solides qu'elles abandonnent spontanément. Dans ces nouvelles expériences seront plus spécialement recherchés le fluor, le manganèse, la strontiane, la matière organique, etc., etc ; nous déterminerons aussi l'état sous lequel existe l'arsenic dans plusieurs de ces produits. Déjà, par anticipation, nous nous sommes servi de quelques-uns de ces résultats dans la discussion de la constitution chimique des eaux minérales que nous étudions ici ; l'exposé des procédés suivis pour obtenir ces résultats sera donc en même temps une vérification de ceux déjà formulés, et une justification des hypothèses admises. De l'ensemble de ces recherches, il nous sera en outre possible de tirer quelques inductions relatives aux altérations que peuvent éprouver ces eaux minérales dans quelques circonstances particulières ; et dans le but de préciser davantage ces altérations, nous en examinerons analytiquement quelques cas spéciaux.

Les substances examinées dans ce chapitre sont assez nombreuses, et leur étude a souvent nécessité l'emploi de

procédés analytiques différents de ceux précédemment décrits. Afin d'apporter plus d'ordre, de précision et de clarté dans l'exposé de ces recherches, il nous a semblé utile de le faire précéder d'un catalogue comprenant une description sommaire de chacun des produits soumis à l'examen ; les résultats obtenus seront ensuite présentés dans des tableaux synoptiques.

Nous examinerons ainsi successivement :

1°. *Concrétion calcaire de la Grande-Grille.* — L'orifice d'émergence de la source de la Grande-Grille est entouré de toutes parts par une masse de calcaire concrétionné évidemment produit par l'eau minérale, et paraissant s'étendre assez loin autour de cette source. Cette substance présente les caractères minéralogiques suivants : chaux carbonatée saccharoïde, cariée, avec cavités intérieures colorées par de l'ocre, et tapissées, dans certains points, de chaux carbonatée cristallisée ; parties noires, peut-être manganésifères.

2°. *Concrétion calcaire du puits Carré.* — La formation de cette concrétion est toute récente ; depuis le mois d'octobre 1847 jusqu'en novembre 1853, les eaux du puits Carré ont incrusté la paroi intérieure des cavités d'où elles jaillissent, d'une épaisseur de près de 10 centimètres de cette matière. C'est une aragonite à couches planes et parallèles soudées entre elles ; cassure fibreuse à fibres perpendiculaires aux plans de jonction ; surfaces de séparation lisses ; couleur grise.

3°. *Concrétion calcaire de la source Lucas.* — Cette substance a été recueillie, il y a quelques années, par M. Batillat, dans les fouilles exécutées autour de la source Lucas ; c'est une concrétion calcaire, à cassure compacte, conchoïde, avec fentes irrégulières remplies d'une matière blanche, fibreuse, cristallisé ; surface naturelle mamelonnée et comme vernissée ; couleur grise.

4°. *Concrétion calcaire des Célestins.* — Détachée par

moi-même de l'énorme concrétion aragonitique connue à Vichy sous le nom de *Rocher des Célestins*. L'échantillon sur lequel j'ai opéré présente les caractères minéralogiques suivants : aragonite fibreuse, passant à la variété bacillaire; structure testacée, avec des surfaces de jonction mamelonnées et tuberculeuses; éclat vitreux parallèlement et éclat gras perpendiculairement aux fibres.

5°. *Dépôt très-ancien du puits Carré*. — Remis au bureau d'essai de l'École des Mines, par M. Leroy, commissaire spécial du Gouvernement près l'établissement thermal de Vichy. L'échantillon que j'ai examiné était assez volumineux et d'une couleur générale grise, sur laquelle tranchent des zones brunes ferrugineuses. Ces parties ferrugineuses sont beaucoup plus dures que les autres; tout le fragment est cristallin, et formé de fibres rayonnantes et concentriques.

6°. *Incrustation récente du puits Chomel*. — Cette matière, recueillie par M. Leroy, a pris naissance pendant l'hiver 1851-1852; elle enveloppait totalement un brin de paille qui lui servait en quelque sorte de noyau; elle était disposée en couches concentriques, rayonnantes, cristallines, et présentait la forme d'un cône allongé; blanche dans sa partie la plus large, elle était fortement ocreuse dans sa partie la plus étroite.

7°. *Dépôt de la source de l'Hôpital*. — C'est encore à l'obligeance de M. Leroy que je dois l'échantillon de ce dépôt sur lequel j'ai fait mon analyse. Le fragment que j'ai eu à ma disposition était volumineux, lisse à la surface, rugueux et cristallin à l'intérieur; il était formé de zones concentriques et rayonnantes, séparées d'une manière irrégulière par des bandes brunes ferrugineuses; la matière était assez compacte.

8°. *Boue formée par l'eau du puits Carré*. — La source du puits Carré fournit la plus grande partie de l'eau employée pour bains dans le grand établissement thermal de

Vichy. Pour assurer un service extrêmement actif dans la saison pendant laquelle les malades se rendent à Vichy, on recueille cette eau dans de grands réservoirs. C'est au fond de l'un de ces réservoirs qu'a été recueillie, par M. Leroy, la substance dont il est ici question. Cette boue est composée, pour la plus grande partie, d'écaillés cristallines, mélangées d'une matière pulvérulente et de quelques fragments de sable quartzeux. Sa couleur est grise ; elle la doit à une matière organique, car elle devient à peu près blanche par incinération.

9°. *Sédiment de l'eau de la source Lucas.* — L'eau minérale de la fontaine Lucas, conservée pendant quelque temps dans les réservoirs où on la recueille pour le service des bains, ne tarde pas à se couvrir d'une croûte de matières calcaires ; ces croûtes, devenues plus cohérentes et plus denses, se brisent et se précipitent au fond des réservoirs, où on les trouve sous forme de boues. L'échantillon que j'ai étudié avait été recueilli, avant sa précipitation, à la surface même de l'eau, par les soins de M. Leroy : il était formé de paillettes cristallines tout à fait blanches, brillantes et assez volumineuses.

10°. *Dépôt calcaire du puits Sainte-Marie.* — Ce dépôt s'est formé dans l'aqueduc souterrain qui conduit l'eau du puits Sainte-Marie à l'établissement thermal de Cusset. Je dois à l'obligeance de M. Bertrand l'échantillon sur lequel j'ai opéré. Cette substance est d'une couleur rougeâtre uniforme, cristalline, concrétionnée, très-friable.

Les substances ci-dessus énumérées proviennent, sauf toutefois la dernière, des anciennes sources de Vichy ; elles sont essentiellement calcaires, peu arsenicales, et en général assez compactes. Les produits suivants, déposés par les eaux minérales franchement ferrugineuses, amenées au jour par des sondages artésiens, sont, au contraire, peu chargés de carbonate de chaux, et toujours pulvérulents ; ils sont principalement formés de sesquioxyde de fer, et admettent en

outré, dans leur composition, des proportions d'arsenic de beaucoup supérieures à celles trouvées dans les matières précédentes.

Ces produits ferrugineux seront examinés séparément et dans l'ordre suivant :

11°. *Dépôt ferrugineux de l'Enclos des Célestins.* — L'échantillon sur lequel j'ai opéré m'a été remis par le gardien de l'Enclos des Célestins, qui l'avait recueilli et séché lui-même; il était amorphe, pulvérulent, et présentait une couleur franche de sesquioxyde de fer hydraté.

12°. *Dépôt ferrugineux du puits de Mesdames.* — J'ai recueilli moi-même, dans le canal par lequel s'écoule l'eau de ce puits, la boue ocreuse qu'elle y dépose abondamment. Cette boue, plusieurs fois lavée à l'eau distillée froide, a été séchée à une température de 15 à 20 degrés, puis passée au tamis de soie. Malgré ces précautions, ce produit est toujours resté mélangé de sable et d'argile, provenant de la terre végétale dans lequel est creusé le canal d'écoulement.

13°. *Dépôt ferrugineux du puits Sainte-Marie.* — Recueilli par moi-même dans le bassin qui reçoit l'eau minérale à la sortie du tube d'ascension, ce dépôt a été lavé et séché comme précédemment; il a été tamisé pour en séparer des fragments de sable quartzeux et de mica, ramenés mécaniquement de la partie inférieure du forage par l'eau elle-même. Ainsi préparé, c'est une poudre rouge et amorphe.

14°. *Dépôt ferrugineux des eaux de Châteldon.* — Ce produit a été adressé au bureau d'essai par M. le D^r Desbrest; c'est encore une substance pulvérulente, présentant la couleur de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Des recherches effectuées sur les divers produits réunis dans l'énumération précédente, nous tirerons quelques conséquences relatives aux altérations que peuvent éprouver les eaux de Vichy sous l'influence des agents atmosphé-

riques; les résultats de ces altérations, spécifiés pour quelques cas particuliers, seront consignés dans les tableaux qui suivent.

Tableau indiquant la proportion d'acide carbonique contenue dans les eaux de Vichy et de Châteldon aux sources mêmes, et celle déterminée dans les mêmes eaux transportées à Paris.

Tableau indiquant la proportion du protoxyde de fer, dissous par quelques-unes de ces eaux minérales, avant et après leur transport.

Déterminations comparées des matières devenues insolubles, et des principes restés en dissolution dans 10 litres d'eau de la Grande-Grille, laissée pendant quinze jours au contact de l'air.

Produits calcaires.

La constitution chimique de ces produits est en général assez compliquée : indépendamment du carbonate de chaux qui en forme la plus grande partie, tous admettent encore dans leur composition, de l'arsenic, de l'acide phosphorique, du fer, du manganèse, de la strontiane, de la magnésie, une matière organique, etc.; quelques-uns contiennent, de plus, à l'état de mélange, de l'argile, du sable quartzeux, du mica et de la silice gélatineuse. Nous exposerons seulement ici, avec quelques détails, les résultats des recherches que nous avons faites du fluor et l'étude de la matière organique. Nous ne donnerons que des indications très-sommaires sur les procédés employés pour effectuer l'analyse complète de ces produits.

Le fluor trouvé par Berzelius dans les concrétions produites par les eaux de Carlsbad a d'abord été recherché dans un grand nombre des substances que nous examinons maintenant, en les traitant par l'acide sulfurique dans un creuset de platine recouvert d'une plaque de verre enduite de cire et écrite. La plaque n'a pas été dépolie; mais, comme

ces concrétions contiennent de la silice, l'acide fluorhydrique aurait pu, en passant à l'état d'acide fluosilicique, perdre son action sur le verre, et j'ai alors disposé l'expérience suivante. Je traitais à froid par l'acide acétique étendu 100 grammes au moins de ces substances ; le résidu insoluble était mélangé de son poids de silice pure, puis le mélange était traité par l'acide sulfurique concentré dans une petite cornue de verre, communiquant avec un ballon mouillé intérieurement. Il ne s'est jamais déposé la moindre quantité de silice sur les parois de ce ballon ; je crois donc pouvoir conclure à l'absence du fluor dans les matières examinées.

Traitées par l'acide chlorhydrique étendu, les trois concrétions de la Grande-Grille, du puits Carré et de la source Lucas laissent des résidus insolubles composés de sable et d'argile ; ces résidus renferment en outre une matière organique présentant une propriété commune, celle d'être très-difficile à brûler complètement. J'ai cherché, en opérant sur 500 grammes de la concrétion aragonitique du puits Carré, à déterminer, sinon la quantité, du moins les caractères les plus saillants de cette matière organique.

Cette concrétion fut attaquée à froid par l'acide chlorhydrique très-étendu ; l'argile insoluble fut recueillie sur un filtre, lavée à l'eau froide, puis séchée à l'air libre. Successivement mise en contact d'abord avec l'éther sulfurique rectifié, puis avec l'alcool à 40 degrés, elle céda à ces deux dissolvants un produit identique quant à ses caractères physiques ; les deux dissolutions éthérée et alcoolique, spontanément évaporées à siccité, ont toutes les deux laissé un résidu brun, gluant, qui ne se dessécha pas même par une longue exposition à une chaleur de 100 degrés ; l'odeur de ce produit présentait la plus grande analogie avec celle du bitume.

L'argile épuisée par l'éther et par l'alcool fut traitée par une dissolution bouillante de potasse caustique ; j'obtins une

liqueur brune dans laquelle je recherchai vainement les acides crénique et apocrénique, en me conformant aux indications données par Berzelius (1).

Cette matière organique, probablement identique avec celle qui est dissoute dans les eaux minérales de Vichy, se rapproche donc par l'ensemble de ses propriétés des substances bitumineuses; cette analogie justifie par conséquent, dans une certaine mesure, la dénomination que j'ai attribuée à la matière organique contenue dans ces eaux minérales.

Quant aux procédés à l'aide desquels ont été effectuées les analyses complètes de ces substances calcaires, nous nous bornerons à dire que les dosages de l'acide carbonique, de la chaux et de la magnésie ont été exécutés sur 5 grammes de matière; l'acide carbonique a été dosé par la perte de poids résultant d'une forte calcination. Les autres principes, tels que l'arsenic, l'acide phosphorique, les oxydes de fer et de manganèse, etc., ont été déterminés sur 50 grammes de ces produits; l'arsenic a été considéré comme acide arsénique et évalué d'après le poids de sulfure obtenu par le procédé déjà décrit; j'ai admis que le sulfure lui-même était toujours le sesquisulfure. La recherche du principe arsenical effectuée sur les boues formées dans les réservoirs par les eaux du puits Carré et de la source Lucas a donné pour résultat une très-petite quantité d'un sulfure rougeâtre ayant tout l'aspect du sulfure d'antimoine: ce sulfure, examiné au chalumeau, était en réalité formé d'un mélange ou d'une combinaison des deux sulfures d'arsenic et de cuivre; il convient donc d'admettre une trace d'oxyde de cuivre dans la composition de ces deux dépôts.

Les principes déterminés directement, puis combinés par le calcul, sont consignés dans le tableau suivant, qui réunit les résultats de toutes ces analyses.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome LIV, page 219.

Tableau indiquant les compositions centésimales des concrétions et dépôts calcaires ci-dessous désignés.

ORIGINES DES CONCRÉTIONS ET DÉPÔTS.	GRAND- GUILLE.	PUIES CARBÉ.	SOURCE LUCAS.	NOYER des CÉLASTINS.	dépôt très-ancien du puits CARBÉ.	dépôt récent du puits GROUET.	dépôt de la source de L'HÔPITAL.	BOUE du puits CARBÉ.	SÉDIMENT de la source LUCAS.	dépôt du puits S-VANIE.
Carbonate de chaux	80,17	89,46	80,88	91,03	87,01	86,84	85,78	83,18	87,37	86,07
» de magnésie.....	6,85	5,90	6,02	6,30	6,03	7,34	7,64	8,26	7,43	5,95
» de strontiane.....	0,40	0,36	0,28	0,22	1,02	1,08	0,88	1,24	1,10	» (1)
» de manganèse.....	0,29	0,16	0,38	0,44	0,35	0,32	0,19	0,39	0,16	traces.
Sulfate de chaux.....	»	»	»	»	0,61	0,47	0,81	0,20	0,17	»
Bioxyde de cuivre.....	»	»	»	»	»	»	»	traces.	traces.	»
Acide phosphorique.....	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Acide arsénique.....	1,10	traces.	0,02	traces.	1,16	0,24	0,34	traces.	traces.	0,32
Sequioxyde de fer.....	1,84	1,28	1,30	0,98	1,50	0,80	0,70	0,84	0,20	2,99
Alumine.....	0,30	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Argile.....	3,72	1,00	8,50	0,60	»	»	»	1,44	»	»
Silice gélatineuse.....	1,10	»	1,36	»	1,00	0,26	0,30	0,26	0,70	1,00
Eau et matière organique.....	3,03	1,44	0,46	0,01	0,97	1,69	2,35	3,49	2,55	3,46
Totaux.....	98,80	99,60	99,20	99,58	99,68	99,04	99,02	99,30	99,68	99,70

(1) Le dosage de la strontiane contenue dans cette matière n'a pas été effectué.

Produits ferrugineux.

Les principes constituants de ces produits ferrugineux ont été déterminés par les méthodes et les procédés analytiques connus ; leur description entraînerait à des longueurs inutiles et que j'ai cru devoir supprimer : j'exposerai seulement ici avec quelques détails les expériences que j'ai faites dans le but de fixer la nature et la proportion du principe arsenical ; afin de mieux préciser les résultats obtenus, je prendrai pour exemple les recherches effectuées sur le dépôt de l'Enclos des Célestins.

Dès les premiers essais j'y ai constaté la présence d'une grande quantité d'arsenic ; j'ai pu dès lors espérer de déterminer quel était celui des deux acides de l'arsenic qui y était contenu, et je suis arrivé à conclure que c'était l'acide arsénique.

J'ai utilisé pour cette détermination la propriété que possède l'arséniate même très-basique de sesquioxyde de fer d'être partiellement décomposé, quand on le fait bouillir pendant quelque temps avec l'ammoniaque. Dans ces circonstances, une partie de l'acide arsénique se sépare du sesquioxyde de fer et passe à l'état d'arséniate d'ammoniaque. Ce fait, que j'ai eu souvent l'occasion de vérifier, a déjà été signalé par Ebelmen (1).

Dix grammes du dépôt ferrugineux de l'Enclos des Célestins, traités à froid par l'acide acétique étendu, ont cédé à cet acide du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, etc. : une grande partie du produit est restée insoluble ; j'ai d'abord constaté l'absence de l'arsenic dans la dissolution acétique : cet élément s'était donc concentré dans la partie restée insoluble. Celle-ci, attaquée par l'acide chlorhydrique étendu à froid s'y est rapidement et complètement dissoute ; la dissolution saturée par un excès d'ammoniaque, a donné un précipité jaune, lequel soumis à l'ébullition a pris la couleur rouge du sesquioxyde de fer ; dans les mêmes cir-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXV, page 53.

constances l'arséniate de sesquioxyde de fer se comporte d'une manière identique.

Après une demi-heure d'ébullition j'ai filtré la liqueur fortement ammoniacale, j'en ai saturé une partie par l'acide azotique pur, puis j'ai précipité tout l'acide chlorhydrique par un excès d'azotate d'argent. La liqueur bien claire séparée du précipité de chlorure d'argent, saturée avec précaution par l'ammoniaque étendue d'eau, a donné, quand elle a été près du point de saturation, le précipité rouge-brique d'arséniate d'argent caractéristique de l'acide arsénique.

L'autre partie de cette même liqueur ammoniacale acidulée par l'acide chlorhydrique, puis soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique, est d'abord restée pendant quelque temps transparente, puis il s'est précipité du soufre et enfin du sulfure d'arsenic. Ce précipité recueilli et séché pesait $0^{\text{gr}},124$; le dosage du soufre qu'il contenait a donné $0^{\text{gr}},495$ de sulfate de baryte, correspondant à $0^{\text{gr}},068$ de soufre; il était donc composé de :

Soufre.....	$0,068$	$54,9$
Arsenic.....	$0,056$	$45,1$
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	$0,124$	$100,0$

Le sulfure d'arsenic, As S^2 , contient sur 100 parties :

Soufre....	$51,7$
Arsenic.....	$48,3$
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	$100,0$

Il ressort évidemment des expériences précédentes que le principe arsenical contenu dans ce dépôt est bien réellement l'acide arsénique. En effet, la couleur jaune du précipité produit par l'ammoniaque et la coloration en rouge par l'ébullition, le précipité rouge-brique obtenu par l'azotate d'argent, les circonstances qui ont accompagné la précipitation du sulfure d'arsenic et la composition centésimale de ce même sulfure, ne peuvent s'expliquer que par l'existence, dans la liqueur essayée, de l'acide arsénique.

Ajoutons que le mode d'expérimentation suivi n'a mis le principe arsenical en présence d'aucun agent oxydant, et que, la précipitation du fer par l'ammoniaque exceptée, toutes les réactions ont eu lieu à froid.

J'admettrai donc dans cette matière l'existence de l'acide arsénique et, par induction, j'admettrai que c'est aussi sous cet état que l'arsenic se trouve dans les eaux minérales du bassin de Vichy.

J'ai supposé jusqu'à présent que le sulfure d'arsenic obtenu des eaux minérales de Vichy par l'action de l'acide sulfhydrique, après réduction du principe arsenical par l'acide sulfureux, était toujours le sesquisulfure; il était important de vérifier de nouveau ce fait, déjà constaté par M. Cloez et moi (1), afin de légitimer la composition que j'ai précédemment attribuée aux petites quantités de sulfure directement obtenues des eaux de Vichy.

Dix grammes du dépôt de l'Enclos des Célestins ont été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution a été traitée par l'acide sulfureux, et cet acide chassé par une ébullition longtemps continuée; enfin, dans la liqueur refroidie, on a fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Il s'y est formé tout de suite un abondant précipité jaune de sulfure d'arsenic. Ce précipité recueilli sur un filtre, puis séché dans une petite capsule, a été oxydé par le chlore dans une dissolution de potasse pure; enfin dans cette liqueur, saturée par l'acide chlorhydrique, on a dosé le soufre, ce qui a donné par différence le poids de l'arsenic.

Ce sulfure, obtenu de 10 grammes de matière, pesait 0^{gr},740; il a donné 2^{gr},075 de sulfate de baryte : d'où, soufre 0^{gr},286; il était donc composé de

Soufre.	0,286	38,7
Arsenic.	0,454	61,3
	0,740	100,0

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XIII, page 44.

Cette composition, absolument identique à celle du sesquisulfure d'arsenic, justifie parfaitement celle que j'ai attribuée aux sulfures obtenus dans les précédentes analyses.

Les recherches analytiques effectuées sur chacun des dépôts ferrugineux énumérés plus haut ont conduit aux résultats consignés dans le tableau suivant :

ORIGINES DES DÉPÔTS FERRUGINEUX.	ENCLOS	PUITS	PUITS	SOURCE
	des CÉLESTINS.	de MESDAMES.	de S.-MARIE.	de CHÂTELDON.
Carbonate de chaux.....	10,85	13,20	13,21	11,78
» de magnésie.....	6,03	5,65	5,78	4,13
» de manganèse.....	traces.	"	"	"
Acide arsénique.....	6,96	5,10	8,40	0,28
Acide phosphorique.....	traces.	traces.	traces.	1,90
Sesquioxyde de fer.....	47,40	37,20	42,80	34,40
Sable et argile.....	"	24,30	"	"
Quartz et mica.....	2,06	"	4,20	"
Silice gélatineuse.....	1,04	1,70	3,90	16,20
Eau et matière organique....	25,72	13,01	21,21	31,09
Totaux.....	100,06	100,16	99,50	99,78

Les dépôts ferrugineux produits par les eaux minérales des puits de l'Enclos des Célestins, de Mesdames et de Sainte-Marie, présentent dans leur composition l'analogie la plus évidente. Celui de la source de Mesdames est, en apparence, moins ferrugineux que les deux autres ; mais il faut remarquer que sa composition centésimale est nécessairement influencée par la présence accidentelle d'une quantité d'argile et de terre végétale, qui s'élève à près du quart de son poids total.

Quant au dépôt des eaux de Châteldon, sa composition est notablement différente de celle des trois autres substances ; il est à peine arsenical, bien que très-chargé de sesquioxyde de fer : il paraît plus riche en phosphate, et enfin il contient une proportion de silice beaucoup plus grande que celle trouvée dans les dépôts formés par les eaux du bassin de Vichy.

Tous ces produits renferment certainement de la strontiane ; mais ce principe n'y a pas été recherché.

Altérations qu'éprouvent les eaux minérales de Vichy.

Les eaux minérales de Vichy peuvent être modifiées dans leur composition chimique par une exposition prolongée au contact de l'air, par le bouchage incomplet des bouteilles dans lesquelles on les expédie, enfin par leur conservation dans des magasins ordinairement soumis aux influences d'une température variable.

L'altération qui se produit dans ces circonstances conduit toujours à l'élimination de quelques-uns des principes constituants de ces eaux : une partie de l'acide carbonique reprend l'état gazeux ; par suite, les carbonates terreux se précipitent, entraînant avec eux des proportions variables de silice et d'acides phosphorique et sulfurique. Toutes les eaux minérales de Vichy sont susceptibles d'éprouver ce genre de décomposition causé par la perte d'une partie de l'acide carbonique ; de plus, celles qui contiennent une quantité notable de protoxyde de fer subissent constamment, par l'action de l'oxygène de l'air, une altération d'un autre ordre, dont ne sont pas, il est vrai, complètement exemptes les eaux non ferrugineuses, mais qui se manifeste dans les premières avec une intensité beaucoup plus grande : sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, le protoxyde de fer se suroxyde et se précipite, entraînant avec lui une grande partie de l'acide arsénique primitivement dissous.

Les pertes de principes salins qui peuvent se produire dans les eaux de Vichy, placées dans des circonstances défavorables à leur conservation, peuvent donc, d'une manière générale, être rapportées à deux causes principales, l'élimination de l'acide carbonique et la peroxydation du fer.

Afin de préciser, autant du moins que le comporte le sujet, chacun de ces deux genres d'altération, j'ai réuni dans les tableaux suivants les déterminations que j'ai exécutées de l'acide carbonique et du protoxyde de fer tenus en dissolution par les eaux avant et après leur transport. Les résultats consignés dans ces tableaux, ainsi que ceux obtenus dans les recherches effectuées sur l'eau de la Grande-Grille, profondément altérée par une longue exposition au contact de l'air, serviront de base à la discussion qui terminera ce chapitre.

Quantités pondérales d'acide carbonique contenues dans 1 litre de chacune des eaux minérales de Vichy, Cusset, Hauterive, Vaisse, Saint-Yorre et Châteldon, avant et après leur transport.

DÉSIGNATION DES SOURCES.	ACIDE carbonique aux sources.	ACIDE carbonique après le transport.	PERTE par le transport.
Grande-Grille.....	4,418	3,925	0,493
Puits Chomel.....	4,429	4,188	0,241
Puits Carré.....	4,418	3,925	0,493
Source Lucas.....	5,348	4,361	0,987
» de l'Hôpital.....	4,719	3,797	0,922
» des Célestins.....	4,705	4,654	0,051
Puits Brosson.....	5,071	4,602	0,469
» de l'Enclos des Célestins..	5,499	5,354	0,145
» de Vaisse.....	4,831	4,173	0,658
» d'Hauterive.....	5,640	5,113	0,527
Source de Saint-Yorre.....	4,957	4,904	0,053
Puits de Mesdames.....	5,029	4,324	0,705
» de l'Abattoir.....	5,376	5,280	0,096
» de Sainte-Marie.....	5,329	5,004	0,325
» Élisabeth.....	5,489	5,053	0,436
Eaux de Châteldon.			
Puits Carré.....	3,327	2,349	0,978
Puits Rond.....	3,863	3,021	0,842

Dans ce tableau comparatif ne figurent pas les eaux de Médague et de Brugheas que je ne suis pas allé visiter, ni celles de la nouvelle source des Célestins, noyée dans les infiltrations de l'Allier pendant mon séjour à Vichy : ce qui m'a empêché de préparer sur place le dosage de l'acide carbonique.

Quantités pondérales de protoxyde de fer contenues dans les eaux des sept sources minérales ci-dessous désignées, avant et après leur transport.

DÉSIGNATION DES SOURCES.	PROTOXYDE de fer aux sources.	PROTOXYDE de fer après le trans- port.	PERTE par le transport.
Puits de l'Enclos des Célestins...	gr 0,013	gr 0,010	gr 0,003
» d'Hauterive.....	0,008	0,007	0,001
Source de Saint-Yorre.....	0,005	0,003	0,002
Puits de Mesdames.....	0,012	0,011	0,001
» de l'Abattoir.....	0,018	0,011	0,007
» de Sainte-Marie.....	0,024	0,020	0,004
» Élisabeth.....	0,010	0,010	0,000

Déterminations comparées des principes devenus insolubles et des matières restées en dissolution dans 10 litres d'eau de la Grande-Grille, laissée pendant quinze jours au contact de l'air.

Dix litres d'eau de la Grande-Grille, pris chez un des dépositaires d'eaux minérales de Paris, ont été versés dans de grandes capsules de porcelaine, lesquelles ont ensuite été placées, pendant quinze jours, dans une pièce inhabitée, dont la température a varié pendant ce temps entre 5 et 15 degrés. Cette eau s'est lentement altérée, évaporée même en partie, et il s'y est formé un précipité cristallin assez abondant; ce précipité a été recueilli sur un filtre, les capsules ont été lavées à l'eau distillée; les eaux de lavages ont été réunies à la dissolution saline, et l'on a aussi reconstitué le volume initial de l'eau mise en expérience.

Les bouteilles qui avaient contenu l'eau minérale ont été lavées avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on a dissous dans cette eau acidulée les sels terreux adhérents aux capsules et ceux recueillis sur le filtre : ce dernier a été incinéré, et les cendres ont été réunies à la dissolution chlorhydrique.

Les deux dissolutions aqueuse et chlorhydrique, examinées séparément, ont donné les résultats présentés dans le tableau suivant, en regard de la composition de l'eau non altérée ; ces résultats sont exprimés en grammes et fractions du gramme, et rapportés à 1 litre d'eau.

DÉSIGNATION des principes minéralisateurs.	EAU non altérée.	PRINCIPES restés dissous	PRINCIPES devenus in- solubles.
	gr	gr	gr
Acide carbonique.	4,418	2,083	0,199
» sulfurique.	0,164	0,160	0,004
» phosphorique.	0,070	"	"
» arsénique.	0,001	0,001	traces.
» chlorhydrique.	0,334	0,334	"
Silice.	0,070	0,044	0,022
Protoxyde de fer.	0,002	0,001	0,001
Chaux.	0,171	0,011	0,157
Magnésie.	0,097	0,024	0,070
Potasse.	0,182	0,182	"
Soude.	2,488	2,488	"

L'action de l'oxygène atmosphérique n'entre que pour une part très-faible dans l'altération subie par l'eau de la Grande-Grille. Cette eau, en effet, contient très-peu de fer, et nous avons déjà énoncé ce fait, que ce sont surtout les eaux ferrugineuses qui se modifient par oxydation. C'est donc à peu près exclusivement à une perte d'acide carbonique qu'il faut attribuer la formation du précipité insoluble qui s'est formé dans cette eau minérale sous l'influence prolongée d'une température moyenne de 10 degrés et du

contact de l'air. Placée dans ces conditions, l'eau de la Grande-Grille a perdu 53 pour 100 de son acide carbonique ; comme conséquence, la presque totalité de la chaux et les trois quarts de la magnésie se sont séparés à l'état de carbonates neutres, et avec ces bases il s'est précipité le tiers de la silice. L'eau minérale altérée, séparée par filtration du précipité, retenait en dissolution une partie de la magnésie, une très-petite quantité de chaux, la totalité des alcalis et de l'acide chlorhydrique, enfin presque tout l'acide sulfurique ; mais la proportion de l'acide carbonique dissous était descendue de 4^{es},418 à 2^{es},083, et cette proportion est de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pour constituer à l'état de bicarbonates les bases alcalines et terreuses restées en dissolution ; par conséquent, une partie des alcalis, potasse et soude, se trouvait donc dans la liqueur à l'état de carbonates neutres. Outre la silice et les carbonates terreux, les sels, devenus insolubles, contenaient encore de l'acide phosphorique et du fer ; ces deux principes n'ont pas été séparés, les poids des phosphates obtenus à l'analyse étaient peu différents ; de ce fait j'ai conclu à un partage à peu près égal de ces principes entre la dissolution et les matières devenues insolubles ; enfin, dans ces dernières se trouvaient encore des traces infinitésimales d'acides sulfurique et arsénique.

L'absence presque absolue du principe arsenical dans ces sels insolubles présente quelque intérêt, en ce qu'elle confirme les observations qu'il est facile de faire quand on compare entre elles les compositions des dépôts calcaires et ferrugineux produits par les eaux de Vichy. Ainsi, tandis que ceux de ces sédiments qui sont principalement composés de sesquioxide de fer renferment des quantités relativement considérables d'arsenic, nous voyons la proportion de cet élément devenir indosable dans les dépôts peu ferrugineux.

En effet, les concrétions aragonitiques du puits Carré et

des Célestins, celle qui entoure l'orifice d'émergence de la source Lucas, les dépôts qui prennent naissance dans les réservoirs alimentés par les eaux de cette dernière source et par celles du puits Carré, essentiellement composées de carbonates de chaux et de magnésie, renferment tous des quantités très-peu élevées de fer, et, comme conséquence, des proportions d'arsenic à peine appréciables. Aucun de ces produits ne possède la couleur rouge qui indique la présence du sesquioxyde de fer; c'est donc très-probablement à l'état de protoxyde que ce métal existe dans ces dépôts ou concrétions. Si cette supposition est exacte, la formation de ces produits pourrait être exclusivement rapportée à une perte d'acide carbonique éprouvée par l'eau minérale qui leur a donné naissance, et l'origine atmosphérique n'aurait aucunement contribué à la séparation de leurs principes constituants du liquide dans lequel ils étaient primitivement dissous.

Les autres concrétions, encore très-calcaires, étudiées dans ce chapitre, telles que celles de la Grande-Grille, l'ancien dépôt du puits Carré, les dépôts plus récents de l'Hôpital et du puits Chomel, et le sédiment calcaire du puits Sainte-Marie, doivent également leur origine à une élimination d'acide carbonique; mais l'action oxydante de l'atmosphère y a aussi contribué pour une part très-appreciable. Leur composition est en général peu différente de celle des produits précédents; ils sont toujours principalement formés de carbonate de chaux et de magnésie, mais la proportion de l'acide arsénique qu'ils contiennent est très-dosable, et le fer y existe incontestablement à l'état de sesquioxyde. Ces produits sont moins cristallins que les premiers, et toujours colorés en rouge par le sesquioxyde de fer. Ces dernières concrétions ont donc pris naissance sous l'influence des deux causes d'altération des eaux de Vichy, énoncées plus haut, et l'intervention de l'oxygène de l'air lors de leur formation ne peut être mise

en doute. Cette action oxydante se manifeste avec bien plus d'évidence encore sur les eaux ferrugineuses.

Aussitôt leur émergence, les eaux minérales des trois puits de l'Enclos des Célestins, de Mesdames et de Sainte-Marie déposent, dans les bassins mêmes où elles jaillissent, des sédiments rouges, ocreux, denses et toujours pulvérulents. Ces sédiments sont principalement constitués par le sesquioxyde de fer, et, comme ces eaux contiennent ce métal à l'état de protoxyde, la formation de ces dépôts est nécessairement produite par l'oxydation du principe ferrugineux. Cette action de l'oxygène atmosphérique est accompagnée d'une particularité assez curieuse, qu'il est très-facile d'observer au puits de l'Enclos des Célestins.

L'eau minérale de ce puits jaillit dans une vasque munie d'un trop-plein par lequel les eaux se rendent à un petit canal creusé dans la terre végétale. Ces eaux abandonnent déjà, dans leur bassin de réception, une partie de leur protoxyde de fer à l'état de sesquioxyde; elles continuent à déposer des sédiments ocreux dans le canal du trop-plein, jusqu'à une distance de 3 à 4 mètres de la source; mais ensuite, bien qu'exposées au contact de l'air, elles ne paraissent plus perdre leur principe ferrugineux, et la présence du peroxyde de fer n'est plus sensiblement appréciable dans les produits qu'elles abandonnent dans le reste de leur parcours. L'action exercée par l'oxygène sur ces eaux minérales est donc en quelque sorte instantanée, et se manifeste aussitôt qu'elles sont soustraites à l'atmosphère d'acide carbonique et à la pression considérable qui pèsent sur elles avant leur émergence.

Comparés entre eux, les trois sédiments ocreux déposés par les eaux des puits de l'Enclos des Célestins, de Sainte-Marie et de Mesdames, présentent la plus grande analogie; cette analogie, masquée en partie dans la composition centésimale de celui de Mesdames par la présence accidentelle d'une proportion très-élevée de sable et d'ar-

gile, devient au contraire très-évidente, si l'on suppose que ces produits contiennent, d'une part, des carbonates terreux, et, de l'autre, un composé défini ou non, renfermant tout le fer et tout l'arsenic. Dans ces trois dépôts, le poids de l'acide arsénique est à celui du sesquioxyde de fer :

Pour celui de Mesdames, comme 1 est à 7,30 ;
 Pour celui de l'Enclos de Célestins, comme 1 est à 6,81 ;
 Pour celui de Sainte-Marie, comme 1 est à 5,10.

En continuant l'hypothèse par laquelle nous séparons de la composition générale de ces produits le fer et l'arsenic, nous pouvons admettre que chacun d'eux contient un arséniate basique de sesquioxyde de fer, présentant la composition centésimale suivante :

	Mesdames.	Enclos des Célest.	Sainte-Marie.
Acide arsénique . . .	12,1	12,8	16,4
Sesquioxyde de fer . .	87,9	87,2	83,6
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Enfin tous ces sédiments renferment une proportion d'eau assez considérable et supérieure en général à 20 pour 100 de leur poids total ; la plus grande partie, sinon la totalité de cette eau, est sans doute combinée avec l'acide arsénique et le sesquioxyde de fer, de manière à constituer un arséniate hydraté très-basique.

Quant au sédiment ocreux qui a pris naissance dans les eaux à peine arsenicales de Châteldon, il contient lui-même très-peu d'arsenic ; sa composition est du reste très-différente de celle des dépôts formés par les eaux de Vichy ; il est surtout beaucoup plus chargé de silice.

Il résulte en définitive de ce qui précède, que les eaux minérales ferrugineuses de Vichy perdent, aussitôt après leur émergence, une partie de leur protoxyde de fer et de leur acide arsénique. L'élimination de ces deux principes est déterminée par l'action oxydante de l'air ; mais cette pre-

nière action de l'oxygène atmosphérique étant épuisée, ces eaux semblent retenir, dans un état de dissolution beaucoup plus stable, la portion du principe ferrugineux qu'elles ont conservé. Les dosages comparés du protoxyde de fer, effectués sur ces eaux avant et après leur transport à Paris, établissent en outre, de la manière la plus positive, que la quantité de ce principe resté dissous par elles, même après un long voyage, n'est pas de beaucoup inférieure à celle qu'elles renferment à la source même. Il ne faudrait toutefois pas admettre absolument que les eaux ferrugineuses transportées contiennent toujours des proportions de protoxyde de fer rigoureusement égales à celles qui leur sont attribuées dans le tableau qui réunit les déterminations comparées du principe ferrugineux. En réalité, les circonstances extérieures auxquelles sont exposées ces eaux minérales, depuis l'instant de leur puisement jusqu'à celui de leur emploi, peuvent faire varier la proportion du fer maintenu en dissolution, mais ces variations ne sont jamais bien grandes.

Les déterminations d'acide carbonique effectuées sur les eaux minérales de Vichy et de Châteldon, auprès des sources et après leur transport, ont permis de constater dans toutes une perte d'acide, quelquefois considérable et toujours très-appreciable, causée par le voyage. Pour celles de Vichy, l'élimination d'acide est dans certains cas beaucoup inférieure, mais en général égale à 10 pour 100 de la quantité totale. Les variations extrêmes se rencontrent dans l'eau des Célestins qui avait conservé presque tout son acide carbonique, et dans celle de la source Lucas qui en avait perdu 18 pour 100. Les eaux de Châteldon, beaucoup moins minéralisées que celle de Vichy, avaient abandonné par le transport près du tiers de leur acide. Néanmoins, malgré la perte éprouvée, chacune des eaux, outre la proportion d'acide nécessaire pour constituer à l'état de bicarbonates les bases alcalines et terreuses, contenait encore une quantité très-notable d'acide carbonique libre. Toutefois il est

bien évident que les résultats obtenus dans ces recherches n'autorisent pas à conclure que la perte d'acide carbonique, constatée dans chacune des eaux minérales de Vichy et de Châteldon, transportées loin de leurs sources, sera toujours et nécessairement la même. Les circonstances extérieures, telles que l'agitation de l'eau pendant le voyage, la température de l'air, etc., doivent au contraire exercer sur l'élimination de cet acide une influence constante et variable.

En résumé, la discussion qui précède nous conduit à admettre deux causes d'altération des eaux de Vichy : l'altération par oxydation et celle par perte d'acide carbonique.

La première, prise dans sa forme la plus simple, détermine la précipitation, à l'état d'arséniate hydraté très-basique de sesquioxyde de fer, d'une portion de l'arsenic et du principe ferrugineux. Sous l'influence de la seconde, ces eaux abandonnent de la silice, des carbonates neutres de chaux, de magnésie, de strontiane, de manganèse, peut-être de protoxyde de fer, et enfin des traces de sulfates et de phosphates.

QUATRIÈME PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES EAUX MINÉRALES DU BASSIN DE VICHY; CLASSIFICATION; THERMALITÉ; APPLICATION THÉRAPEUTIQUE; ORIGINE PROBABLE DE CES EAUX.

L'histoire chimique des eaux minérales du bassin de Vichy a déjà reçu de nombreux éclaircissements des recherches, analyses et discussions consignées dans le cours de cette étude; cette histoire, néanmoins, n'est pas tout à fait complète, et il nous reste encore plusieurs questions nouvelles à examiner. Dans cette quatrième et dernière partie, nous comprendrons la comparaison de ces eaux entre elles, leur classification au point de vue de leur richesse minérale, leur thermalité, leur application à la thérapeutique, leur origine probable : chacune de ces diverses

questions sera successivement traitée, sinon complètement résolue; mais, avant de nous en occuper, nous devons préalablement fixer un des éléments de la comparaison de ces eaux.

En jetant les yeux sur le tableau synoptique des pages 306-307, on voit tout de suite que les proportions de certains principes sont presque toutes à peu près identiques, tandis que celles de plusieurs autres, tels que le protoxyde de fer, l'acide arsénique, la chaux, la magnésie et la potasse, sont au contraire extrêmement variables. Les variations que présentent le protoxyde de fer et l'acide arsénique coïncident en général avec celles de l'acide sulfurique, de sorte que les eaux les plus ferrugineuses sont en même temps les plus arsenicales et les plus sulfatées. Nous essayerons d'expliquer cette coïncidence en admettant que ces trois principes sont introduits dans la composition des eaux de Vichy par l'action oxydante, puis dissolvante, qu'elles peuvent exercer sur les éléments du mispickel dont la présence a été signalée dans les porphyres qui les entourent de toutes parts. Nous ne croyons pas exagérer la puissance dissolvante de ces eaux, en même temps acides et alcalines, sans doute beaucoup plus chaudes à ces grandes profondeurs qu'à la surface de la terre; empruntant en outre à l'énorme pression qu'elles subissent une action décomposante énergique, en admettant qu'elles puissent, à la faveur de toutes ces circonstances réunies, désagréger et par suite dissoudre, soit le mispickel, soit encore, si cette explication semble incompatible avec les faits scientifiques connus, les débris de ce même minéral dispersés dans les différentes couches du terrain tertiaire formé lui-même du détrit des porphyres. Enfin cette hypothèse étant admise, on peut également faire remonter à cette décomposition du mispickel l'origine de l'acide sulfhydrique émis accidentellement ou d'une manière continue par plusieurs sources de Vichy ou des environs. Il est à peine nécessaire d'indiquer que dans cette seconde sup-

position l'hydrogène de l'eau doit contribuer à la formation de l'acide sulfhydrique.

Nous admettons encore, pour expliquer les variations présentées par la chaux, la magnésie et la potasse, que ces trois principes ont partiellement été introduits d'une manière accidentelle dans la composition de ces eaux minérales. Dans leur trajet ascensionnel ces dernières se trouvent en contact avec des couches plus ou moins épaisses de marnes et d'argiles, provenant de la décomposition des roches porphyriques voisines dans lesquelles l'élément feldspathique est très-abondant; ces calcaires argileux devaient donc *à priori* être supposés contenir une certaine proportion de principes alcalins : néanmoins nous avons cru devoir faire l'analyse complète de quelques-uns d'entre eux. Ceux sur lesquels nous avons opéré proviennent du sondage Elisabeth; ils nous ont été remis par M. Bertrand, propriétaire de la source.

Les échantillons examinés sont au nombre de trois :

- 1° Marne extraite du forage Elisabeth, à 31^m,54^c de profondeur;
- 2° Marne blanche du même forage, à 50^m de profondeur;
- 3° Marne du même sondage, à 84^m,25^c de profondeur.

Une partie de la potasse contenue dans ces produits était soluble dans l'eau bouillante; l'analyse complète a conduit aux compositions centésimales consignées dans le tableau suivant :

	N° I.	N° II.	N° III.
Sable et argile.....	23,54	26,40	54,00
Sesquioxyde de fer.....	1,30	traces	2,40
Sulfate de chaux.....	0,92	traces.	2,89
Carbonate de chaux.....	62,07	65,78	27,19
Carbonate de magnésie.....	1,69	1,65	1,89
Potasse.....	0,38	0,24	0,56
Soude.....	0,48	0,46	0,66
Eau et matière organique.....	9,22	4,15	9,95
Totaux... ..	99,60	99,68	99,54

Classification et thermalité des eaux minérales de Vichy, etc., etc.; évaluation des quantités de substances minérales qu'elles amènent journellement à la surface de la terre.

Basée sur les différences, du reste fort légères, que présentent dans l'ensemble de leur composition chimique les eaux minérales du bassin de Vichy, la classification de ces eaux devrait sans doute être précédée d'une discussion justificative. Ce sujet a été traité avec développement dans le Mémoire que nous avons présenté à l'Académie des Sciences; afin de ne pas donner trop d'extension à cet extrait déjà très-long, nous nous bornerons ici à formuler les conclusions auxquelles nous a conduit cet examen, renvoyant pour les détails au Mémoire lui-même.

Du reste, toutes ces eaux minérales présentent dans leur composition chimique la plus grande analogie; elles renferment les mêmes principes, et si les proportions de quelques-uns de ces principes varient quelquefois, les différences ne sont jamais assez grandes pour détruire le caractère général de ressemblance qu'elles possèdent à un très-haut degré. Toutes ces sources, voisines les unes des autres, émanant d'un seul et même terrain, ont bien certainement la

même origine, et les variations peu considérables qu'offre l'ensemble de la constitution chimique de leurs eaux doivent très-probablement être attribuées au mélange de quelques-unes d'entre elles avec des proportions plus ou moins grandes d'eaux douces. De toutes ces eaux, les plus chargées de principes salins sont incontestablement celles des anciennes sources naturelles, sur lesquelles s'est fondée la réputation de Vichy; c'est parmi elles qu'il convient de chercher le type, auquel nous rapporterons les compositions chimiques de chacune des autres eaux minérales.

Nous pourrions ainsi les diviser en trois groupes : le premier, et le plus nombreux, comprendra les eaux les plus riches en principes minéralisateurs; nous y inscrirons les sources suivantes : Grande-Grille, puits Chomel, puits Carré, Lucas, Hôpital, Célestins, puits Brosson, puits de l'Enclos des Célestins, puits de l'Abattoir, à Cusset.

Le second groupe réunira les eaux de Saint-Yorre, d'Hauterive, de Sainte-Marie, du puits Élisabeth et aussi celles de la nouvelle source des Célestins, bien qu'elles soient un peu moins minéralisées que les quatre autres.

Enfin le troisième groupe comprendra les eaux des deux puits de Mesdames et de Vaisse.

Prises dans leur ensemble, les compositions chimiques des eaux réunies dans les deux premières catégories sont peu différentes les unes des autres; il est cependant permis de constater que les eaux du second groupe contiennent un peu moins de soude que celles des sources naturelles de Vichy. Les eaux des puits de Vaisse et de Mesdames, moins chargées d'acide carbonique que celles des autres sources artésiennes, contiennent aussi moins d'acides sulfurique et chlorhydrique; enfin la proportion de la soude s'est également abaissée dans ces eaux d'une manière très-appreciable. Ici la différence de composition chimique est notable et se traduit par une diminution de la quantité de presque tous les principes minéralisateurs. Les eaux des trois puits Brosson,

de l'Enclos des Célestins et de l'Abattoir étant exceptées, il résulte encore, de ce qui précède, que celles des autres sources artésiennes sont, en général, moins chargées de principes salins que les eaux des anciennes sources de Vichy. Celles de la source naturelle de Saint-Yorre et de la nouvelle fontaine des Célestins sont également inférieures à ces dernières, quant à l'ensemble de leur richesse en principes minéraux.

Pour le moment, nous nous bornerons à présenter ce rapprochement comme un fait logiquement déduit des résultats de nos analyses; nous chercherons plus loin à donner l'explication des différences que nous venons de signaler.

Seules, jusqu'à ce jour, les anciennes sources thermales qui sont la propriété de l'État ont été l'objet d'observations thermométriques un peu suivies; ces observations, faites à des époques éloignées les unes des autres, et par divers expérimentateurs, ne sont pas toujours concordantes. Par les raisons précédemment exposées, nous ne chercherons pas ici à donner une explication détaillée des causes de ces discordances, et nous renverrons encore au Mémoire duquel est extraite la présente publication.

Nous dirons seulement que parmi les causes qui font varier la température des sources minérales précitées, nous devons placer en première ligne l'abondance de leur rendement; ainsi celles qui débitent le plus sont en général les plus chaudes, et la température d'une même source s'élève lorsqu'une plus large issue est ouverte à son émergence; en revanche, celles dont le débit est très-faible n'ont en quelque sorte pas de température propre. Il convient encore d'attribuer en partie les différences présentées par les observations anciennes, comparées à celles d'une date plus récente, aux nombreux travaux de captage exécutés depuis la fin du siècle dernier à Vichy, travaux qui, modifiant profondément les débits, régimes et aménagements des sources, ont dû nécessairement modifier en même temps leurs tem-

pératures. Enfin ces divergences peuvent encore souvent provenir du défaut d'accord des instruments employés pour les déterminations.

Nous chercherions vainement à trouver entre les volumes et les températures des eaux émises par les puits forés les relations ci-dessus indiquées entre les volumes et les températures des anciennes sources de Vichy. Dans ces jaillissements artificiels les eaux les plus abondantes ne sont pas toujours les plus chaudes, et sous ce rapport ils se différencient complètement des épanchements spontanés. Toutefois, du rapprochement des déterminations thermométriques exécutées sur les eaux de ces divers forages résultent quelques conséquences assez remarquables, et tout d'abord on constate facilement que la température des puits est constamment inférieure à celle des sources anciennes, et, de plus, que les forages d'une même localité présentent des températures identiques ou peu différentes.

Le tableau synoptique suivant met assez nettement en évidence les relations que nous venons d'indiquer; en regard des chiffres qui représentent les températures des eaux minérales, sont inscrits ceux du rendement de chaque source; en première ligne sont placées les anciennes sources de Vichy, puis la nouvelle source naturelle des Célestins et celle de Saint-Yorre; enfin ce tableau se termine par l'énumération des différents puits forés, classés, de même que les sources précédentes, dans l'ordre de leurs températures décroissantes.

DÉSIGNATION DES SOURCES.	TEMPÉRATURES.	DÉBIT par 24 heures.
	°	litres
Puits Carré.....	44,7	200 000
Puits Chomel.....	44,0	"
Grande-Grille.....	41,8	96 200
Hôpital.....	30,8	52 400
Lucas.....	29,2	86 400
Célestins.....	14,3	500
Saint-Yorre.....	12,3	"
Nouvelle source des Célestins.....	12,0	5 400
Puits foré de Vaisse.....	27,8	"
» de l'Enclos des Célestins.....	23,6	7 000
» Brosson.....	22,5	44 480
» de Mesdames.....	16,8	14 400
» de Sainte-Marie.....	16,8	27 000
» Élisabeth.....	16,8	23 000
» d'Hauterive { source de la galerie.	15,0	24 336
» } grande source.....	14,6	29 660
» de l'Abattoir.....	12,2	"
Débit total par vingt-quatre heures.....		litres 610 776

Les chiffres inscrits dans ce tableau démontrent que si les nombreux sondages pratiqués dans ces dernières années à Vichy et aux environs ont amené au jour des eaux pouvant à la rigueur être considérées comme thermales en raison de la fixité de leur température, aucune d'elles cependant n'atteint le degré de chaleur présenté par les anciennes sources qui ont fait la réputation de Vichy, celle des Célestins toutefois étant exceptée. Nous avons également vu, dans le cours de ce chapitre, que les eaux de ces dernières sources sont toujours plus minéralisées que celles des puits artésiens en général, et aussi que celles des fontaines naturelles de Saint-Yorre et de la nouvelle source des Célestins; l'élévation de la température est donc dans ces eaux approximativement proportionnelle à celle de la richesse saline.

Nous discuterons plus loin les causes de ces différences;

nous en chercherons l'explication dans l'origine plus ou moins probable de ces eaux thermales; préalablement, et avant d'exposer l'hypothèse que nous ferons à ce sujet, il ne nous semble pas hors de propos d'évaluer la proportion de composés salins journellement et annuellement extraits de l'intérieur de la terre par l'ensemble des eaux minérales du bassin de Vichy.

La somme des débits partiels de chaque source fixe le volume total d'eau émis par elles en vingt-quatre heures à 610776 litres; en élevant à 19224 litres le rendement des puits de Vaisse et de l'Abattoir, des deux sources de Saint-Yorre, et aussi celui des quelques épanchements restés jusqu'ici sans dénominations et sans emploi, nous n'exagérerons certes pas beaucoup, et nous porterons ainsi en nombre rond à 630000 litres le débit journalier de toutes ces sources. C'est le chiffre que nous prendrons pour base de nos calculs. Ces calculs eux-mêmes sont rapportés à la composition de l'eau de Saint-Yorre, laquelle, plus qu'aucune autre, nous semble présenter la composition moyenne de toutes ces eaux minérales. Les quantités énoncées ci-dessous sont exprimées en kilogrammes.

Quantités pondérales de substances salines extraites de l'intérieur de la terre par l'ensemble des eaux minérales du bassin de Vichy.

	EN 24 HEURES.	EN UNE ANNÉE.
Acide carbonique libre.....	714 ^k	260 610 ^k
Bicarbonate de soude.....	3 075	1 122 375
» de potasse.....	147	53 655
» de magnésie.....	302	109 230
» de strontiane.....	3	1 095
» de chaux.....	324	118 260
» de protoxyde de fer.....	6	2 190
Sulfate de soude.....	171	62 415
Arséniate de soude.....	1	365
Chlorure de sodium.....	326	118 990
Silice.....	33	12 045
Totaux.....	5 102^k	1 861 230^k

Les rivières voisines, et notamment l'Allier, reçoivent la presque totalité de ces substances salines; seul l'acide carbonique provenant de la décomposition des bicarbonates, ou dissous à l'état de liberté par les eaux, se répand dans l'atmosphère et va au loin alimenter la végétation. Nous avons trouvé dans l'eau de Saint-Yorre la proportion de cet acide égale par litre à 4^{gr},957; rapportée au volume total des eaux de Vichy et des environs, cette quantité s'élève par jour à 3123, ou par an à 1 139 895 kilogrammes d'acide carbonique, contenant 310 880 kilogrammes de carbone.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que tous les chiffres énoncés ci-dessus ne sont que des approximations très-générales; ceux qui représentent le poids de l'acide carbonique sont surtout de beaucoup inférieurs à la vérité, car, dans cette évaluation n'est pas comprise la proportion de cet acide qui se dégage à l'état gazeux, tant des eaux elles-mêmes que du sol environnant.

APPLICATION THÉRAPEUTIQUE.

Pour compléter cette histoire chimique des eaux de Vichy, et avec toute la réserve que notre incompetence en pareille matière nous commande, il nous reste quelques mots à dire de leur application à la thérapeutique.

L'intention très-louable d'expliquer leurs propriétés médicatrices énergiques a fait rechercher la raison de ces propriétés dans les réactions chimiques qu'elles sont susceptibles de produire dans l'organisme, et comme il est impossible aujourd'hui de préciser avec quelque certitude l'influence que peut exercer, tant sur les liquides de l'économie que sur les organes eux-mêmes, ou sur les produits morbides, chacun des nombreux principes qu'elles renferment, ou l'ensemble de ces principes, on a rapporté à peu près exclusivement leur action à celui d'entre eux qui prédomine en quantité pondérale, c'est-à-dire au bicarbonate de soude.

Et d'abord, il est aujourd'hui surabondamment démontré que l'on ne peut, en aucune manière, établir de comparaisons sérieuses entre les réactions chimiques qui prennent naissance dans l'intérieur de l'organisme et celles que l'on peut produire dans le laboratoire. Il nous suffira, pour légitimer l'exactitude de cette assertion, de rappeler que MM. Laveran et Millon (1) ont vu le tartrate de potasse et de soude être émis à l'état de carbonate de potasse et de carbonate de soude par les urines, et que, d'un autre côté, M. Henry Bence Jones (2) a vu que le carbonate d'ammoniac, pris même en forte proportion, loin de rendre les urines alcalines, augmente au contraire leur acidité; cet auteur a, en outre, constaté ce résultat curieux que l'acide produit est l'acide azotique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XII, page 135.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXV, page 176.

De plus, il ne faut pas oublier qu'indépendamment de l'action spéciale du bicarbonate de soude, le malade traité par les eaux de Vichy est en même temps soumis à celles de plusieurs autres substances, dont les propriétés thérapeutiques ne sont pas toutes bien définies; ajoutons qu'elles ne sont certainement pas indifférentes.

Négligeons d'évaluer la proportion des principes minéraux introduits dans l'économie par les surfaces cutanées, en bains, douches, etc., apprécions seulement celle qui est prise en boisson. Il n'est pas rare de voir, à Vichy, les buveurs consommer par jour de 5 à 10 litres d'eau minérale. Supposons, par exemple, qu'un malade boive journellement 10 litres de l'eau des Célestins, ou de celle de l'Enclos des Célestins; acceptons, en outre, pour base de nos calculs, les compositions salines que nous avons précédemment attribuées aux eaux de chacune de ces deux sources : nous trouvons que, dans ce laps de temps, le malade ingérera 51 grammes de bicarbonate de soude dans le premier cas, 49 grammes dans le second; et, de plus,

	Célestins.	Enclos des Célest.
Bicarbonate de potasse.....	3,15 ^{gr}	5,27 ^{gr}
» de magnésie.....	3,28	2,38
» de chaux.....	4,62	7,10
» de prot. de fer...	0,04	0,28
Sulfate de soude.....	2,91	3,14
Phosphate de soude.....	0,91	0,81
Chlorure de sodium.....	5,34	5,34

Outre les sels inscrits dans le tableau précédent, ces eaux contiennent encore de la silice, du manganèse, de la strontiane, etc., etc.; et, bien que la proportion de ces principes soit peu élevée relativement à celle des autres substances, on ne peut néanmoins leur refuser toute participation à l'action thérapeutique générale. Nous connaissons peu de chose des propriétés médicatrices de la silice; celles

du manganèse ont été, au contraire, constatées avec soin dans ces dernières années ; quant à celles de la strontiane, nous ne sachons pas qu'elles aient été jusqu'ici bien nettement définies ; mais les analogies de cette base avec la baryte permettent de supposer qu'elle en aurait d'assez énergiques.

Enfin nous devons insister sur le rôle qui appartient incontestablement à l'arsenic dans la thérapeutique de ces eaux ; ce principe, signalé dans la plupart des eaux minérales par les travaux de MM. Chevallier, Gobley, Schaufèle, Tripier, Walchner, Figuier, Blondeau, etc., etc., déterminé par nous-même dans celles de Plombières (1), récemment dosé dans les eaux du Mont-Dore par M. Thénard, existe dans celles de Vichy en proportions très-faibles, il est vrai, mais qui ne sont cependant pas insignifiantes

Nous avons vu précédemment que le principe arsenical s'y trouve à l'état d'acide arsénique, et que sa quantité s'élève à 1 milligramme par litre pour les eaux non ferrugineuses, et à une quantité double pour celles qui renferment une certaine proportion de protoxyde de fer ; enfin nous avons hypothétiquement admis sa combinaison avec la soude.

Si nous reprenons la suite de notre discussion, nous trouvons que les 10 litres d'eau des Célestins renferment 1 centigramme d'acide arsénique ou 2 centigrammes d'arséniate de soude, et que le même volume de l'eau de l'Enclos des Célestins contient 2 centigrammes d'acide arsénique ou 3 centigrammes d'arséniate de soude.

La proportion de principe arsenical ainsi introduite dans l'économie n'est certes pas négligeable ; elle est toutefois, nous devons le dire expressément, trop peu élevée

(1) *Clinique médicale des eaux de Plombières*, par M. Lhéritier, 1853, page 75.

pour que l'on ait à craindre aucun inconvénient de l'emploi sagement réglé des eaux de Vichy; peut-être même l'étude attentive des actions thérapeutiques qui peuvent légitimement être attribuées à la présence de l'arsenic, viendrait-elle révéler dans ces eaux des propriétés médicatrices nouvelles ou tombées en oubli. Comme exemple, rappelons que, dès le xvii^e siècle, Claude Fouet les préconisait dans le traitement des fièvres intermittentes. Du reste, les propriétés curatives de ces eaux sont aujourd'hui définies et classées par les travaux séculaires exécutés tant par les anciens intendants de Vichy que par leurs habiles successeurs, et nous n'insisterons pas davantage sur le rôle que peut jouer l'arsenic dans la médication par ces eaux minérales. Toutefois il nous a paru nécessaire de présenter les observations qui précèdent; et plus qu'à tout autre sans doute, il appartenait à l'auteur d'une étude spécialement chimique de ces eaux d'attirer sur ce sujet l'attention des médecins.

En résumé, il nous semble illogique d'assigner une action exclusive et prépondérante au principe prédominant en quantité dans les eaux de Vichy; peut-être convient-il d'attribuer une large part des résultats qu'elles produisent, non pas aux substances les plus abondantes, mais bien aux plus actives; en réalité, ces eaux doivent emprunter leurs propriétés essentielles à l'ensemble même de leur composition. Or, comme il est impossible de suivre et de caractériser nettement les réactions chimiques auxquelles les nombreux principes qu'elles contiennent peuvent donner naissance sous les influences complexes de l'économie animale, nous croyons que l'observation médicale pratique est encore le guide le plus sûr pour apprécier les résultats constatés à la suite de leur emploi.

Origine des eaux thermales de Vichy.

Il ne nous reste plus, pour terminer cette étude des eaux minérales de Vichy, qu'à dire quelques mots sur leur ori-

gine et sur les causes probables des variations déjà plusieurs fois signalées entre les compositions chimiques et les températures des différentes sources.

On regarde aujourd'hui les sources minérales comme ayant une origine géologique, et ces déjections liquides et gazeuses paraissent être la manifestation incessante des réactions chimiques qui se passent à l'intérieur du globe en même temps qu'un produit de l'immense foyer où s'élaborent les formations éruptives de l'époque actuelle.

Des eaux chaudes, tenant en dissolution la plupart des composés salins propres aux eaux minérales qui font le sujet de cette étude, sortiraient donc des porphyres ou des roches volcaniques et basaltiques qui les traversent, et s'épancheraient dans les assises inférieures du terrain tertiaire, constituant ainsi, par des canaux multiples, le bassin hydrologique de Vichy. Les conduits les plus directs alimenteraient les anciennes sources thermales de Vichy; les nappes épanchées dans les terrains stratifiés viendraient au jour par quelques orifices naturels, et surtout par les ouvertures tubulaires pratiquées depuis quelques années par la sonde artésienne. La tension de l'acide carbonique libre ou dissous par les eaux minérales, l'irrégularité de leurs canaux souterrains, occasionnent des perturbations continuëles dans le régime de ces sources, et en les soustrayant aux lois ordinaires de l'hydrostatique, viennent compliquer à l'infini le mode d'éruption de ces mélanges demi-gazeux, demi-liquides.

On comprend facilement, d'après ce qui précède, que les émanations les plus directes, protégées du reste dans tout leur parcours par les incrustations qu'elles ont formées aux dépens de leur propre substance, arrivent au jour en même temps plus chaudes et plus minéralisées, tandis que les sources qui se sont épanchées et qui ont cheminé au milieu des terrains stratifiés ont dû presque toujours s'y refroidir et s'y diluer par leur mélange avec les infiltrations superfi-

cielles; telles sont entre autres les sources artésiennes. En effet, aucun des forages qui ont donné naissance à ces jaillissements artificiels n'a été continué jusqu'à la rencontre des roches cristallisées; toujours la sonde, après avoir traversé des bancs plus ou moins épais de marnes et d'argiles, a rencontré à diverses profondeurs, dans les terrains d'eau douce, une couche de gros sables du milieu desquels ont aussitôt jailli les eaux minérales.

Les puits Brosson, de l'Enclos des Célestins et de l'Abattoir ne rentrent pas dans cette règle générale; tous les trois possèdent une richesse en substances minéralisantes qui n'est pas moindre que celle des sources naturelles, acceptées comme types de ces rapprochements; et, en outre, la température des deux premiers est notablement plus élevée que celle des autres puits; mais les forages Brosson et de l'Enclos des Célestins sont pratiqués tout près des anciennes sources chaudes de Vichy: ils communiquent du reste avec elles, ainsi que l'expérience l'a prouvé; ils empruntent donc bien certainement une partie de leur température à ce voisinage. Quant à l'eau de l'Abattoir, nous nous bornerons à constater le fait de sa minéralisation plus élevée que celle des autres puits, sans chercher à donner l'explication de ce fait, lequel d'ailleurs n'infirmé aucunement le principe général que nous avons posé.

L'eau de Saint-Yorre est froide, les deux sources qui la produisent n'ont jamais été captées, elles sont très-voisines de l'Allier et leur niveau est peu différent de celui de la rivière; la composition chimique de cette eau peut donc être influencée par ce voisinage. Quant à celle de la nouvelle source des Célestins, il est permis d'espérer que la proportion de ses principes salins s'élèvera à la suite des travaux de captage qui s'exécutent en ce moment. Ajoutons, en outre, qu'il ne nous semble pas du tout impossible que ces deux sources naturelles ne doivent leur origine à un épanchement spontané de la nappe d'eau qui alimente les

sources artésiennes ; elles présentent en effet , quant à leur température et à leur minéralisation , plus d'une analogie avec ces dernières.

Enfin la coïncidence déjà signalée de l'abaissement simultané des quantités du plus grand nombre des principes dissous dans les eaux des deux puits de Mesdames et de Vaisse n'admet guère qu'une explication , celle du mélange de l'eau douce à l'eau minérale en proportions notables. Ces deux puits sont très-voisins , le premier du lit du Sichon , le second de celui de l'Allier : existe-t-il une communication entre les eaux de ces sources et celles des rivières , c'est ce que nous ne pourrions affirmer ; mais nous présentons l'explication précédente comme une supposition assez probable.

Cependant , et malgré les différences qui existent entre les compositions chimiques des eaux de ces diverses sources naturelles ou artificielles , elles n'en présentent pas moins entre elles la plus grande ressemblance ; elles renferment les mêmes principes , et si les proportions de ces principes varient dans quelques cas , les variations ne sont jamais assez grandes pour faire disparaître le caractère marqué d'analogie qu'elles possèdent à un très-haut degré.

Nous avons déjà fait ressortir l'identité presque absolue offerte par les dosages des acides sulfurique , chlorhydrique et de la soude. Il nous semble par suite permis de supposer que ces eaux minérales renfermaient originairement la totalité des sulfates , des chlorures et des sels à base de soude qu'elles conservent après leur émergence ; sans doute elles contenaient aussi dès cet instant de la chaux , de la magnésie et de la potasse , mais nous avons vu d'une part qu'elles ont dû emprunter certains principes aux terrains de diverses natures qu'elles ont traversés , et que d'un autre côté le dégagement progressif de leur acide carbonique a déterminé la formation d'immenses concrétions dans leurs canaux souterrains ; elles ont donc dû perdre ou acquérir une proportion notable de ces principes , tant pen-

dant leur séjour dans les formations d'eaux douces, que pendant leur trajet ascensionnel.

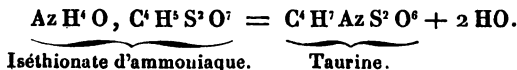
L'origine géologique de ces eaux minérales explique d'ailleurs suffisamment la remarquable permanence de leur composition chimique; cette permanence toutefois ne peut pas être éternelle : intimement liée à l'existence des phénomènes qui en sont les causes premières, elle doit varier avec leur intensité. On doit donc s'attendre à voir dans l'avenir la température et la minéralisation des sources de Vichy décroître lentement; mais sans prétendre prévoir ici l'époque à laquelle elles cesseront de jaillir ou ne donneront plus que des eaux douces, on peut hardiment affirmer que de pareils changements exigeront une suite de siècles comparables aux périodes géologiques, et que, par conséquent, des milliers d'années s'écouleront encore avant que des modifications profondes ou même des changements appréciables se manifestent dans la constitution chimique ainsi que dans la température des eaux minérales dont nous venons de tracer l'histoire.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la formation artificielle de la Taurine; par M. Ad. Strecker (1).

L'iséthionate d'ammoniaque ne se distingue de la taurine que par les éléments de 2 équivalents d'eau :



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome XV, page 97.

On pouvait donc espérer qu'en perdant 2 équivalents d'eau ce sel se transformerait en taurine ou en une substance isomérique. L'expérience a réalisé cette prévision.

M. Regnault prépare l'acide iséthionique en faisant réagir le gaz de l'éclairage sur l'acide sulfurique anhydre, tandis que M. Magnus l'obtient par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool ou sur l'éther. C'est ce dernier procédé qui a été employé. La solution saturée par la baryte a été précipitée par l'alcool, et le sel de baryte ainsi obtenu a été décomposé par le carbonate d'ammoniaque. L'iséthionate d'ammoniaque cristallise en tables rhomboïdales, solubles dans l'alcool.

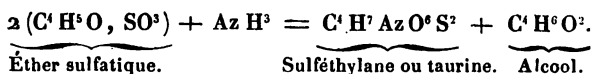
Ce sel fond à 130 degrés sans perdre de l'ammoniaque, et peut être chauffé jusque vers 200 degrés sans s'altérer. A 210 degrés il commence à dégager de l'eau, et lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps à 220 degrés il finit par perdre 10 à 12 pour 100 d'eau. Le résidu solide et coloré a été dissous dans l'eau, et la solution a été traitée par une petite quantité d'alcool qui en a séparé des flocons bruns; en ajoutant un excès d'alcool on a précipité des cristaux incolores, qui, redissous dans l'eau, se sont déposés de nouveau en affectant la forme caractéristique de la taurine. Leur dissolution n'a pas précipité les sels de baryte, pas même par l'ébullition avec l'acide nitrique. Chauffés à 240 degrés, les cristaux ont conservé leur forme et leur éclat. Fondus avec de l'hydrate de potasse, ils ont laissé dégager de l'ammoniaque, et le résidu renfermait de l'acide sulfureux.

Avant de réussir à former artificiellement la taurine avec l'iséthionate d'ammoniaque, on avait tenté quelques expériences qui ont donné des résultats différents de celui que l'on attendait.

Voici quelques-unes de ces réactions :

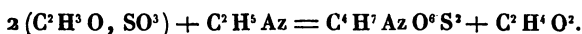
1. Le composé correspondant à la sulfométhylane dans la série éthylique, et que l'on pourrait appeler *sulféthylane*, est isomérique ou identique avec la taurine. On es-

pérait l'obtenir en traitant l'éther sulfatique par l'ammoniaque :



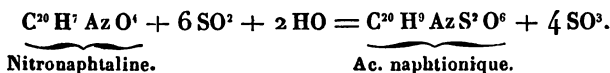
L'expérience a démontré qu'il se forme dans ces conditions un acide conjugué particulier, qui a été décrit sous le nom d'*acide sulféthamique* (1).

2. En faisant réagir de la méthyliaque sur le sulfate de méthyle, il pourrait se former une substance isomérique ou identique avec la taurine :

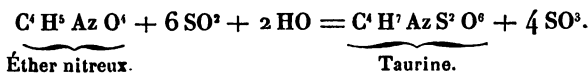


Mais si la taurine était identique avec ce produit, la potasse devrait en dégager de la méthyliaque. Or l'expérience démontre qu'il se dégage de l'ammoniaque dans cette circonstance.

3. M. Gerhardt envisage l'éther nitreux comme une combinaison $\left\{ \begin{array}{c} C^1 H^5 \\ Az O^4 \end{array} \right\}$. Si cet éther était véritablement un produit de substitution renfermant de l'acide hyponitrique, on pourrait la transformer en taurine en lui appliquant une réaction découverte par M. Piria. M. Piria a trouvé, en effet, que la nitronaphtaline éprouve, sous l'influence du sulfite d'ammoniaque, la décomposition suivante :



On pouvait espérer que l'éther nitreux se transformerait dans ces circonstances en un produit sulfuré, qui serait la taurine :

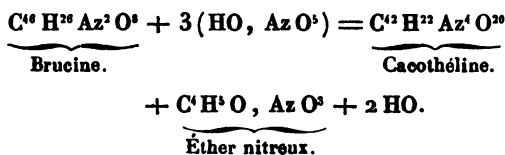


(1) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXV, p. 46.

Mais l'expérience a prouvé que lorsqu'on fait réagir du sulfite d'ammoniaque sur l'éther nitreux, il se dégage de l'azote, et que la liqueur renferme de l'acide sulfurique et de l'acide sulfovinique combinés à l'ammoniaque.

Sur la décomposition de la Brucine par l'acide nitrique;
par M. Ad. Strecker (1).

On sait que la brucine est vivement attaquée par l'acide nitrique avec dégagement de produits gazeux et formation d'un liquide fortement coloré en rouge. M. Gerhardt (2), qui s'est occupé de cette réaction, a avancé qu'un des produits gazeux de cette réaction était de l'éther nitreux. Ses expériences ont été répétées par M. Liebig (3), qui n'a pas pu constater la formation de l'éther nitreux, mais qui a obtenu un liquide bouillant de 70 à 75 degrés plus dense que l'eau. Plus tard, M. Laurent a repris ce sujet controversé, et a découvert dans le résidu de la réaction un corps cristallisable, *la cacothéline*. Il admet, comme M. Gerhardt, qu'il se dégage de l'acide nitreux dans cette réaction, qu'il représente par l'équation suivante :



Cependant M. Rosengarten, en analysant les produits qui se dégagent du mélange d'acide nitrique et de brucine, après les avoir purifiés, y a trouvé le carbone et l'hydrogène dans le rapport de 4 à 6 équivalents. Ce résultat ne

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 76.

(2) *Comptes rendus des travaux chimiques*; par MM. Laurent et Gerhardt, page 113; 1845.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXVII, page 94.

s'accorde pas avec les indications de MM. Gerhardt et Laurent.

On le voit, malgré de nombreuses recherches, la réaction de l'acide nitrique sur la brucine était loin d'être élucidée lorsque M. Strecker a été amené à s'occuper de ce sujet difficile.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

Vingt-huit grammes de brucine, préalablement fondue, ont été traités dans une cornue tubulée par l'acide nitrique, d'une densité de 1,4. Les gaz qui se sont dégagés ont été dirigés d'abord dans de la potasse, d'une densité de 1,2, puis dans une solution de protosulfate de fer, enfin à travers un tube de chlorure de calcium, au sortir duquel ils entraient dans un tube en U refroidi à -40 degrés par un mélange de neige et d'acide chlorhydrique froid. A la fin de l'expérience on a trouvé dans ce tube environ 3 à 4 grammes d'un liquide jaunâtre bouillant à -12 degrés. Ce liquide a été redistillé dans un autre tube en U refroidi à -40 degrés, et après cette seconde distillation il était presque incolore; sa vapeur brûlait à l'air avec une flamme livide. On l'a analysé en faisant passer la vapeur à travers un tube à combustion rempli d'oxyde de cuivre, et on a constaté qu'il renfermait le carbone, l'hydrogène et l'azote dans les proportions de C³, H³, Az. D'un autre côté, une partie du liquide a été mélangée avec une solution alcoolique de potasse, et ce mélange a été abandonné en vase clos à une basse température. Au bout de quelques jours il a laissé déposer des cristaux de nitrite de potasse.

Il résulte de ce qui précède que ce liquide volatil était du nitrite de méthyle (éther méthylnitreux) C²H³O, AzO³.

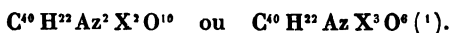
On peut préparer cet éther en distillant un mélange d'acide nitrique et d'esprit-de-bois, auquel on ajoute du cuivre métallique ou de l'acide arsénieux. Les vapeurs qui se dégagent sont d'abord dirigées dans un ballon tubulé où se condensent les produits les moins volatils (xylite, éther méthyl-

nitrique). Après avoir traversé une solution de potasse et une solution de sulfate de fer, le gaz méthylnitreux se dessèche dans un tube à chlorure de calcium et se condense dans un tube en U refroidi de -30 à -40 degrés. La densité du produit ainsi préparé a été trouvée de $0,991$. Son point d'ébullition était d'abord à -10 degrés, et s'est élevé peu à peu à -6 degrés. L'éther méthylnitreux distillant à -6 degrés renfermait peut-être une certaine quantité d'un liquide moins volatil, tel que l'aldéhyde formique $C^2H^2O^2$.

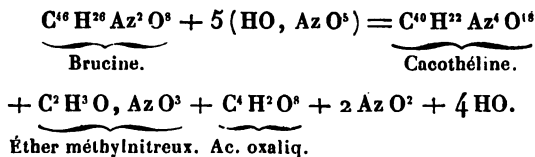
Il est probable que le liquide que M. Liebig a obtenu en traitant la brucine par l'acide nitrique étendu était de l'éther méthylnitrique. Lorsque, dans cette réaction, on chauffe le résidu de la cornue après que le dégagement de gaz a cessé, il se forme de nouveau des vapeurs rouges, et si l'on ajoute à ce résidu de l'eau, il se précipite d'abondants flocons orangés. La liqueur elle-même renferme de l'acide oxalique. Les produits de la réaction de l'acide nitrique sont donc l'éther méthylnitreux, l'acide oxalique et la cacothéline. Pour fixer la composition de cette dernière substance, on a commencé par déterminer combien il se forme d'éther nitreux et d'acide oxalique par la décomposition d'un poids donné de brucine, et l'on est arrivé à cette conclusion, que 1 équivalent de brucine $C^{46}H^{26}Az^2O^8$ donne naissance à 1 équivalent d'éther méthylnitreux C^8H^8O , AzO^3 et à 1 équivalent d'acide oxalique $C^4H^2O^8$. La cacothéline doit renfermer par conséquent C^{40} .

Cette substance, précipitée par l'eau en flocons orangés, se dissout dans les acides et se dépose à l'état cristallisé de ces solutions. Les analyses qu'on en a faites, et qui s'accordent avec celles qu'a publiées M. Rosengarten, conduisent à la formule $C^{40}H^{22}Az^4O^{18}$. Elle se comporte comme une base, et forme avec le chlorure de platine un sel double renfermant $C^{40}H^{22}Az^4O^{18} + HCl + PtCl^2$. Comme d'autres bases faibles, elle peut se combiner avec des oxydes tels

que la baryte et l'oxyde de plomb. C'est sans doute une substance nitrogénée de la formule



D'après ce qui précède, on peut représenter la réaction de l'acide nitrique sur la brucine par l'équation suivante :

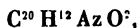


Il se forme en outre une certaine quantité d'acide carbonique qui résulte de l'oxydation d'une partie de l'acide oxalique.

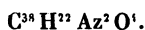
La formation de l'éther méthylnitreux dans cette réaction met hors de doute un fait annoncé par MM. Baumert et Merck, et relatif à la production de l'esprit-de-bois par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse sur la brucine.

Recherches sur la constitution de la Quinine ; par M. Ad. Strecker (2).

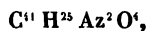
Plusieurs formules ont été proposées pour représenter la composition de la quinine. M. Liebig a déduit de ses analyses la formule



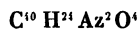
tandis que M. Laurent a adopté la formule



Celle de M. Regnault,



devient



(1) X = Az O⁴.

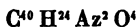
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 154.

Ann. de Chim. et de Phys., 3^e série, t. XLII. (Novembre 1854.) 24

si l'on calcule les analyses de ce chimiste, d'après le nouvel équivalent du carbone. Cette dernière formule, qui est la formule de M. Liebig doublée, est incontestablement celle qui s'accorde le mieux avec les analyses de la quinine. On peut en juger par la comparaison des nombres suivants :

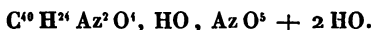
Théorie.				Expériences.							
				Liebig.	Regnault.	Laurent.		Strecker.			
C ³⁶ ..	73,5	C ⁶⁰ .	74,1	74,2	73,3	73,5	73,3	73,5	74,0	74,1	
H ²² ..	7,1	H ²⁴ .	7,4	7,6	»	7,6	7,1	7,1	7,5	7,4	
Az ² ..	9,0	Az ² .	8,6	8,1	»	8,5	»	»	»	»	
O ¹ ..	10,4	O ¹ ..	9,9	»	»	»	»	»	»	»	
		100,0		100,0							

La formule

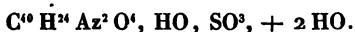


a été confirmée en outre par l'analyse de diverses combinaisons cristallisées, et par celle de quelques autres produits dérivés de la quinine.

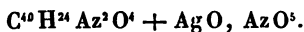
On peut obtenir un nitrate de quinine cristallisé en décomposant le sulfate de quinine du commerce par le nitrate de baryte. Par l'évaporation spontanée de la solution, il se forme de grands prismes transparents qui renferment :



Le sulfate de quinine du commerce s'effleurit à l'air. Le sel effleuré offre une composition constante et représentée par la formule



Lorsqu'on traite une solution alcoolique de quinine par du nitrate d'argent, il se forme un précipité cristallin qui renferme :



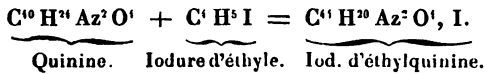
Iodure d'éthylquinine. — Ce composé se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur une solution alcoolique ou

éthérée de quinine. Quand on mélange ces substances, il se forme, au bout de peu d'heures, des cristaux jaunâtres qu'on peut purifier en les dissolvant dans l'eau bouillante.

A l'état de pureté ils sont incolores, soyeux, très-légers, neutres au tournesol. Leur saveur est très-amère; chauffés à 110 degrés, ils se colorent en jaune, mais sans rien perdre de leur poids. Ils se dissolvent facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool, mais ils sont insolubles dans l'éther. Leur composition est exprimée par la formule



D'après cela, l'action de l'iodure d'éthyle sur la quinine est représentée par l'équation suivante :

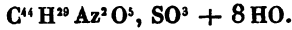


Iodure de méthylquinine. — En faisant réagir, à la température ordinaire, de l'iodure de méthyle sur une solution éthérée de quinine, on obtient au bout de quelque temps des cristaux d'iodure de méthylquinine $C^{12} H^{27} Az^2 O^4, I.$

Les solutions de ces deux iodures ne sont précipitées ni par l'ammoniaque ni par la potasse; l'oxyde d'argent les décompose avec formation d'iodure d'argent et de deux bases nouvelles, l'*éthylquinine* et la *méthylquinine*.

La solution d'éthylquinine est fortement alcaline et laisse, après l'évaporation dans le vide, un résidu amorphe soluble dans l'alcool et dans l'eau; l'éther précipite de la solution alcoolique un sirop épais qui finit par se transformer en aiguilles incolores. L'éthylquinine forme avec beaucoup d'acides des combinaisons cristallisables; lorsqu'on sursature une solution de cette base par l'acide sulfurique et qu'on évapore la solution au bain-marie, on obtient un résidu sirupeux qui se transforme, sous une couche d'alcool absolu, en un amas de cristaux. Ces cristaux sont le sulfate d'éthylquinine $C^{14} H^{29} Az^2 O^5, SO^3 + HO, SO^3 + 4 HO.$

On obtient un autre sulfate en décomposant l'iodure d'éthylquinine par le sulfate d'argent. Les cristaux de ce sel, moins solubles dans l'eau que les précédents, renferment



Le chlorure d'éthylquinine peut être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éthylquinine, ou par double décomposition de la manière suivante : On prépare du nitrate d'éthylquinine en traitant une solution d'iodure d'éthylquinine par le nitrate d'argent, et on mélange la solution concentrée et incristallisable de nitrate d'éthylquinine avec une solution saturée de chlorure de sodium. Le chlorure d'éthylquinine $C^{14}H^{29}Az^3O^3, Cl$ se sépare sous la forme d'aiguilles groupées en masses demi-sphériques. Il forme avec le chlorure de platine un sel double renfermant $C^{14}H^{29}Az^3O^3, Cl, HCl + 2PtCl^2$, composé remarquable en ce sens qu'il démontre l'existence de chlorhydrates acides pouvant se combiner avec 2 équivalents de chlorure de platine.

Les propriétés de l'éthylquinine et de ses combinaisons montrent que cette base appartient à la classe d'alcoïdes que l'on a désignés sous le nom de *bases ammoniées* (dérivées de l'oxyde d'ammonium). Sa composition fait voir clairement que la quinine, dont elle dérive par la substitution de 1 équivalent d'éthyle à 1 équivalent d'hydrogène, doit renfermer 40 équivalents de carbone. Il est évident, en outre, que la quinine doit appartenir à cette série de bases qui ont été désignées sous le nom de *bases nitriles*, et qu'on doit l'envisager comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution de 3 radicaux composés aux 3 équivalents d'hydrogène. Car de même que la triéthylamine

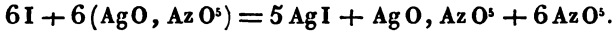
Az $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right\}$, se transforme par l'adjonction de 1 équiva-

lent d'iodure d'éthyle en iodure de tétréthylammonium

Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{s}} \\ \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{s}} \\ \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{s}} \\ \text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{s}} \end{array} \right\} \text{I}$, de même la quinine se transforme dans les mêmes circonstances en iodure de méthylquinine.

Action de l'Iode et du Chlore sur le nitrate d'argent;
par M. Weltzien (1).

Une solution alcoolique d'iode est complètement précipitée par le nitrate d'argent; il se forme, dans cette circonstance, de l'iodure d'argent, de l'iodate d'argent, et l'acide nitrique devient libre :



L'iode sec décompose de même le nitrate d'argent sec, et il se dégage de l'acide nitrique anhydre. On sait, par les expériences de M. Deville, que la même décomposition a lieu sous l'influence du chlore sec. Une solution de chlore précipite abondamment le nitrate d'argent, avec formation de chlorure et de chlorate : ce dernier sel reste en dissolution.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur l'Électricité dissimulée; par M. Bliess (2).

La doctrine de l'électricité dissimulée, sur laquelle un éminent physicien, dont la science déplore la perte récente, a rappelé l'attention, a été, en Allemagne, le sujet de longues et nombreuses discussions. Il serait superflu de repro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 43

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome XXXVII, page 643, année 1836.

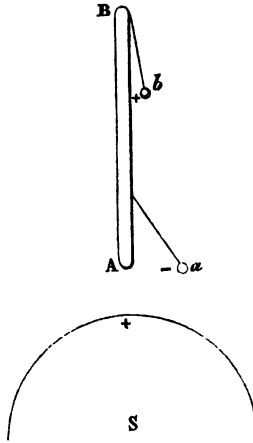
duire ici tous les travaux de valeur fort diverse auxquels ces controverses ont donné lieu ; mais nous croyons qu'on lira avec intérêt la Note suivante, déjà un peu ancienne, de M. Riess, et l'analyse d'un Mémoire du même auteur sur la théorie du condensateur électrique.

La question en litige est celle-ci : Un conducteur isolé étant approché d'un corps électrisé, par exemple positivement, il y a, dans le conducteur, décomposition du fluide neutre, attraction du fluide négatif dans la région la plus voisine du corps électrisé, et répulsion du fluide positif dans la région la plus éloignée (1). On prétend que l'électricité négative est *dissimulée* en même temps qu'attirée, c'est-à-dire qu'elle a perdu la propriété de se mouvoir librement dans le conducteur, et aussi celle d'attirer ou de repousser les corps électrisés. Cette assertion semble contredite par une expérience qui se répète journellement dans les cours de physique, et qui consiste à approcher d'une machine électrique un cylindre horizontal portant à chaque extrémité un petit pendule vertical : la divergence des deux pendules paraît indiquer que les deux électricités ont conservé leur pouvoir de répulsion. Mais on objecte, à cette expérience, que la divergence apparente du pendule voisin de la machine est simplement due à l'attraction de l'électricité de la machine, et que l'électricité dissimulée n'y est pour rien.

M. Riess a ingénieusement modifié l'expérience, de manière à écarter cette objection. Il approche d'une sphère

(1) Dans un grand nombre de Traités de Physique, l'hypothèse de l'électricité dissimulée n'est introduite qu'à l'occasion du condensateur, et les phénomènes généraux de l'électrisation par influence sont expliqués sans qu'on y ait recours. Mais il est clair qu'une pareille restriction de l'hypothèse n'est pas fondée, et que s'il y a de l'électricité dissimulée sur deux disques conducteurs voisins l'un de l'autre, il doit y en avoir aussi, bien qu'en moindre proportion, sur deux conducteurs cylindriques ou sphériques, comme ceux qu'on emploie d'ordinaire dans les expériences.

électrisée positivement **S** un conducteur isolé, cylindrique et vertical, **AB**, portant vers ses extrémités de petits pendules en moelle de sureau, *a* et *b*. Les phénomènes d'élec-



trisation par influence ont lieu comme à l'ordinaire, et les deux pendules divergent inégalement, comme l'indique la figure, sans qu'on puisse attribuer la divergence du pendule inférieur à l'action de l'électricité de la sphère; cette action ne peut être évidemment qu'une force verticale, tandis que la divergence du pendule a lieu dans le sens horizontal. On peut d'ailleurs s'assurer, par les moyens ordinaires, que le pendule *a* est électrisé négativement, et le pendule *b* positivement; par la raison qui vient d'être dite, cette vérification est tout à fait indépendante de l'action que peut exercer l'électricité positive de la sphère **A**.

On peut encore, avec ces appareils, faire une expérience très-instructive. Si l'on touche un point quelconque du cylindre **AB** avec un cylindre très-long et isolé, la divergence du pendule *b* diminue, et celle du pendule *a* augmente: c'est l'expérience connue que l'on a voulu expliquer en disant que l'électricité négative, dissimulée en **A**, avait perdu la propriété de se mouvoir librement dans les

conducteurs. Mais si le conducteur avec lequel on touche AB a de petites dimensions, si c'est, par exemple, une sphère métallique isolée, d'un diamètre égal au diamètre du cylindre, l'expérience donne de tout autres résultats : la sphère se charge toujours d'une électricité de même nature que celle qui existe au point de contact, et la divergence du pendule le plus voisin diminue toujours. On voit donc que l'électricité négative, qu'on prétend être dissimulée, n'a pas perdu la propriété de passer d'un conducteur sur un autre.

Mémoire sur l'Électrisation par influence et la Théorie du condensateur; par M. Riess (1).

La théorie de l'électricité dissimulée, appliquée au condensateur, a conduit à une formule qui est reproduite dans la plupart des Traités de Physique, non comme une expression approximative, mais comme la loi exacte des phénomènes. Désignant par m le rapport de l'électricité accumulée sur le plateau communiquant au sol, ou plateau *condensateur*, à l'électricité accumulée sur le plateau communiquant à la source, ou plateau *collecteur*, on dit que $\frac{1}{1-m^2}$ représente la *force condensante*, c'est-à-dire le rapport de l'électricité qui s'accumule sur le collecteur en présence du condensateur, à celle qui s'accumulerait sur le même conducteur s'il existait seul. Du moment qu'on admet l'hypothèse de l'électricité dissimulée, les raisonnements par lesquels on démontre cette formule ne sont guère contestables. Au contraire, lorsqu'on croit que la distribution de l'électricité sur les plateaux d'un condensateur ne constitue pas un cas d'exception aux lois générales, et qu'on en doit déduire la théorie des principes établis par Épinus, Coulomb et Poisson sur l'équilibre de l'électricité

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, tome LXXIII, page 367; février 1848.

à la surface des corps conducteurs, il est évident que le problème est d'une nature très-difficile et ne comporte pas de solution simple et générale comme la précédente; tout au plus peut-on admettre comme probable l'existence d'une formule approximative, relative au cas le plus ordinaire, celui de deux plateaux conducteurs très-étendus, très-peu épais et très-rapprochés. Un examen expérimental de la formule précédente est donc un moyen très-convenable de contrôler la valeur de l'hypothèse de l'électricité dissimulée. Les recherches de M. Riess ont eu justement cet examen pour objet, et leur résultat n'a pas été favorable à l'hypothèse dont il s'agit.

M. Riess s'est d'abord occupé de la force condensante, et a étudié les diverses circonstances qui la font varier. Il a exécuté, à cet effet, deux séries d'expériences : dans l'une il a fait usage d'un appareil micrométrique propre à mesurer la distance explosive d'un conducteur chargé d'électricité; dans l'autre, il a fait usage de la balance de torsion. Nous décrirons seulement ces dernières expériences, qui sont évidemment les plus précises, et qui d'ailleurs sont entièrement d'accord avec les premières.

Deux disques de laiton à bords arrondis, ayant $0^m,184$ de diamètre sur $0^m,0016$ d'épaisseur, constituaient le condensateur. Au centre de chacun de ces plateaux était fixé normalement un cylindre à extrémité arrondie de $0^m,033$ de longueur sur $0^m,0255$ de diamètre, percé à son extrémité d'un trou dirigé suivant l'axe; une tige de verre de $0^m,221$ de longueur, enduite de gomme laque, était fixée par son extrémité dans un trou perpendiculaire à l'axe du cylindre, et servait de support isolant. Le plateau qui faisait fonction de collecteur était mobile dans une rainure; le plateau condensateur était mobile autour d'une charnière, de façon qu'on pouvait le faire passer de la position verticale à la position horizontale. Le plateau condensateur communiquait d'une manière permanente avec les tuyaux de con-

duite du gaz à éclairage. Dans la pièce cylindrique horizontale qui était fixée au plateau collecteur, s'engageait un gros fil de cuivre de 0^m,228 de longueur sur 0^m,0011 de diamètre, terminé par une sphère S de 0^m,016 de diamètre. Le plateau condensateur étant éloigné, on chargeait le plateau collecteur, en touchant la sphère S avec le bouton d'une bouteille de Leyde électrisée; on déterminait, à l'aide de la balance de torsion, la densité électrique sur cette sphère. On approchait ensuite le plateau condensateur, et on déterminait de nouveau la densité électrique au même point de la sphère S. Il est facile de voir que le rapport de la première densité à la seconde est précisément la force condensante. En effet, si dans le second cas on augmentait proportionnellement la densité électrique en tous les points de l'appareil, jusqu'à ce qu'elle fût devenue sur la sphère S la même que dans le premier cas, l'équilibre ne serait pas troublé, et l'on aurait évidemment accumulé sur le collecteur toute l'électricité qu'il est susceptible de prendre en présence du condensateur, par communication avec une source électrique de densité donnée. Le tableau suivant résume les résultats des expériences :

Distance des deux plaques.....	∞	112,8	45,1	33,9	22,6	11,3	9,0	6,8	4,5
Valeur inverse de la force condensante.....	1	0,877	0,683	0,595	0,492	0,335	0,286	0,235	0,173

On voit que, pour de petites distances des deux plateaux, les forces condensantes varient à peu près en raison inverse des distances; mais la variation est beaucoup moins rapide dès que la distance est un peu grande.

La sphère S et le fil qui la réunit au conducteur forment une sorte d'appendice sur lequel il s'accumule une quantité sensible d'électricité, et dont, par conséquent, la disposition doit exercer une certaine influence sur les résultats. M. Riess a reconnu que cette influence était assez faible. Il a remplacé la sphère S par une autre sphère S' de 10 milli-

mètres de diamètre, réunie au collecteur par un fil de 8 millimètres de longueur. On obtient ainsi les nombres suivants :

Distance des deux plaques	∞	$\frac{\text{mm}}{112,8}$	$\frac{\text{mm}}{45,1}$	$\frac{\text{mm}}{33,9}$	$\frac{\text{mm}}{22,6}$	$\frac{\text{mm}}{11,3}$	$\frac{\text{mm}}{9,0}$	$\frac{\text{mm}}{6,8}$	$\frac{\text{mm}}{4,5}$
Valeur inverse de la force condensante	1	0,88	0,688	0,630	0,488	0,306	0,274	0,219	0,155

On voit que les différences ne sont un peu marquées que lorsque la distance des deux plaques est petite.

M. Riess a ensuite déterminé les changements de densité qui ont lieu sur le bord du plateau collecteur. Ces changements peuvent servir de mesure à la condensation qui se produit lorsque la source électrique communique avec le bord du plateau collecteur, comme cela arrive fréquemment dans l'usage de l'électroscope. Le tableau suivant contient les résultats des expériences :

Distance des deux plateaux	∞	$\frac{\text{mm}}{112,8}$	$\frac{\text{mm}}{45,1}$	$\frac{\text{mm}}{33,9}$	$\frac{\text{mm}}{22,6}$	$\frac{\text{mm}}{11,3}$	$\frac{\text{mm}}{9,0}$	$\frac{\text{mm}}{6,8}$	$\frac{\text{mm}}{4,5}$
Rapport des densités	1	0,941	0,828	0,731	0,617	0,460	0,412	0,341	0,260

On voit ainsi qu'en établissant la communication de la source électrique avec le bord du collecteur, on doit obtenir une condensation beaucoup moindre qu'en établissant la communication avec le centre.

En opérant avec un condensateur plus petit que le précédent, M. Riess a obtenu des condensations beaucoup moindres, correspondant à une même distance des plateaux. Ainsi l'avantage d'un condensateur à grande surface ne tient pas seulement à la possibilité d'accumuler une plus grande quantité d'électricité sur le plateau collecteur isolé : il est dû, en partie, à l'accroissement de la force condensante (1). Le nouveau condensateur employé par M. Riess était formé de deux plateaux de 0^m,117 de diamètre sur 0^m,0016 d'épaisseur, portant en leur centre un cylindre arrondi à son extrémité de 0^m,026 de longueur sur 0^m,0146

(1) Cette remarque avait déjà été faite par M. Munk af Rosenschöld.

de diamètre. On mesurait la densité électrique à l'extrémité de ce prolongement. Le tableau suivant contient les résultats des expériences, comparées avec ceux de la deuxième série d'expériences relatives au grand condensateur :

Distance des plateaux.....	∞	$\frac{\text{mm}}{33,9}$	$\frac{\text{mm}}{22,6}$	$\frac{\text{mm}}{11,3}$	$\frac{\text{mm}}{9,0}$	$\frac{\text{mm}}{6,8}$	$\frac{\text{mm}}{4,5}$
Valeur inverse de la force condensante { grand condensat .	1	0,530	0,488	0,306	0,274	0,219	0,155
petit condensateur.	1	0,768	0,688	0,443	0,393	0,330	0,237

La manière dont le plateau condensateur est mis en communication avec le sol exerce une grande influence sur les phénomènes. Dans toutes les expériences précédentes, le plateau condensateur était réuni au tuyau de conduite du gaz par l'intermédiaire d'un long fil dirigé perpendiculairement à la surface du plateau. Dans une autre série d'expériences, M. Riess a fait usage du petit condensateur, et a établi la communication du plateau avec le sol par un fil attaché à l'appendice cylindrique du plateau, et tendu parallèlement à la surface du plateau, à une distance d'environ 11 millimètres. Le tableau suivant montre qu'avec cette disposition la condensation de l'électricité a été beaucoup plus grande qu'avec la disposition ordinaire :

Distance des plateaux.....	$\frac{\text{mm}}{22,6}$	$\frac{\text{mm}}{11,3}$	$\frac{\text{mm}}{9,0}$	$\frac{\text{mm}}{6,8}$	$\frac{\text{mm}}{4,5}$
Valeur inverse de la condensation { fil abducteur normal.....	0,688	0,443	0,393	0,330	0,237
fil abducteur parallèle.....	0,597	0,408	0,340	0,269	0,190

Cette expérience est particulièrement importante : elle montre bien que le problème du condensateur est un problème complexe, dépendant de toutes les particularités que peut offrir la disposition des appareils, en un mot, du même genre que tous les problèmes relatifs à la distribution de l'électricité. On voit qu'il n'y a pas, à proprement parler, de force condensante dépendant uniquement de la distance des plateaux, ou simultanément de leur distance et de leur superficie. Il n'y a donc pas lieu de chercher une expression simple de cette force, et la vérification de la

formule

$$\frac{1}{1 - m^2}$$

devient superflue.

Néanmoins, M. Riess s'est occupé de rechercher un moyen exact et commode de déterminer la quantité m , c'est-à-dire le rapport de deux quantités absolues d'électricité qui s'accumulent sur les deux plateaux du condensateur. On indique ordinairement dans les Traités de Physique un procédé très-simple, qui consisterait à isoler le plateau condensateur, à éloigner les deux plateaux l'un de l'autre, et à mesurer les densités électriques en des points semblablement situés sur les deux plateaux. Ce procédé exige qu'on fasse très-rapidement la comparaison de deux électricités de nature différente, et il résulte de là des difficultés, faciles à concevoir, qui n'ont pas permis à M. Riess d'en faire usage.

Afin de n'avoir à comparer que des électricités de même espèce, M. Riess a opéré comme il suit. Le plateau condensateur étant éloigné, on charge le plateau collecteur, et on détermine la densité électrique en un de ses points M. Soit e la charge totale du plateau collecteur, b l'angle de torsion observé dans la mesure de la densité au point M, a une constante qu'il est inutile de connaître; on a évidemment

$$b = ae.$$

On approche le plateau condensateur communiquant au sol; il se charge d'une quantité d'électricité négative $-e' = me$. On supprime cette communication, et on réunit les deux plateaux par un arc métallique: la charge totale du système devient évidemment $e - e' = e - me$. On mesure la densité électrique en un point quelconque N du système; si b' désigne la tension observée, et a' une nouvelle constante, on peut écrire

$$b' = a'(e - e').$$

On conclut de là

$$\frac{e'}{c} = 1 - \frac{a}{a'} \frac{b'}{b}.$$

Pour déterminer le rapport $\frac{a}{a'}$, on recommence l'expérience en maintenant toujours isolé le plateau condensateur, de façon qu'il y ait sur ce plateau des quantités égales de deux fluides électriques contraires. On a, dans ce cas,

$$e' = 0, \\ 1 - \frac{a}{a'} \frac{b'_1}{b_1} = 0.$$

M. Riess a fait ainsi deux séries d'expériences avec le grand condensateur, disposé successivement comme dans les expériences de la page 378 et de la page 380. Il a obtenu pour $\frac{a'}{a}$, dans le premier cas, la valeur 1,29, et dans le second cas, la valeur 0,771. Le tableau suivant contient d'ailleurs les valeurs de $\frac{e'}{c}$:

		mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Distance des plateaux.....	112,8	45,1	33,9	22,6	11,3	9,0	6,8	4,5
Valeurs de $\frac{e'}{c}$ {	Première série...	0,251	0,454	0,534	0,638	0,765	0,840
	Seconde série...	0,263	0,500	0,612	0,689	0,823	0,854	0,887	0,911'

(*) Si au moyen de ces valeurs de m on calcule les valeurs de l'expression $\frac{1}{1-m^2}$ relatives aux expériences de la page 378, on trouve des nombres très-différents des forces condensantes réelles lorsque la distance des plateaux est un peu grande, mais un peu plus voisine de ces mêmes forces lorsque la distance des deux plateaux est très-petite. (V.)

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — JUILLET 1854.

JOURS DU MOIS	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL A midi.	VENTS A midi.
	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé	Therm. tour-nant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrigé	Therm. tour-nant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrigé	Therm. tour-nant.	Maxima.	Minima.			
1	755.93	14.9	756.31	44.9	*14.4	756.40	45.2	15.2	757.73	13.2	16.3	17.1	10.9	Couvert; pluie.....	O. S. O.	
2	758.19	16.0	758.22	17.5	17.3	757.73	18.2	18.0	757.90	15.8	15.4	19.8	11.1	Nuage; sol. par mom.	O. S. O.	
3	758.81	20.7	758.36	25.1	"	758.37	24.9	17.2	750.63	13.4	13.3	25.1	11.8	Cirrus	S. E.	
4	759.00	17.5	758.71	20.6	"	758.71	17.5	17.5	757.99	13.4	13.3	25.0	12.7	Couv; ci. éclaircies.	S. O.	
5	759.11	17.5	758.71	19.3	19.2	758.71	14.5	*13.3	"	"	"	25.0	13.7	Couv; sol. éclaircies.	S. O.	
6	751.97	17.6	751.65	18.3	17.6	751.96	19.5	18.4	751.13	15.3	14.8	20.8	13.3	Cirrus	S. O.	
7	751.38	17.5	751.05	18.7	18.5	751.60	18.5	17.9	751.90	13.2	13.3	20.8	13.6	Tra-nuageux.....	S. S. O.	
8	751.88	16.7	751.46	17.7	16.8	751.40	19.5	18.5	751.65	13.5	13.5	19.0	12.8	Tra-nuageux.....	S. S. O.	
9	755.33	18.5	754.92	18.4	18.6	753.23	16.9	16.9	753.33	14.4	14.2	20.9	12.8	Tr. noir, pl. à 11 h. 30	S. O. O.	
10	755.86	18.9	755.85	18.9	18.9	756.09	19.1	20.0	756.82	14.1	14.2	22.7	11.0	Sol. ass. faibl; nuages.	S. O. O.	
11	755.86	17.3	755.86	17.3	17.3	754.33	20.4	19.3	755.90	14.9	14.7	22.7	11.0	Couv.; qq. éclaircies.	S. O. O.	
12	754.33	17.3	754.33	18.5	18.5	753.44	17.7	18.4	755.66	13.9	13.9	19.6	13.3	Couvert.....	N. O.	
13	753.93	15.3	753.93	15.3	15.3	754.22	19.2	19.2	753.93	16.3	16.7	20.2	13.8	Couvert, qq. éclaircies.	O. O.	
14	753.93	15.3	753.93	15.3	15.3	754.22	19.2	19.2	753.93	16.3	16.7	20.2	13.8	Couvert, qq. éclaircies.	O. O.	
15	754.19	21.5	754.18	17.9	*16.7	752.66	15.6	*15.8	757.32	13.0	14.5	19.9	13.2	Couvert, qq. éclaircies.	O. O.	
16	750.96	16.1	760.33	20.1	19.7	760.94	20.7	20.9	760.81	16.1	16.5	21.5	11.9	Nuageux, airs; tomb.	S. O.	
17	757.93	17.4	759.31	21.9	21.6	758.74	19.5	19.3	758.08	15.7	16.0	22.5	11.5	Couv.; sol. à tr. les n.	O. N. O.	
18	758.37	22.5	757.76	19.2	18.4	757.46	19.8	19.4	757.76	17.2	17.7	20.5	14.6	Couv.; éclaircies au N.	O. N. E.	
19	758.88	24.8	758.07	23.8	23.2	757.71	25.3	25.0	758.33	19.0	18.7	24.0	12.1	Reau; quelq. nuages.	O. S. E.	
20	761.68	21.8	761.68	27.7	25.2	758.22	27.3	27.0	758.93	21.7	21.5	28.0	13.8	Nuageux.....	O. S. E.	
21	761.68	21.8	761.68	27.7	25.2	758.22	27.3	27.0	760.37	21.8	21.8	28.6	14.9	Cirrus.....	E. S. E.	
22	762.85	22.5	762.05	27.9	25.7	761.09	27.7	27.6	760.37	21.8	21.8	30.2	13.7	Reau.....	E. S. E.	
23	762.85	22.5	762.05	27.9	25.7	761.09	27.7	27.6	763.15	25.4	25.3	30.2	13.7	Reau; conv. en p. de n.	N. V. O.	
24	768.12	28.1	767.38	29.7	29.6	769.75	31.1	30.6	759.87	25.6	25.1	33.9	19.9	Reau; conv. en p. de n.	N. V. O.	
25	765.88	28.7	767.38	30.7	29.5	769.75	31.1	30.6	759.87	25.6	25.1	33.9	19.9	Reau; conv. en p. de n.	N. V. O.	
26	765.88	28.7	767.38	30.7	29.5	769.75	31.1	30.6	759.87	25.6	25.1	33.9	19.9	Reau; conv. en p. de n.	N. V. O.	
27	767.43	30.6	767.03	33.5	33.7	766.10	35.7	35.6	757.99	19.1	19.0	33.6	19.4	Couvert.....	O. E.	
28	756.39	23.8	756.31	26.1	26.2	755.84	26.2	26.7	755.04	18.5	19.0	26.8	16.6	Nuageux.....	S. O.	
29	758.68	18.3	758.96	21.3	21.5	758.96	23.0	22.9	759.72	18.7	19.0	26.8	16.6	Couvert.....	S. O.	
30	760.96	19.9	760.49	22.0	21.5	759.93	22.8	22.5	759.34	19.1	19.1	25.3	17.2	Reau.....	N. E.	
31	758.57	24.3	757.47	25.4	24.4	759.93	25.9	26.0	759.39	21.5	19.7	26.5	15.2	Reau.....	N. E.	
31	752.51	19.4	753.19	20.6	19.6	751.47	19.8	20.2	756.67	18.1	17.6	21.6	17.0	Couvert.....	N. E.	

(*) Une observation a été faite à 8 h. 30^m: baromètre = 753^{mm}.50; thermomètre extérieur = 13°.8.
 Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que le thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.
 Quantité d'eau tombée pendant le mois: Cour, 10^{mm}.38; terrasse, 90^{mm}.46

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — AOUT 1854.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrige	Ther intér. nant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrige	Ther- mom- nant	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrige	Ther- mom- nant	Barom. à 0°.	Therm. extér. corrige	Ther- mom- nant	Maxima	Minima.		
1	751.99	80.5	725.05	750.00	83.0	82.5	751.64	83.1	81.2	752.12	83.0	84.3	16.6	14.5	Très-nuageux	O. q. S. O.
2	750.32	16.7	717.9	746.03	18.7	18.4	751.43	21.2	20.0	753.29	15.8	15.6	14.5	14.5	Canuaux	N. O.
3	753.36	17.5	753.18	753.18	19.9	19.3	753.00	18.3	18.3	753.55	15.9	14.7	14.7	14.7	Couvert.	S. O.
4	751.78	14.5	751.76	751.76	17.3	17.3	755.06	13.3	13.3	755.89	13.6	13.9	18.7	11.8	Couvert.	S. O.
5	753.88	15.2	753.88	753.88	18.0	18.0	757.03	15.6	15.4	757.07	13.5	13.6	16.2	13.0	Couvert. ; pluie fine.	O. q. N. O.
6	757.44	16.3	757.44	757.44	16.4	16.4	757.90	15.0	17.9	757.03	15.3	15.3	20.2	13.0	Couvert.	N. O.
7	758.01	16.0	758.01	758.01	16.2	16.2	757.91	14.5	18.6	757.40	17.4	15.8	13.0	13.0	Couvert.	N. O.
8	759.11	17.5	759.11	759.11	18.3	18.3	758.54	15.0	20.7	757.83	13.6	15.6	13.6	13.6	Nuageux.	N. O.
9	756.72	20.4	756.72	756.72	20.2	20.2	758.93	23.1	23.6	759.55	20.7	21.6	11.8	11.8	Beau par mom. ; nuages.	N. O.
10	756.72	18.1	756.72	756.72	18.4	18.4	757.91	18.8	23.4	757.47	17.2	17.2	12.6	12.6	Beau par mom. ; nuages.	N. O.
11	757.07	18.3	757.07	757.07	18.4	18.4	758.14	18.0	20.1	758.63	16.5	14.8	21.7	12.8	Nuageux à l'horizon.	N. O.
12					19.4	19.4	758.14	23.0	23.7	756.88	18.5	18.5	21.7	10.2	Beau ciel.	S. E.
13	752.37	22.6	752.37	752.37	22.2	22.2	753.97	24.9	22.8	752.67	19.5	20.0	25.8	13.6	Beau ; légers cirrus.	S. E.
14	753.55	20.8	753.55	753.55	20.5	20.5	754.63	21.5	21.6	754.68	17.9	15.3	23.2	11.6	Couvert.	S. O.
15	753.98	17.5	753.98	753.98	17.4	17.4	756.36	19.7	19.6	757.18	15.1	14.8	21.0	11.6	Couvert.	S. O.
16	754.31	14.7	754.31	754.31	16.5	16.5	756.53	15.3	20.9	756.82	11.9	14.1	21.3	10.7	Pluie abondante.	S. O.
17	770.18	17.6	770.18	770.18	11.2	11.2	758.48	15.1	13.7	758.25	11.9	11.3	18.3	10.7	Quelques nuages.	S. O.
18	761.03	13.8	761.03	761.03	14.3	14.3	761.91	17.1	18.4	759.25	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
19	763.40	19.3	763.40	763.40	18.7	18.7	762.97	18.1	18.9	759.29	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
20	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
21	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
22	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
23	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
24	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
25	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
26	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
27	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
28	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
29	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
30	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.
31	758.25	17.2	758.25	758.25	17.9	17.9	760.18	22.0	21.3	759.48	16.7	14.3	18.3	8.3	Quelques nuages.	N. O.

Une observation a été faite à 9 h. 30". Baromètre = 758^{mm}.88. Thermomètre extérieur = 21° 6.
 (*) La soie descendait sur le thermomètre. A 9 h. 10" le thermomètre s'abaisse par un écran indiquant 23° 1.
 Quantité d'eau recueillie pendant le mois. Cour. 46^{mm}.56. Terrasse. 43^{mm}.70.

NOUVELLES RECHERCHES

Sur les principes qui régissent le dégagement de l'électricité dans les actions chimiques ;

PAR M. BECQUEREL.

Communiqué à l'Académie des Sciences dans la séance du 24 avril 1854.

§ 1^{er}. — *Exposé.*

Toutes les questions relatives au dégagement de l'électricité, quel que soit le mode d'action employé pour le provoquer, intéressent vivement les sciences physico-chimiques et leurs applications aux arts et à l'industrie ; elles sont du même ordre que celles qui concernent la production de la chaleur dans la combustion : de même, effectivement, que l'on recherche les substances qui donnent le plus de chaleur en brûlant, ainsi que les moyens à l'aide desquels on en utilise la plus grande partie, de même aussi on s'attache à choisir les substances qui fournissent le plus d'électricité dans le mode de dégagement adopté, ainsi que les dispositions qui permettent d'en recueillir le plus possible.

La quantité d'électricité associée aux molécules des corps effraye l'imagination, tant elle est énorme, puisque pour décomposer *un* milligramme d'eau, il faut employer, comme je l'ai prouvé, une quantité d'électricité équivalente à 20 000 charges au maximum d'une batterie électrique d'*un* mètre carré. Cette quantité, qui représente jusqu'à un certain point les affinités réciproques de l'oxygène et de l'hydrogène dans la composition de l'eau, produirait sans aucun doute les effets de la foudre si l'on pouvait en disposer en totalité ; mais on n'en recueille malheureusement qu'une portion infiniment petite, attendu qu'on n'a pas encore trouvé les moyens d'empêcher la recomposition au contact des deux électricités dégagées, recomposition à laquelle se rattache la chaleur produite dans les actions chimiques.

Les efforts du physicien doivent donc tendre sans cesse à découvrir les moyens d'empêcher autant que possible cette recomposition, s'il veut arriver à pouvoir disposer d'une puissance qui est enchaînée dans les interstices moléculaires des corps et qui pourrait rivaliser avec la vapeur.

Tel est le but que je me suis proposé depuis 1823, époque où parurent mes premières recherches sur les effets électriques produits dans les actions chimiques, quelle que fût leur intensité, effets que j'ai fait concourir avec les affinités à la formation d'un grand nombre de composés cristallisés, dont la plupart se trouvent dans plusieurs des formations terrestres, ainsi qu'au traitement métallurgique des minerais d'argent et de plomb. Les effets observés conduisent aux principes suivants :

1°. Dans la réaction des dissolutions acides sur les dissolutions alcalines, les premières laissent dégager de l'électricité positive, les secondes de l'électricité négative ; il en est de même dans la combinaison d'un acide avec un métal ou une base quelconque, pourvu que celle-ci soit conductrice de l'électricité.

2°. Les effets sont les mêmes dans la combustion : le corps comburant rend libre de l'électricité positive, le corps combustible de l'électricité négative.

3°. Les dissolutions salines neutres, à différents degrés de saturation dans leur contact avec l'eau ou des dissolutions moins concentrées, se comportent comme les acides à l'égard des dissolutions alcalines. L'eau, sous le rapport des effets électriques, se comporte comme une base à l'égard des dissolutions acides, et comme un acide, au contraire, relativement aux dissolutions alcalines.

4°. Dans les décompositions chimiques, les effets électriques sont inverses, c'est-à-dire que les acides dégagent de l'électricité négative, les bases de l'électricité positive.

5°. Les doubles décompositions s'effectuent, avais-je avancé, sans trouble apparent dans l'équilibre des forces électriques.

6°. Les quantités d'électricité recueillies dépendent de diverses causes, mais particulièrement de la résistance au passage qu'éprouve l'agent électrique dans son mouvement à travers les conducteurs.

Ces principes ont été généralement adoptés; M. Matteucci a cherché à prouver toutefois qu'ils n'avaient pas toute la généralité que je leur avais supposée, et qu'il était nécessaire de les modifier comme il suit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XVI, page 257) :

1°. Il n'y a pas d'électricité dégagée dans la combinaison d'un corps métalloïde, tel que le chlore, avec un corps simple, comme un métal, l'oxygène et le charbon, etc., etc.

2°. Il en est de même dans la décomposition d'un corps binaire, comme un chlorure anhydre ou un oxyde.

3°. Il n'y a dégagement d'électricité qu'autant qu'il y a un électrolyte de décomposé, et qu'un ou deux éléments conducteurs se combinent avec un ou deux éléments de l'électrolyte. Il est nécessaire, par exemple, que l'eau soit décomposée, et que l'oxygène ou l'hydrogène qui en résulte entre en combinaison avec un métal ou un autre corps; c'est-à-dire, comme je l'ai toujours soutenu, que dans un circuit mixte il n'y a d'électricité dégagée qu'autant que l'un des métaux est attaqué chimiquement par un des liquides. M. Matteucci a fait abstraction, dans ses expériences, du pouvoir non conducteur de l'oxygène, du chlore, du brome, etc., etc., lorsqu'ils sont secs, condition sans laquelle il est impossible de recueillir de l'électricité dans les réactions chimiques. Il est donc tout naturel qu'il n'ait pas obtenu d'électricité pendant la combustion du fer dans l'oxygène ou le chlore pur et sec, ou dans d'autres cas analogues. S'il en eût obtenu, on aurait été en droit de s'en étonner. Il a omis également de tenir compte des effets électriques produits dans la réaction des liquides au contact, lesquels exercent plus d'influence qu'on ne le pense généralement sur l'intensité des cou-

rants produits. Il est indispensable, je le répète, de tenir compte du pouvoir conducteur des corps en présence dans les effets électriques de contact.

Davy avait annoncé, à la vérité (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIII, page 230), « que les substances » alcalines et acides qui peuvent exister sous la forme » sèche et solide (substances non conductrices), donnent, » dans leur contact avec les métaux, des électricités très- » sensibles qui n'exigent que l'électricité à feuilles d'or ou » un petit disque conducteur. » Mais j'ai prouvé (*Traité d'Électricité*, tome V, 2^e partie, pages 5 et suivantes) qu'il n'y avait pas d'effets de contact dans ces cas-là, mais bien effets de frottement, attendu que ces substances n'étaient pas conductrices de l'électricité.

Quant à la décomposition indispensable d'un électrolyte et à la combinaison d'un ou de plusieurs de ses éléments avec un métal pour qu'il y ait dégagement d'électricité, nous verrons plus loin que ces deux conditions ne sauraient être érigées en principe général.

Volta et les partisans du contact ont appelé force électromotrice, cette force en vertu de laquelle deux corps en contact se constituent dans deux états électriques différents. Aujourd'hui quelques physiciens ont désigné également ainsi la force qui dégage de l'électricité quand deux corps réagissent chimiquement l'un sur l'autre. Ces mêmes physiciens mesurent l'intensité de cette force, au moyen de la déviation de l'aiguille aimantée dans le multiplicateur. Mais cette intensité, variant suivant la conductibilité des diverses parties qui composent chaque circuit, ne saurait représenter la force électromotrice réelle, attendu que celle que l'on observe est d'autant plus faible que la résistance au passage est plus considérable. Les travaux des physiciens qui se sont occupés de cette question ont eu pour but seulement de déterminer les rapports relatifs entre les forces électromotrices produites par divers couples voltaï-

ques, en prenant pour terme de comparaison le courant fourni par un couple thermo-électrique dont les deux soudures variaient de 0 à 100 degrés de température ou par tout autre couple. Ce n'est pas sous ce point de vue que j'ai envisagé la question, j'ai cherché à approcher le plus possible, pour chaque couple, de la véritable force électromotrice.

La véritable force électromotrice, si l'on veut conserver la dénomination adoptée par Volta, serait cette force qui rend libre, dans la combinaison de deux corps de poids déterminés, les quantités d'électricité de signe contraire en rapport avec les affinités, et que l'on détermine approximativement par une méthode que j'ai donnée. Cette force, dans l'état actuel de la science, ne peut pas être considérée d'une manière absolue.

Dans les recherches relatives au dégagement de l'électricité produit à l'aide d'effets électromagnétiques ou électrochimiques, il faut avoir égard non-seulement au pouvoir conducteur des diverses parties solides ou liquides qui composent le circuit, mais encore aux effets de polarisation des lames de platine ou d'autres corps servant à transmettre les électricités dégagées, effets qui donnent lieu à un contre-courant qui diminue peu à peu l'intensité du courant principal jusqu'au point de le rendre peu sensible. Cette cause perturbatrice a été fréquemment négligée.

On se met en garde contre les effets de polarisation en faisant usage des appareils que j'ai déjà fait connaître dernièrement à l'Académie, et dont je vais donner aujourd'hui une description plus complète.

Le premier appareil, *fig. 1, Pl. II*, se compose des parties suivantes :

D'un vase cylindrique en verre *V* contenant la dissolution qui doit être traversée par le courant, et sur les bords duquel est fixé un anneau à recouvrement en laiton *a*, interrompu en deux points *p, p'*. Chacune des moitiés de cet anneau est pourvue d'un appendice avec vis de pression pour y adap-

ter un fil métallique mis en communication avec l'un des pôles d'un appareil à courant constant. Ce vase est placé entre deux montants verticaux en laiton m, m' , liés ensemble au moyen d'une traverse horizontale h de même métal, et sur laquelle sont adaptés un engrenage et une roue à gorge R mise en mouvement au moyen d'une corde sans fin et d'un moteur électromagnétique. Cette roue fait mouvoir un cylindre vertical c , en cuivre rouge, sur la surface duquel sont incrustées deux lames minces d'ivoire qui constituent un second interrupteur. Sur ce cylindre viennent s'appliquer deux lames de cuivre e, e' faisant ressorts et mises, chacune, en communication avec un appendice fixé à l'un des montants et isolé au moyen d'une pièce en ivoire; appendice qui est mis en rapport avec l'un des bouts du fil du multiplicateur ou d'une boussole des sinus.

A chacune des lames est fixée une branche de métal horizontale b, b' , terminée par une lame mince de cuivre recourbée formant ressort, et venant s'appliquer avec pression sur la garniture métallique du vase de verre.

L'une des branches horizontales est interrompue par une petite lame d'ivoire, près des points de contact de cette dernière, et sur la branche même se trouvent deux petites ouvertures avec vis, et dans lesquelles sont fixés deux fils de platine verticaux, à l'extrémité inférieure desquelles sont soudées des lames de même métal l, l' .

Cet appareil remplit les fonctions de double interrupteur. Aussitôt que le mouvement de rotation commence, chaque moitié de la traverse horizontale mobile est mise successivement en communication tantôt avec l'un des pôles de l'appareil électrochimique, tantôt avec l'autre. Le deuxième interrupteur met constamment en communication la lame qui est positive avec la même extrémité du fil du multiplicateur, en sorte que la déviation de l'aiguille aimantée a toujours lieu dans le même sens. Si le couple électrochimique est à courant constant, la déviation de l'aiguille

n'éprouve aucune variation pendant que les lames sont en mouvement.

Le second appareil, *fig. 2*, dépolarisateur diffère du précédent en ce qu'il ne possède qu'un seul interrupteur cylindrique, et qu'il est pourvu de deux vases *V*, *V'* au lieu d'un seul. Au-dessous de cet interrupteur est fixé un autre cylindre fixe et évidé intérieurement *c*, et dont le bord supérieur, au lieu d'être partout horizontal, est échancré en plan légèrement incliné, de manière à produire l'effet suivant : la traverse mobile qui porte les deux tiges *t*, *t'*, à l'extrémité desquelles sont soudées les lames de platine *l*, *l'*, est composée de deux parties mobiles dans le sens vertical au moyen d'une charnière, et dans le sens horizontal à l'aide d'un rouleau d'acier *r* qui repose sur le bord supérieur du cylindre échancré *r*. Lorsque le cylindre interrupteur est en mouvement, les deux branches des ailes *a*, *a'* s'élèvent ou s'abaissent alternativement, de manière à transporter chaque lame de platine d'un vase dans l'autre. Les deux vases renferment, suivant les expériences que l'on a en vue, le même liquide ou deux liquides différents. L'interrupteur met toujours en relation la lame positive ou la lame négative avec le même bout du fil du multiplicateur. La communication entre les deux vases est établie soit avec un arc en platine, soit avec une mèche de coton ou un tube en U rempli d'un liquide conducteur.

§ II. — *Effets électriques produits dans la réaction des dissolutions acides, alcalines ou neutres sur l'eau, les unes sur les autres.*

J'ai cherché, en premier lieu, à mettre en évidence la nature des effets électriques produits au contact de deux dissolutions quelconques, conductrices de l'électricité, sans se mettre à l'abri des effets de polarisation. On opère avec des lames de platine ou d'or, parfaitement décapées, et on

observe la déviation de l'aiguille aimantée du multiplicateur, par première impulsion, ou pendant les premiers instants de la fermeture du circuit.

On prend, *fig. 3*, un bocal B rempli d'un liquide que l'on veut faire réagir sur celui qui se trouve dans un tube T, fermé par en bas avec du kaolin en pâte très-fine et humectée de la dissolution B. On plonge ensuite simultanément dans chaque liquide une lame de platine préalablement dépolarisée et en communication, chacune, avec l'un des bouts du fil d'un multiplicateur à fil long. Voici quelques-uns des résultats obtenus avec cet appareil, que je comparerai ensuite avec ceux que donne l'appareil dépolarisateur.

Première série d'expériences. — Le bocal contenant de l'eau distillée, si l'on met de l'acide nitrique dans le tube, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou de l'acide acétique, le courant résultant de l'électricité dégagée au contact des deux liquides va constamment de l'eau à l'acide; c'est-à-dire que, pendant la combinaison ou le mélange de l'acide avec l'eau, l'eau dégage de l'électricité négative, et l'acide de l'électricité positive.

En substituant à l'acide une solution de potasse, de soude ou d'ammoniaque, les effets sont inverses.

Enfin, en substituant à l'eau une solution de potasse, de soude ou d'ammoniaque, le courant va dans le même sens qu'en opérant avec l'eau et un acide, seulement son intensité est plus considérable.

Il est inutile de rapporter ici les déviations par première impulsion, attendu que, les circuits n'ayant pas le même pouvoir conducteur, les déviations ne sont pas comparables entre elles. Il s'agissait seulement d'établir les principes qui régissent le dégagement de l'électricité dans la réaction de deux liquides l'un sur l'autre, que ces liquides fussent acides, neutres ou alcalins.

Deuxième série d'expériences. — En mettant dans le

tube une solution concentrée de sel neutre, celle-ci se comporte à l'égard de l'eau comme les acides relativement à l'eau et aux bases.

Les principes mis en évidence par ces deux expériences sont au nombre de ceux qui ont été publiés dans mon Mémoire de 1823.

Les effets électriques ayant lieu quel que soit le degré de concentration des dissolutions acides, alcalines ou neutres, on se demande quelle est la nature de l'action chimique produite lors du mélange de ces dissolutions avec l'eau. Il est bien difficile de le savoir; tout ce que l'on peut dire à cet égard, c'est que, pendant le temps où s'opère ce mélange, il y a un trouble quelconque dans l'équilibre des molécules, lequel est accompagné d'un dégagement d'électricité qui est soumis à des principes simples.

Troisième série d'expériences. — La première série d'expériences montre bien que tous les acides sont positifs dans leur contact avec l'eau; mais le sont-ils tous au même degré? Pour le savoir, il faut comparer ensemble les effets produits avec chacun des acides dans leur contact avec l'eau, à conductibilité électrique égale, bien entendu, sans quoi il n'y aurait pas de comparaison possible. On remplit cette condition en réunissant deux couples à sections égales, de manière à diriger les courants en sens inverse.

Avec deux couples composés, l'un d'acide nitrique ordinaire et d'eau, et l'autre d'acide chlorhydrique ordinaire ou d'un autre acide et d'eau, disposés comme je viens de le dire, et mis en communication avec un multiplicateur, on obtient les résultats suivants :

L'acide nitrique est plus positif à l'égard de l'eau que ne le sont les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, etc., etc.; il est également positif à l'égard des mêmes acides, en exceptant toutefois l'eau régale, qui est le plus électropositif de tous les liquides essayés jusqu'ici. L'eau régale et l'acide nitrique ne doivent probablement

leur haute faculté électropositive, c'est-à-dire d'émettre de l'électricité positive, qu'à leur propriété oxydante, qui est supérieure à celle des autres acides; ce qui tend à le faire croire, c'est que si l'on compare entre eux les effets produits soit au contact de l'eau et des acides autres que l'acide nitrique et l'eau régale, soit dans leur contact mutuel, on trouve que le courant provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur l'eau, à conductibilité électrique égale, est supérieur à celui provenant de l'acide chlorhydrique sur l'eau et de l'acide phosphorique sur le même liquide; qu'il en est de même du courant de l'acide chlorhydrique à l'égard des courants des acides phosphorique et acétique, etc., etc.

En résumé :

L'acide chloronitrique est positif par rapport à tous les acides.

L'acide nitrique est positif relativement à tous les acides, à l'exception de l'acide chloronitrique. L'acide sulfurique est positif par rapport aux acides chlorhydrique et phosphorique, et négatif à l'égard de l'acide acétique. L'acide phosphorique est positif par rapport aux acides chlorhydrique et acétique, etc.

Enfin, l'acide chlorhydrique est positif par rapport à l'acide acétique.

On voit donc qu'en exceptant l'effet électrique produit au contact de l'acide sulfurique et de l'acide acétique, les acides les plus oxydants sont ceux qui sont les plus électropositifs, c'est-à-dire qui dégagent de l'électricité positive dans leur contact avec les autres acides.

Quatrième série d'expériences. — En substituant successivement, dans les expériences précédentes, à chacun des acides une solution de potasse ou de soude marquant 15 degrés, on arrive aux résultats suivants : l'acide nitrique est plus positif à l'égard de l'eau, que celle-ci, qui joue le rôle d'acide, ne l'est par rapport à la dissolution alcaline.

On voit encore là l'influence du grand pouvoir oxydant de l'acide nitrique.

Avec l'acide chlorhydrique, la différence entre le courant est très-faible; les effets électriques résultant du contact de l'acide chlorhydrique et de l'eau, de l'eau et de la solution de potasse, présentent peu de différence. Néanmoins, l'eau est un peu plus positive à l'égard de la solution de potasse que ne le sont les acides chlorhydrique, phosphorique et acétique par rapport à l'eau.

Cinquième série d'expériences. — La réaction de l'acide nitrique sur la solution de potasse donnant lieu à un fort dégagement d'électricité, il devenait intéressant de déterminer jusqu'à quel point ce dégagement, à conductibilité électrique égale, l'emportait sur celui qui a lieu dans la réunion de plusieurs couples disposés comme il a été dit précédemment.

Le couple acide nitrique et potasse est négatif relativement à la somme des couples acide nitrique et eau, acide phosphorique et eau, acide chlorhydrique et eau, c'est-à-dire que la somme des quantités d'électricité positive dégagées dans la réaction des acides nitrique, phosphorique et chlorhydrique sur l'eau est plus grande que la quantité d'électricité devenue libre dans la réaction de l'acide nitrique sur une solution de potasse marquant 15 degrés à l'aréomètre.

Le même couple acide nitrique et potasse est positif, au contraire, à l'égard des deux couples acide nitrique et eau, acide phosphorique et eau, ou acide chlorhydrique et eau. Enfin, ce couple dégage plus d'électricité que le couple acide chlorhydrique et potasse. Dans toutes ces réunions de couples, l'acide nitrique conserve toujours son caractère électropositif, qui est inférieur toutefois à celui de l'eau régale.

Toutes ces expériences ont été faites avec des lames de platine dépolarisées préalablement, et qui ne restaient que

peu d'instants au contact avec les liquides, afin d'éviter le plus possible les effets de polarisation ; on n'observait du reste que les déviations par première impulsion. Voyons actuellement ce qui arrive en se mettant à l'abri de ces effets, au moyen du second appareil dépolarisateur.

Sixième série d'expériences. — Soient A et B, *fig. 4*, une coupe dans les deux vases où plongent les lames de platine *a* et *b*, qui sont transportées, dans l'appareil dépolarisateur, alternativement de l'un dans l'autre ;

L lame de verre sur laquelle est posée une mèche de coton, dont les bouts *a'* et *b'* plongent dans les liquides des vases A et B.

On substitue quelquefois à la lame de verre une lame de platine.

a et *b* sont deux lames de platine dépolarisées préalablement en les faisant bouillir dans de l'acide nitrique, et en les chauffant ensuite au rouge. Les deux vases étant remplis d'eau distillée, s'il n'y a pas de courant électrique quand les lames *a* et *b* sont en repos ou en mouvement, on est assuré alors qu'elles ne sont pas polarisées.

Ces précautions prises, on remplace la mèche L par quatre mèches *a, b, c, d*, posées bout à bout sur la lame de verre, et dont les deux dernières plongent par une de leurs extrémités dans l'eau distillée des vases. Les deux mèches extrêmes sont humectées d'eau distillée, et les deux mèches intermédiaires le sont des deux solutions que l'on veut faire agir l'une sur l'autre. Il se produit ordinairement un courant qui fait dévier l'aiguille dans un certain sens ; en retournant la lame de verre, afin que le bout qui se trouvait dans A soit transporté dans B, et réciproquement, on a un courant dirigé en sens contraire. Quand cette épreuve réussit, on a alors la certitude que les effets électriques observés sont bien dus à la réaction des deux solutions l'une sur l'autre. Avant de commencer les expériences, il faut encore avoir l'attention d'essuyer et de sécher toutes les par-

ties de l'appareil, particulièrement les vases, sans quoi l'on pourrait avoir des courants accidentels qui masqueraient les effets cherchés.

Si l'on humecte les deux mèches intermédiaires, l'une avec une solution saturée de chlorure de potassium, l'autre avec une solution également saturée de nitrate de potasse, les deux mèches extrêmes l'étant avec de l'eau distillée, et que l'on mette en mouvement les deux lames de platine pour les dépolariser, on a un courant constant dirigé du chlorure au nitrate, c'est-à-dire que le nitrate se comporte à l'égard du chlorure, sous le rapport des effets électriques produits pendant le mélange de ces deux solutions ou leur réaction réciproque, comme un acide dans sa combinaison avec un alcali ou une base. L'effet observé, comme je le montrerai plus loin, n'est pas le résultat immédiat de la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, mais bien la résultante des effets électriques individuels produits au contact des trois liquides.

En opérant avec le bicarbonate de soude et le chlorure de sodium, en solution saturée, le courant va du chlorure au bicarbonate.

Les solutions de chlorure de sodium et de sulfate de soude donnent un courant allant du chlorure au sulfate; les effets sont les mêmes en substituant le sulfate de potasse au sulfate de soude, etc., etc.

J'ajouterai que le chlorure de barium et le sulfate de soude se comportent de même, quoiqu'il y ait au contact un précipité de sulfate de baryte.

Les propriétés électropositives des acides nitrique et sulfurique se retrouvent donc dans les nitrates et les sulfates, c'est-à-dire dans les combinaisons qu'ils forment avec des bases alcalines ou terreuses.

En comparant ces résultats avec ceux que j'ai obtenus avec l'appareil *fig. 3*, qui donne l'effet immédiat résultant de la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, on

voit que les effets électriques sont inverses. Cette inversion met bien en évidence le principe général, que j'ai déjà mentionné dans plusieurs Mémoires en parlant des effets électriques produits dans un circuit fermé composé de plusieurs liquides, lequel est d'une grande importance en physiologie. Dans l'appareil en U, dont une des branches contenait une solution de sous-carbonate et l'autre une solution de bicarbonate de soude, on a eu un courant inverse de celui qui a été accusé par l'appareil dépolarisateur; or cet appareil fonctionne non-seulement avec les deux mêmes solutions, mais encore avec l'eau distillée qui, en réagissant sur ces dernières, donne lieu encore à d'autres effets électriques, savoir :

Au contact de l'eau et de la solution du carbonate :

Courant du carbonate à l'eau.

Au contact de l'eau et de la solution de bicarbonate :

Courant du bicarbonate à l'eau.

L'eau se comporte donc ici, sous le rapport des effets électriques produits, comme un acide par rapport à l'eau ou à une base.

La *fig. 5* indique la direction des trois courants : *a*, *b*, *c*, *d* représentent les quatre mèches; *a* et *b* sont humectées d'eau distillée; *c* et *d* des deux solutions; il y a donc trois contacts, et par suite trois effets électriques et trois courants : les courants (2) et (3) sont dirigés dans le même sens, et le courant (1) dans un sens contraire.

L'expérience nous apprend que la résultante de ces trois courants est dirigée dans le sens du courant *ba*; cet effet ne peut avoir lieu qu'autant que la somme du courant (2) et (3) est plus faible que le courant (1), qui va du sous-carbonate à l'eau.

Si l'on considère les solutions de chlorures de potassium et de nitrate de potasse, on trouve aussi que le courant

produit au contact du nitrate et de l'eau est supérieur à la somme des courants qui résultent de l'électricité dégagée au contact de l'eau et du chlorure, et à celui du chlorure et du nitrate; avec la solution de sulfate de soude et celle de chlorure de barium, le courant va du chlorure au sulfate. Ainsi, les doubles décompositions donnent également lieu à un dégagement d'électricité contrairement à ce que j'avais dit en 1827.

En multipliant ces expériences on arrive au fait général dont voici l'énoncé :

Lorsque l'eau et plusieurs solutions neutres, acides ou alcalines, sont en contact deux à deux, de manière à se combiner ou à se mélanger très-lentement, et qu'elles forment un circuit fermé, l'effet électrique produit est la résultante des effets électriques individuels qui ont lieu à chaque surface de contact.

Ce fait, déduit de nombreuses expériences, est en opposition directe avec le principe posé par Volta, savoir : que lorsque plusieurs substances solides ou liquides sont en contact les unes à la suite des autres, les effets électriques qui en résultent sont les mêmes que si les deux substances extrêmes étaient immédiatement en contact. Ce principe est exact quand les substances sont solides, attendu que, dans la théorie électrochimique qui a remplacé celle du contact, le dégagement de l'électricité est dû à la réaction chimique d'un conducteur liquide sur un métal, et ce liquide se trouvant à l'extrémité de la chaîne, il doit donc être le même que si les métaux intermédiaires n'existaient pas. Cet état de choses ne saurait avoir lieu quand la chaîne n'est composée que de liquides différents, par la raison toute simple qu'à chaque surface de contact il y a un dégagement d'électricité qui doit concourir à l'effet final.

Le fait général que je viens d'indiquer conduit à cette conséquence : qu'il est possible de former des chaînes électriques avec des liquides seuls, comme je l'ai déjà démontré dans le Mémoire que j'ai présenté à l'Académie le

29 mars 1847. L'existence démontrée de semblables chaînes dans les corps organisés vivants du règne animal ou du règne végétal, suffit pour faire concevoir la possibilité de la production d'effets électrochimiques dans les tissus ; car, dans des circuits fermés où se trouvent des dissolutions dans lesquelles circulent des courants électriques, il ne peut manquer de se produire des phénomènes de décomposition et de recomposition s'il se trouve sur leur passage des corpuscules conducteurs, comme j'en ai cité, du reste, plusieurs exemples dans mon Mémoire précédemment cité.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie, le 20 novembre 1850, j'ai déjà discuté la question relative à l'existence des courants électriques dans les végétaux, en m'appuyant sur cette considération que ces derniers sont formés de tissus et de vaisseaux renfermant des liquides de composition différente, qui ne peuvent se mêler que très-lentement par des ouvertures capillaires, condition favorable au dégagement de l'électricité. Dans une section horizontale d'une tige de végétal, par exemple, une communication immédiate a lieu par l'intermédiaire du tissu entre la sève ascendante et la sève parenchymeuse. Dans une section longitudinale, la sève, avant son entrée dans le végétal par la racine, se compose d'eau renfermant de l'air, du gaz acide carbonique, et de très-petites quantités de matières salines et organiques enlevées au sol. En s'élevant, elle dissout peu à peu une portion des substances qui se trouvent sur son passage, acquiert plus de densité, et constitue alors la sève ascendante. Après avoir été élaborée dans les feuilles, elle redescend en perdant insensiblement une partie de ses parties constituantes pour les besoins de la nutrition. Cet état de choses est favorable à la production de courants électriques comme on le constate dans une section longitudinale. Au surplus, il est facile de démontrer l'existence de ces courants, sans mettre en contact immédiat les différentes sèves avec des fils ou des lames de platine, et même d'obtenir des courants constants avec l'appareil dépolarisateur.

Voici le détail d'une expérience faite avec une pomme de terre allongée, ayant une forme curviligne telle, que chacun de ses bouts, préparés comme je vais le dire, pouvait être mis en contact avec l'eau distillée d'un des vases de l'appareil. On enlève toute la périphérie d'un de ces bouts sur une longueur de 2 centimètres, de manière à ne laisser que la partie centrale sur une épaisseur de 1 centimètre; à l'autre bout, on enlève l'épiderme seulement; à l'instant où le circuit est fermé, il se manifeste un courant électrique, dont la direction indique que l'eau qui est en contact avec le bout dont l'épiderme est enlevé prend l'électricité positive. En faisant fonctionner l'appareil dépolarisateur, le courant est constant. L'effet produit est dû à ce que les couches concentriques du tubercule n'ont pas la même composition chimique.

Septième série d'expériences. — Effets électriques produits quand les deux vases A et B, *fig. 4*, ne renferment pas le même liquide :

A renferme un mélange de $\frac{2}{3}$ d'eau et de $\frac{1}{3}$ d'acide sulfurique à 66 degrés; B de l'acide nitrique ordinaire.

L mèche de coton.

a et *b* les deux lames de platine de l'appareil dépolarisateur.

Les lames étant en repos, on a un courant dirigé de *a* en *b*, dû à l'électricité dégagée dans la réaction des deux liquides l'un sur l'autre. En changeant de place une seule fois les lames *a* et *b*, c'est-à-dire en transportant *b* dans A, et *a* dans B, l'aiguille revient dans les premiers instants à zéro, par suite de deux courants égaux dirigés en sens inverses, l'un qui provient de la réaction des deux liquides sur la mèche de coton, l'autre de la réaction des liquides adhérant aux surfaces des lames; mais, en agitant quelques instants les lames dans les liquides ambiants, on fait

disparaître ce dernier courant, et il ne reste plus que le premier.

Cette disposition peut être employée quand il s'agit d'observer les effets électriques produits dans la réaction de deux solutions l'une sur l'autre, sans employer l'appareil *fig. 3*.

Si l'on veut avoir les effets électriques dus uniquement à la réaction l'un sur l'autre des deux liquides adhérant aux lames *a* et *b*, il faut substituer à la mèche de coton une lame de platine dépolarisée et mettre en mouvement les deux autres lames; on a alors un courant dirigé en sens inverse de celui que l'on avait obtenu primitivement, et qui est dû à la réaction du liquide adhérant à chaque lame sur le liquide dans lequel elle est immergée. Ainsi la lame *b*, en sortant de B, est recouverte d'acide nitrique; en entrant dans A, il y a conséquemment réaction de l'acide nitrique sur l'acide sulfurique; de l'autre côté, il y a réaction de l'acide sulfurique adhérant à la seconde lame sur l'acide nitrique ambiant: d'où résultent deux effets électriques donnant lieu à un courant électrique, qui serait constant sans la polarisation des deux bouts de la lame de platine fixe, qui a été substituée à la mèche de coton.

Quand on opère avec la mèche de coton, on a évidemment, pendant que les lames sont en mouvement, deux courants dirigés en sens inverse, et l'appareil accuse leur différence; mais si la mèche est disposée comme l'indique la *fig. 6*, il n'en est plus ainsi.

A vase rempli d'acide sulfurique.

B vase rempli d'acide nitrique.

C vase rempli d'acide nitrique.

m et *m'*, mèches de coton humectées.

Les courants extrêmes se détruisant, il ne reste que le courant dû à la réaction de l'acide nitrique sur l'acide sulfurique.

Si l'on met dans l'un des vases de l'acide nitrique, dans l'autre une solution de potasse ou de soude, et que l'on prenne pour arc communiquant un couple zinc-platine, le zinc plongeant dans la solution de potasse et le platine dans l'acide nitrique, les lames *a* et *b* sont polarisées à chaque nouvelle immersion des lames, et on a un courant constant, énergique, sans l'intermédiaire de diaphragme. L'acide nitrique fournit au courant de l'électricité négative; la solution de potasse, de l'électricité positive; mais en réalité le dégagement d'électricité a lieu au contact de la solution de potasse et du zinc.

L'appareil dépolarisateur remplit donc bien le but que l'on se proposait, qui était d'analyser avec facilité les effets électriques produits dans la réaction des liquides les uns sur les autres, sans qu'on ait à craindre les effets de polarisation des lames de platine qui tendent à affaiblir l'action principale.

§ III. — *Des couples formés avec un seul liquide plus ou moins étendu, un métal non oxydable ou le charbon.*

En analysant les effets électriques produits dans les actions chimiques ou dans le mélange de dissolutions, on conçoit la possibilité de former des courants plus ou moins constants, dans lesquels il n'y a ni décomposition d'un électrolyte, ni combinaison d'un des éléments séparés avec un métal. Le couple potasse et acide nitrique en est déjà un exemple; mais on peut en citer bien d'autres.

On a pris un couple composé d'un vase en porcelaine dégourdie, rempli d'acide nitrique ordinaire, d'un vase en verre contenant de l'eau distillée, dans laquelle plongeait le premier, et de deux lames de platine, en contact chacune avec l'un des deux liquides. La communication ayant été établie avec un multiplicateur, l'aiguille aimantée fut déviée d'un certain nombre de degrés. La déviation resta constante pendant dix minutes. En agitant les lames de

temps à autre pour faire dégager les gaz adhérents, la déviation redevint ce qu'elle était primitivement : l'eau et l'acide s'infiltrant peu à peu au travers des pores du diaphragme devaient modifier les effets électriques de contact, puisque les liquides se mêlant peu à peu changeaient de composition à chaque instant. Voilà donc un courant qui reste constant pendant quelque temps, et qui est dû uniquement à la réaction de l'acide nitrique sur l'eau; on ne saurait faire intervenir, pour expliquer sa production, la décomposition d'un électrolyte et la combinaison d'un de ses éléments avec un métal. Le dégagement de l'électricité est dû uniquement, dans ce cas-ci, au mélange de l'acide nitrique et de l'eau, c'est-à-dire au mouvement moléculaire qui a lieu pendant que ce mélange s'effectue.

L'eau et une solution concentrée de potasse ou une solution de sel neutre et de l'eau, donnent lieu à des effets électriques du même genre, si ce n'est que l'eau, comme on l'a déjà vu, est positive relativement à la solution de potasse, et négative dans son contact avec la solution de sel neutre.

Quelle est donc la nature de l'action chimique produite pendant le mélange de l'acide nitrique et de l'eau ou d'une solution plus ou moins saturée de sel neutre avec ce même liquide? Il est bien difficile de répondre à cette question: tout ce que l'on peut dire à cet égard, c'est qu'il s'opère un mouvement moléculaire au contact des deux liquides, par suite duquel l'eau s'introduit entre les molécules de l'acide; mouvement qui est accompagné d'un dégagement d'électricité semblable à celui qui a lieu dans la combinaison d'un acide avec un alcali, l'alcali se comportant comme l'eau dans sa réaction sur l'acide.

On peut rendre constant le courant produit dans la réaction de deux liquides l'un sur l'autre; en employant un métal non oxydable, tel que le platine; il faut, pour cela, remplacer l'eau par une solution d'un sel de protoxyde,

tel que le protosulfate ou le protonitrate de fer. Le couple se compose alors d'acide nitrique, d'une solution saturée de protosulfate de fer, d'un diaphragme poreux qui sépare les deux liquides, et de deux lames de platine. L'acide prenant l'électricité positive à la solution de protosulfate, la lame de platine qui plonge dans cette dernière devient le pôle positif, l'oxygène qui provient de la décomposition de l'eau et de l'acide nitrique réagit sur le protosulfate et le fait passer à l'état de persulfate; de l'autre côté, l'hydrogène déposé sur la lame de platine plongeant dans l'acide nitrique, réagit sur ce dernier avec dégagement de gaz nitreux; par ce moyen, le courant est constant tant qu'il existe du protosulfate dans la solution.

Il était important, pour la théorie électrochimique de la pile, de connaître la différence des effets électriques produits en opérant successivement avec une lame de platine, une lame de fer ou une lame de zinc, et en composant le couple d'acide nitrique, d'eau, d'une lame de platine plongeant dans l'acide, et d'une lame d'un des trois autres métaux plongeant dans l'eau.

Avec deux lames de platine on a eu au galvanomètre	
une déviation de.....	19° 50
Intensité du courant.....	51
Avec une lame de fer et une lame de platine une déviation de.....	46° 00
Intensité du courant par approximation.	604
Avec une lame de zinc et une lame de platine une déviation de.	51° 00
Intensité du courant par approximation...	832

Ces trois courants sont à force constante tant que le mélange des deux liquides n'est pas effectué dans des proportions telles, que les effets de contact soient modifiés sensiblement.

Ces résultats montrent que dans un couple à deux liquides, acide nitrique et eau, et deux lames de platine, une lame de platine et une lame de fer, ou bien une lame de platine et une lame de zinc, toutes choses égales d'ailleurs, les intensités du courant sont entre elles comme les nombres

$$51, \quad 604, \quad 832.$$

Les rapports entre ces nombres sont

$$:: 1 : 11,87 : 16,50;$$

ils montrent l'influence de l'oxydation du métal pour augmenter l'intensité du courant.

§ IV. *Des effets électriques produits dans la combustion.*

Première série d'expériences. — A priori, on peut dire qu'un corps combustible, conducteur de l'électricité, en brûlant, rend libre de l'électricité négative, et le corps comburant de l'électricité positive; mais la difficulté qu'on éprouve à mettre ce principe en évidence est très-grande, attendu qu'on est dans la nécessité d'employer pour recueillir les électricités dégagées des lames, fils ou spirales en platine, produisant des effets thermo-électriques qui compliquent singulièrement les effets que l'on veut observer.

En 1834 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 14), je présentai un Mémoire à l'Académie dans lequel j'exposai les effets électriques produits au contact de certaines flammes et des métaux.

Je montrai d'abord, à l'aide de l'électromètre condensateur, qu'un fil de platine plongé dans une flamme alimentée par un courant de gaz hydrogène, prenait l'électricité positive ou négative, selon que la température était plus ou moins élevée, et la flamme l'électricité contraire. En mettant celle-ci en communication avec le sol, au moyen d'un autre fil de métal, on recueillait avec le condensateur l'é-

lectricité acquise par le fil de métal en contact avec la flamme.

Les effets étaient les mêmes en mettant en contact le fil de platine avec la flamme d'alcool brûlant dans un vase de cuivre en communication avec la terre; le fil prenait un excès libre d'électricité négative, résultat inverse de celui qu'on aurait dû trouver si les effets observés étaient dus uniquement à la combustion.

Quelque temps après cette publication, M. Pouillet fit des expériences sur le même sujet, qui l'amènèrent à conclure que les diverses enveloppes d'une flamme ne possédaient pas la même espèce d'électricité, et que l'on recueillait facilement chacune d'elles avec deux hélices formées avec des fils de platine, et placées l'une dans la flamme intérieure, l'autre dans la flamme extérieure; celle-ci donnait de l'électricité négative, la première de l'électricité positive. Il démontra, en outre, qu'un cône de charbon posé sur le plateau supérieur d'un condensateur et allumé par le sommet, fournissait un excès d'électricité négative en activant la combustion avec un chalumeau.

Je fis voir, dans un Mémoire que je présentai à l'Académie, le 23 octobre 1827 (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, page 328), que M. Pouillet n'avait pas tenu compte, dans ses expériences, des effets thermo-électriques résultant de l'inégal échauffement des hélices en platine, effets qui, dans certaines circonstances, pouvaient masquer entièrement les effets électrochimiques résultant de la combustion.

J'arrivai à cette conséquence, qu'à raison des effets thermo-électriques produits, il fallait éviter l'emploi de fils de platine incandescents, pour recueillir l'électricité des flammes.

En 1849, je repris, avec le multiplicateur, les expériences que j'avais faites avec l'électromètre condensateur, sur les effets électriques produits au contact des fils de pla-

tine et des flammes, et d'abord je cherchai jusqu'à quel point les flammes étaient propres à transmettre les courants électriques. Quelques-uns des résultats auxquels je parvins furent publiés par M. Ed. Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXIX). Voici ces résultats : En faisant usage d'un multiplicateur de vingt-quatre mille tours, d'un couple voltaïque de petite dimension, à courant constant, d'un commutateur destiné à changer la direction du courant, et de deux spirales en platine placées sur un plan horizontal à distance dans la flamme d'une lampe à alcool, l'aiguille aimantée était déviée de 9 degrés ; la flamme livrait donc passage au courant.

En chauffant au rouge-blanc, à l'aide du chalumeau et d'une autre lampe, celle des spirales qui était en communication avec le pôle positif du couple, l'aiguille du multiplicateur marchait vers 90 degrés ; en chauffant l'autre spirale de la même manière, la déviation n'augmentait que de quelques degrés. En premier lieu, abstraction faite du courant du couple, c'est-à-dire le retirant du circuit, la spirale chauffée au rouge-blanc prenait à la flamme de l'électricité positive, d'où résultait un courant thermo-électrique circulant dans un sens contraire à celui du courant du couple. Par conséquent, l'accroissement dans l'intensité du courant ne pouvait provenir que d'une propriété thermo-électrique des fils de platine, à une température élevée qui n'avait pas encore été remarquée. Cette expérience prouvait que la flamme livre passage à un courant thermo-électrique, résultant de l'inégal échauffement des deux spirales ; la spirale qui a la température la plus élevée prenant à la flamme, quelle que soit le lieu où on la place, l'électricité positive. Le succès de cette expérience dépend de l'homogénéité parfaite des deux fils de platine, dont les spirales sont formées, et de la précaution qu'il faut avoir de porter au rouge-blanc la spirale que l'on chauffe. L'ai-

guille peut être chassée, dans un multiplicateur de vingt-quatre mille tours, à 90 degrés.

Parmi les expériences citées par M. Ed. Becquerel, je rapporterai encore les suivantes :

Avec la flamme du soufre, un seul couple ne donna que 1 degré de déviation ; mais avec une pile à auge de 30 éléments, la déviation fut de 30 degrés.

La flamme d'une bougie se comporte comme celle d'une lampe à alcool.

Lorsque l'alcool tient en dissolution un sel, tel que le chlorure de strontiane, le pouvoir conducteur de la flamme augmente ; car, avec un seul couple la déviation, au lieu d'être à 21 degrés, comme avec l'alcool pur, elle est de 45 degrés.

Cette propriété conductrice des flammes appartient également aux fluides aériformes portés à des températures élevées, comme M. Ed. Becquerel l'a démontré.

La question de l'électricité des flammes en était là lorsque parut, dans le *Philosophical Magazine*, n° de janvier 1854, une Note de M. Grove sur l'*électricité de la flamme produite par le chalumeau*, dont je vais donner une analyse succincte.

M. Grove s'est servi d'une lampe d'émailleur alimentée par l'alcool ou le naphte, et de deux fils de platine enroulés en hélices, à l'une de leurs extrémités, comme je l'avais fait dans mes expériences plusieurs années auparavant ; ces fils étaient en communication avec un multiplicateur très-sensible.

Le dard de la flamme étant formé, une des hélices fut placée dans la flamme jaune, au delà du sommet du cône bleu, et l'autre à la naissance de la flamme, juste au-dessus de la base du cône bleu ; la distance entre les deux hélices était de 6^c,5. L'hélice placée au milieu de la flamme devint incandescente à la température blanche, tandis que celle qui fut mise à la base de la flamme était à la température rouge-cerise,

la déviation fut de 6 degrés, dans un sens tel que l'hélice inférieure était positive. En renversant la position des hélices, la déviation avait lieu dans une position inverse.

M. Grove n'attribue pas ce dégagement d'électricité à un effet thermo-électrique, c'est-à-dire à un échauffement inégal des deux hélices, attendu, suivant lui, que la direction du courant ne change pas lorsque l'hélice supérieure est éloignée du centre de la flamme, de manière à s'échauffer moins que l'autre.

En avançant l'hélice inférieure vers celle qui était au-dessus, la déviation diminuait sans changer de direction ; mais quand les deux hélices étaient très-près, la direction du courant, suivant M. Grove, dépendait de la température relative des deux hélices.

En substituant à l'hélice inférieure un fil de zinc, la déviation était un peu moindre. Quand la position des fils était renversée, le courant était plus fort ; il en était de même avec le fer et le cuivre.

Le courant de la flamme paraissant différent du courant thermo-électrique, M. Grove a pensé qu'en les réunissant de manière à les diriger dans le même sens, il obtiendrait des effets plus marqués. A cet effet, il a substitué à l'hélice supérieure un petit cône de platine fixé à un fil de même métal, et il a fait tomber peu à peu dans ce cône, avec une pipette, de l'eau qui en se vaporisant le maintenait à une température inférieure au rouge ; la déviation fut alors de 20 degrés dans le même sens.

M. Grove conclut de ses expériences qu'il existe dans la flamme, quand on y plonge deux spirales de la manière indiquée précédemment, *un courant voltaïque* d'une intensité assez forte, et dont l'origine n'est pas thermo-électrique. Ce fait n'est autre, sous une autre forme, que celui annoncé par M. Pouillet, savoir : que l'intérieur de la flamme est négatif, et l'extérieur positif, ce qui serait, du reste, conforme au principe général qui régit le dégage-

ment de l'électricité dans les combinaisons chimiques ; mais la conclusion de M. Grove ne paraît pas fondée.

Dans mon Mémoire de 1827 (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, page 328), je m'étais attaché à montrer que dans les effets électriques observés par M. Pouillet, à l'aide de l'électromètre condensateur, il fallait tenir compte de l'influence calorifique dans leur production, laquelle ne pouvait être écartée, dans l'interprétation du phénomène. Ce même motif m'a engagé à analyser de nouveau, avec détails, les effets électriques produits au contact des flammes et des fils de platine, afin de voir jusqu'à quel point on pouvait admettre la théorie de M. Grove, en m'aidant des observations que j'avais faites il y a cinq ans, et dont quelques-unes ont été publiées par M. Edmond Becquerel.

Première expérience. — Dans un vase de verre contenant de l'alcool, on plonge deux spirales faites avec des fils de platine identiques, non polarisés, et en communication avec un multiplicateur très-sensible. Si la température est la même dans les deux spirales, il n'y a aucun effet électrique de produit ; mais si l'on retire l'une d'elles de l'alcool pour la faire rougir et la replonger de nouveau, on a un courant électrique qui va de la spirale échauffée à la spirale froide, à travers le liquide, c'est-à-dire que la spirale froide est positive relativement à l'autre. Cet effet est purement thermo-électrique, et se produit pour des différences de température peu considérables et avec tous les liquides conducteurs.

Deuxième expérience. — On peut reproduire l'expérience précédente sous une autre forme : On prend une lampe à alcool, composée d'un bocal à col rempli d'alcool, dans lequel plonge une spirale de platine en communication avec l'un des bouts du fil d'un multiplicateur, et une mèche de coton passée dans un tube de verre assujéti au col au moyen d'un bouchon. On allume la lampe, et l'on touche la portion de la mèche en contact avec la flamme avec une spirale

en fil de platine, en communication avec l'autre bout du fil du multiplicateur; on a encore, comme ci-dessus, un courant dirigé de la spirale échauffée par la flamme à celle qui se trouve dans l'alcool : la déviation est de 10 degrés. La flamme étant conductrice de l'électricité, on place la seconde spirale, celle qui était en contact avec la mèche, ainsi que le fil de platine auquel elle tient, dans toute la longueur de la flamme, de manière à traverser toutes les enveloppes dont elle se compose, et à porter sa température au rouge clair : les effets électriques sont encore les mêmes, quant à la direction et à l'intensité; ils n'éprouvent non plus aucun changement en employant le dard du chalumeau. Ce courant a bien dans ce cas une origine thermique, car la spirale et le fil traversent toutes les enveloppes qui sont signalées comme ne possédant pas le même état électrique.

Pour bien mettre en évidence cette origine calorifique, on entoure de glace la lampe, afin d'amener à zéro la température de la spirale plongeant dans l'alcool, et l'on substitue à l'autre spirale un vase cylindrique de platine, assez petit pour être immergé dans la flamme, et on le remplit de glace. Tant que celle-ci n'est pas fondue, aucun effet électrique n'est produit; mais aussitôt qu'elle est fondue, l'aiguille aimantée, par sa déviation, annonce que le vase en s'échauffant est devenu négatif, de même que la spirale plongée dans la flamme; le courant est donc thermo-électrique.

Troisième expérience. — Il est bien démontré, par l'expérience précédente, que toutes les fois que deux fils de platine se trouvent l'un dans l'alcool, l'autre dans la flamme, et que la température atteint ou n'atteint pas le rouge, le fil qui se trouve dans l'alcool et dont la température est la moins élevée prend un excès d'électricité positive. Cela posé, voyons ce qui se passe quand les deux spirales sont placées symétriquement dans la même section horizontale d'une flamme alcoolique, de manière à atteindre la tempé-

rature rouge : l'aiguille aimantée n'est pas déviée; mais si l'on vient à chauffer jusqu'au blanc éclatant l'une des spirales avec une seconde lampe et le chalumeau, il se produit un courant électrique qui va de la spirale rouge-cerise à la spirale chauffée au rouge-blanc. Le courant est donc, dans une direction inverse de celle du courant qui a lieu, quand l'une des spirales se trouvant dans l'alcool est à la température ordinaire, tandis que l'autre, qui est dans la flamme, possède une température variant depuis quelques centaines de degrés jusqu'à l'incandescence.

Les propriétés thermo-électriques du platine changent donc à des températures élevées. Ce fait doit être pris en considération dans l'étude des effets électriques produits dans la combustion.

Voici encore un fait qui vient à l'appui de ce changement : lorsque les deux spirales occupent une même section horizontale de la flamme, *fig. 7*, et que leur température est portée au rouge clair, si l'on refroidit l'une d'elles avec un tube de verre posé dessus, cette spirale devient positive de négative qu'elle était. Quand on porte l'autre spirale au rouge-blanc avec le chalumeau dans les expériences précédentes, si, lorsque la spirale est refroidie, on porte l'autre au rouge incandescent, celle-ci est encore négative.

On voit par là que, tant que la spirale chauffée ne dépasse pas le rouge un peu clair, et que l'autre a une température bien inférieure, elle prend l'électricité négative; mais quand elle prend le rouge-blanc, et que l'autre est rouge, elle devient positive. Cette inversion peut induire en erreur dans l'analyse des effets électriques produits dans la combustion.

Quatrième expérience. — Soient L une lampe à alcool; F la flamme; S et S' deux spirales, *fig. 8*.

La spirale S, au moyen d'une branche horizontale, glissant le long de la tige T, à l'aide d'une roue dentée et d'une crémaillère, peut monter et descendre.

La spirale S' est placée à l'extrémité de la dernière enveloppe visible de la flamme.

Quand la spirale S est mise dans la flamme bleue, en contact avec la mèche, où elle ne prend pas la température rouge, et à une distance de 3 centimètres de l'autre, il se produit un courant allant de S à S' , qui fait dévier l'aiguille aimantée de 5 degrés; en l'élevant successivement jusqu'à quelques millimètres de distance de la spirale supérieure, la déviation augmente jusqu'à 20, 30 degrés, et même au delà, selon la position relative des spirales dans la flamme; aussitôt que les spirales sont en contact, l'aiguille revient à zéro. Le sens du courant est conforme aux effets électriques annoncés anciennement par M. Pouillet et récemment par M. Grove.

Si l'on chauffe avec une seconde lampe et un chalumeau la spirale S' , la déviation augmente. Vient-on, au contraire, à la refroidir en posant dessus un tube de verre, l'aiguille rétrograde, revient à zéro, puis se dévie de nouveau, dans le même sens, quand le tube s'est échauffé, sans que la spirale redevienne rouge. Ce ne sont là que des effets thermo-électriques. Analysons ce qui se passe dans cette expérience: Il est prouvé que, lorsque les deux spirales étant placées dans la même section horizontale d'une flamme sont à la température rouge, si l'on élève la température de l'une d'elles au rouge-blanc ou au rouge éclatant avec le dard du chalumeau, cette spirale devient positive; n'est-il pas permis de croire que cette même cause a produit aussi le dégagement de l'électricité, dans l'expérience où les deux spirales ont été plongées, l'une dans l'enveloppe bleue et l'autre au-dessus de l'enveloppe blanche. Ce qui tend à appuyer cette conjecture, c'est qu'en chauffant la spirale supérieure on augmente son état positif.

D'un autre côté, en refroidissant la spirale supérieure avec un tube de verre, l'aiguille revenant pour se dévier de nouveau dans la même direction quand le tube

s'est échauffé sans que la spirale redevienne rouge, ne peut-on pas admettre, pour expliquer cet état de choses, d'après les propriétés thermo-électriques du platine précédemment indiquées, que la spirale incandescente, qui était positive, est devenue momentanément négative quand la température de l'autre est devenue supérieure, et qu'en s'échauffant ensuite en même temps que le tube de verre en contact, elle s'est trouvée dans la même condition que la spirale inférieure à l'égard de la spirale supérieure incandescente ?

Les expériences précédentes que j'ai rapportées, non-seulement pour montrer la difficulté qu'on éprouve à démontrer que les diverses enveloppes de la flamme ne possédaient pas un état électrique différent, mais encore pour mettre en évidence les propriétés thermo-électriques du platine qui changent avec la température, ne sont pas les seules qui peuvent être invoquées. Celles qui suivent sont de nature à ne laisser encore aucun doute à cet égard.

Le verre, chauffé même au-dessous de la température rouge, acquiert la propriété conductrice, à un faible degré à la vérité, mais suffisante cependant pour laisser passer les courants thermo-électriques. Cette propriété, que j'ai observée dans mes recherches de 1849, non encore publiées, peut être mise à profit pour explorer l'état électrique des diverses enveloppes d'une flamme. Dans l'expérience faite avec la flamme d'une lampe à alcool et deux spirales en platine, on introduit l'une de ces spirales dans un tube, dont on fond au chalumeau l'extrémité en contact avec elle, et on place l'autre spirale au milieu de la flamme. Cela fait, on introduit dans la flamme la première au-dessus ou au-dessous, d'un côté ou de l'autre, de la seconde; il se manifeste toujours un courant électrique, dont la direction indique que la spirale renfermée dans le tube qui n'atteint jamais la température rouge est toujours positive : si toutes les enveloppes eussent possédé un état électrique dif-

fèrent, nul doute que la spirale renfermée dans le tube ne l'eût accusé. Il est donc bien prouvé que tous les phénomènes rapportés à une action électrochimique ont une origine calorifique.

Veut-on avoir cependant les effets électriques produits dans la combustion en se mettant à l'abri des effets thermo-électriques, il faut opérer comme il suit :

On prend un morceau de charbon bien recuit, pour qu'il soit conducteur de l'électricité; après l'avoir attaché par un de ses bouts avec un fil de platine que l'on met en communication avec un multiplicateur, on pose le morceau de charbon sur un support, de manière que le bout le plus éloigné des points de jonction avec le fil de platine soit en contact avec la flamme d'une lampe à alcool de manière à brûler; si l'on prend ensuite une spirale de platine en communication avec le multiplicateur, et qu'on la plonge dans une des enveloppes quelconque de la flamme, dans tous les cas le charbon prend l'électricité négative. Le dégagement de l'électricité est d'autant plus considérable que la combustion est plus vive, résultat que l'on obtient en l'activant avec le chalumeau. Le charbon prend donc bien, dans cette circonstance, l'électricité négative résultant de sa combustion, tandis que la flamme emporte avec elle le gaz acide carbonique et l'électricité positive. On évite les effets thermo-électriques qui pourraient être produits aux points de jonction des fils en entourant ces points de glace, afin de les maintenir à une température constante. En remplaçant la spirale par un cylindre de plombagine, afin d'éviter tout contact métallique avec la flamme, les effets sont encore les mêmes.

Des faits exposés dans ce Mémoire, on tire les conséquences suivantes :

1°. Dans toutes les actions chimiques quelconques il y a dégagement d'électricité.

2°. Dans la réaction des acides ou des dissolutions acides

sur les métaux ou sur les dissolutions alcalines, les acides et les dissolutions acides prennent toujours un excès d'électricité positive; les métaux et les dissolutions alcalines un excès correspondant d'électricité négative.

3°. Le dégagement d'électricité dans la combustion est régi par le même principe, c'est-à-dire que le corps combustible dégage de l'électricité négative, le corps comburant de l'électricité positive.

4°. Les décompositions produisent des effets électriques inverses.

5°. Il n'y a dégagement d'électricité qu'autant que les deux corps en présence sont conducteurs de l'électricité; ainsi, dans la combinaison d'un métal avec l'oxygène, l'iode ou le brome parfaitement sec, les appareils n'accusent pas de production d'électricité.

6°. Dans le mélange des acides avec l'eau, ou dans leur combinaison, l'eau sous le rapport des effets électriques produits se comporte comme une base; tandis qu'elle agit comme un acide relativement aux dissolutions alcalines.

7°. Les dissolutions concentrées de sel neutre agissent, à l'égard de l'eau, comme les acides par rapport aux bases.

8°. Les acides, dans leur combinaison ou leur mélange avec d'autres acides, paraissent se comporter de telle manière, que les acides les plus oxydants paraissent être les plus électropositifs. Les acides, dans leurs combinaisons avec les bases, paraissent aussi conserver cette même propriété, de telle sorte que dans la réaction, ou le mélange de deux dissolutions saturées de sel neutre, le nitrate est positif par rapport au sulfate, le sulfate à l'égard du phosphate, etc.

9°. Lorsque plusieurs dissolutions acides neutres ou alcalines sont placées à côté les unes des autres, de manière à se mélanger très-lentement et à former des circuits fermés, les effets électriques produits sont la résultante des effets individuels qui ont lieu à chaque surface de contact.

10°. Contrairement à l'opinion de Volta, on peut composer une chaîne électrique, ou plutôt un circuit fermé, uniquement avec des liquides, dans laquelle circule un courant électrique, et d'où résultent des phénomènes de décomposition et de recomposition, s'il existe dans ce circuit des corpuscules conducteurs de l'électricité. Les corps organisés vivants présentent des exemples nombreux de circuits de ce genre, pouvant donner lieu à des effets électrochimiques qui n'ont pas encore été étudiés.

**SUR LE DIMORPHISME DANS LES SUBSTANCES ACTIVES.
TÉTARTOÉDRIE.**

PAR M. L. PASTEUR.

J'ai établi dans mes recherches antérieures que toute substance cristallisable, active sur la lumière polarisée, avait une forme cristalline telle, que son image ne lui était pas superposable. La proposition réciproque n'a pas lieu : c'est-à-dire qu'il ne faut pas conclure de l'existence de l'hémiédrie non superposable à l'existence de la propriété rotatoire moléculaire. Ainsi le sulfate de magnésie est hémiédrique à la manière des tartrates, du sucre, de l'asparagine, etc., et cependant les solutions les plus concentrées de sulfate de magnésie n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Le quartz présente une hémiédrie non superposable analogue à celle des produits organiques que je viens de citer, et l'expérience prouve que cette substance n'offre aucune action sur la lumière quand elle a été fondue ou dissoute. Si l'on récuse l'exemple du quartz en objectant que les moyens énergiques de fusion ou de dissolution qu'on lui applique pourraient bien détruire la dissymétrie du groupe moléculaire chimique, ainsi que la chaleur trans-

forme les acides malique et tartrique actifs, en acides inactifs, je rappellerai la curieuse cristallisation du formiate de strontiane, qui offre avec celle du quartz les plus grandes analogies. Toute cristallisation de formiate de strontiane renferme des cristaux hémiedriques, et même les deux sortes droite et gauche, comme cela arrive pour les cristallisations naturelles de quartz. Mais ici le sel étant soluble dans l'eau froide, il est facile d'observer en dissolution des cristaux droits ou des cristaux gauches, sans avoir été obligé de les soumettre préalablement à des actions énergiques. Or il n'y a jamais de déviation ; et de plus la solution de cristaux exclusivement droits ou exclusivement gauches reproduit des cristaux soit droits, soit gauches. Par conséquent il est impossible de ne pas regarder la dissymétrie de la forme comme le résultat d'un arrangement intérieur au cristal. Une fois le cristal détruit, toute dissymétrie disparaît.

Ainsi donc, des molécules inactives sur la lumière polarisée peuvent se grouper à l'instant de leur cristallisation de manière à former des cristaux qui, sous le rapport de la forme, ont tous les caractères des cristaux hémiedriques des substances actives. J'ajouterai, d'autre part, que les substances hémiedriques, *moléculairement inactives*, présentent dans leur cristallisation tantôt la forme droite, accompagnée de la forme gauche, comme on le voit dans le quartz et le formiate de strontiane, tantôt l'une seulement des deux formes non superposables, ainsi que le sulfate de magnésie et le bisulfate de potasse tétraédriques nous en offrent des exemples. Je me suis assuré, en effet, que pour ces deux substances le tétraèdre est toujours le même. On n'y trouve pas à la fois la forme directe et la forme inverse, ce qui arrive presque constamment dans le formiate de strontiane et le quartz.

Ces résultats de l'expérience étant posés, et dans le but seul de mieux faire comprendre les observations nouvelles

que je vais présenter, je suppose, pour un moment, que des molécules non plus inactives, mais douées, au contraire, de la propriété de dévier le plan de la lumière polarisée, se groupent à l'instant de leur cristallisation de manière à présenter la particularité que nous offre le sulfate de magnésie, le formiate de strontiane, etc. En d'autres termes, imaginons que les molécules d'un tartrate, par exemple, soient soumises, au moment où elles s'arrangent en cristaux, à des influences de l'ordre de celles qui déterminent le sulfate de magnésie à prendre la forme hémihédrique. Quel sera, dans cette supposition, le caractère hémihédrique de la forme? Il est très-facile de voir a priori que les deux formes du tartrate dans de telles conditions ne pourront être deux formes comparables par leur hémihédrie aux deux formes du formiate de strontiane ou du quartz. Car ce tartrate dont nous parlons, quel qu'il soit d'ailleurs, a son inverse, et celui-ci, placé dans les mêmes circonstances que le premier, ne pourrait offrir évidemment que ces deux mêmes formes déjà présentées par son inverse. Il n'y aurait donc aucune différence de forme entre ces deux tartrates, l'un dérivé de l'acide tartrique droit, l'autre dérivé de l'acide tartrique gauche, ce qui est tout à fait impossible, parce que, dans le cas actuel, l'identité absolue des formes entraînerait forcément l'identité des deux produits, et cette identité n'existe pas en fait.

Il résulte de ces considérations qu'il y avait un intérêt très-grand à pouvoir étudier un cas de dimorphisme dans des substances actives sur la lumière polarisée. On conçoit bien, en effet, que la réalisation de l'hypothèse que j'ai faite tout à l'heure de molécules actives qui se grouperaient à la manière des molécules inactives du sulfate de magnésie, ou du formiate de strontiane, ne peut être offerte que par dimorphisme d'une substance active. Et même, il y a plus : ce qui n'est qu'un accident lorsqu'il s'agit du dimorphisme dans les molécules inactives, pourrait bien être une parti-

cularité nécessaire chaque fois qu'il y a dimorphisme avec action rotatoire moléculaire, ainsi que nous le verrons tout à l'heure.

Or, ce que j'ai à faire connaître, dans ce travail, c'est précisément le premier exemple de dimorphisme dans des substances actives; et nous allons voir, en effet, que la dissymétrie de la variété dimorphe se présente avec des caractères tout particuliers.

Le tartrate neutre droit d'ammoniaque s'obtient facilement en saturant l'acide tartrique droit par l'ammoniaque. La solution laisse déposer, par refroidissement ou par évaporation spontanée, de beaux cristaux volumineux de tartrate neutre d'ammoniaque, qui appartiennent au système du prisme oblique à base rectangle, très-voisin d'un prisme droit. Ce sera pour nous *la première forme*. Le tartrate neutre gauche d'ammoniaque s'obtient de la même manière avec l'acide tartrique gauche. Les formes des deux tartrates sont les mêmes et non superposables, comme cela a lieu pour toute la série de ces deux genres de sels.

Lorsqu'à la dissolution de ces tartrates droit ou gauche on ajoute une petite quantité de malate neutre d'ammoniaque actif, le tartrate change absolument de forme en restant anhydre, et sans entrer d'ailleurs en combinaison avec le malate. La nouvelle forme, qui sera dite *la deuxième*, appartient au prisme droit à base rhombe. Elle est, par conséquent, incompatible avec la première, et constitue un nouvel exemple de dimorphisme. Ce dimorphisme est beaucoup plus facile à produire avec le tartrate gauche qu'avec le tartrate droit, ce dont il ne faut pas s'étonner; car c'est un corps actif, le malate neutre d'ammoniaque, qui produit ici la modification cristalline, et j'ai fait voir que les corps droits et gauches correspondants, parfaitement identiques pour toutes leurs propriétés chimiques, quand on les soumet à l'influence de corps inactifs, ne se comportent plus de la même manière en présence de substances actives.

La deuxième forme apparaît encore lorsqu'au lieu de malate actif d'ammoniaque on se sert de malate inactif, et dans ces nouvelles conditions les deux tartrates manifestent leur propriété dimorphique avec la même facilité. Cependant je fais observer que dans tous les cas la production de la deuxième forme se montre capricieuse. Il faut souvent répéter plusieurs fois la cristallisation pour y trouver en tout ou en partie des cristaux de cette deuxième forme, et, si l'on touche au liquide lorsqu'il est en train de la produire, on est presque assuré de voir la première se développer rapidement à partir du point ébranlé.

Les tartrates d'ammoniaque cristallisés sous la première forme perdent leur limpidité pendant les chaleurs de l'été. Ils deviennent opaques et d'un blanc de lait. Cet effet est dû à une perte d'ammoniaque. Il n'est pas le résultat d'une efflorescence ordinaire, puisque les sels sont anhydres. Les tartrates cristallisés sous la deuxième forme ont la même composition chimique et paraissent aussi efflorescents. Le phénomène est même ici plus marqué et plus prompt à se produire.

Le pouvoir rotatoire des deux espèces de cristaux pris à l'état de dissolution est rigoureusement le même, tant pour l'espèce droite que pour l'espèce gauche.

Deuxième forme du tartrate droit d'ammoniaque. — La deuxième forme du tartrate neutre droit d'ammoniaque est représentée *fig. 1, Pl. II*. Au premier aspect, elle est très-bizarre; mais elle est facile à étudier et à comprendre lorsqu'on la considère comme dérivant d'un octaèdre du prisme droit à base rhombe. Supposons un prisme droit à base rhombe portant des tronçatures sur les huit arêtes identiques des bases, de manière à présenter à ses extrémités deux pointements octaédriques à quatre faces, et que l'on prolonge ensuite une face à chaque pyramide, jusqu'à ce que les six faces restantes des deux pyramides disparaissent, on aura précisément une forme du genre de celle que nous étudions, si l'on a le soin de considérer deux faces extrêmes

non parallèles. Cette dérivation de la deuxième forme du tartrate neutre droit d'ammoniaque sur le prisme octaédrique à base rhombe n'est pas arbitraire. La nature l'indique elle-même. Car on trouve souvent existantes les six faces que nous venons de supprimer dans l'octaèdre, et c'est alors par un développement inégal de deux faces que la dissymétrie actuelle est accusée.

Le point le plus intéressant de mon travail consiste en ce que la forme qui nous occupe en comporte trois autres identiques et non superposables avec elle. Pour obtenir ces trois autres formes, il suffira de prolonger successivement dans l'octaèdre rhomboïdal deux faces extrêmes, non parallèles. En faisant toutes les combinaisons possibles, on déduira quatre formes, composées des mêmes parties, inclinées de la même manière, et dont aucune n'est superposable à l'une des trois autres. Le nouveau genre de formes n'est plus dérivé par suppression de la moitié des faces de la forme homoédrique, mais par suppression du quart de ces faces. Ce n'est donc pas une hémiedrie, mais une *tétartoédrie* non superposable.

Cette expression de *tétartoédrie* est déjà dans la science: on la trouve dans les cristallographies allemandes; mais elle n'a été appliquée jusqu'à présent qu'à une conception abstraite de la géométrie des cristaux. Ici elle est réalisée, et d'une manière même qui n'avait pas été prévue. Les cristallographes allemands ne se sont occupés que du solide à quarante-huit faces, propre au système cubique qui par hémiedrie peut donner deux solides non superposables à vingt-quatre faces, desquelles on déduit, par une nouvelle hémiedrie, quatre formes pareilles et non superposables, composées chacune de douze faces (1).

(1) Chaque forme plagièdre de quartz peut être placée de deux manières sur le prisme hexagonal régulier. Si l'on désigne par AB AB AB les six angles solides de l'une des extrémités d'un prisme hexagonal régulier et A'B' A'B' A'B' les six autres angles solides *correspondants*, les faces pla-

J'ai déjà fait remarquer que la deuxième forme du tartrate droit d'ammoniaque se produisait rarement lorsqu'on faisait cristalliser un mélange de tartrate d'ammoniaque droit et de malate actif d'ammoniaque. On l'obtient beaucoup plus sûrement en faisant cristalliser un mélange de tartrate d'ammoniaque et de malate *inactif* d'ammoniaque. En général, la proportion de malate à employer est très-faible comparée à celle du tartrate. Si la cristallisation dépose des cristaux de la première forme en même temps que des cristaux de la deuxième, ce qui arrive fréquemment, on peut toujours le reconnaître soit par une étude des formes, soit par l'*efflorescence* plus facile des cristaux de la deuxième forme.

Il m'est arrivé une fois d'obtenir une cristallisation où j'ai reconnu distinctement les cristaux des deux formes. Le lendemain, les cristaux de la deuxième forme avaient disparu; il n'y en avait plus que de la première, et je n'avais cependant pas touché la veille à la liqueur.

Deuxième forme du tartrate gauche d'ammoniaque. — Tout ce que je viens de dire du sel droit peut se répéter pour le sel gauche. Seulement, il est beaucoup plus facile d'obtenir la variété dimorphe du sel gauche par mélange avec le malate *actif*, que la variété dimorphe du sel droit.

La deuxième forme du tartrate gauche d'ammoniaque est représentée *fig. 2*. C'est l'une des quatre formes dont nous avons parlé tout à l'heure, et précisément celle qui est l'image, dans une glace, de la deuxième forme du sel droit, *fig. 1*.

gièdres droites peuvent porter sur les six angles (A, A') ou sur les six angles (B, B'). Il en est de même des six faces plagièdres gauches, et par conséquent il y a *quatre positions* des formes plagièdres. Mais ces quatre assemblages de faces, qui ont quatre positions distinctes sur le prisme, sont deux à deux identiques, et il n'y a à considérer ici qu'une hémiedrie non superposable et nullement une té tartoédrie, en tant qu'il s'agit de té tartoédrie non superposable.

Les deux autres des quatre formes dérivées, comme nous l'avons dit, par tétartoédrie du prisme droit à base rhombe surmonté des faces de l'octaèdre, sont représentées *fig. 3* et *fig. 4*. L'une est l'image de l'autre dans une glace; mais elles ne sont les images d'aucune des deux formes que nous venons d'étudier.

J'ai recherché avec soin si parmi les deuxièmes formes des deux tartrates d'ammoniaque je ne trouverais pas quelquefois les formes *fig. 3* ou *fig. 4*; mais je ne les ai jamais rencontrées. C'est ici quelque chose d'analogue à ce qui se passe pour le sulfate de magnésie, qui toujours présente l'une des deux formes hémihédriques possibles, et non toutes les deux à la fois. C'est le contraire, par conséquent, de ce qui arrive dans le formiate de strontiane et le quartz, où l'on trouve à la fois les deux formes dans une même cristallisation.

J'ai dit précédemment que quelquefois la tétartoédrie des tartrates d'ammoniaque n'était accusée que par un plus grand développement des faces tétartoédriques, mais que les huit faces de l'octaèdre existaient sur le prisme. Je dois ajouter que souvent aussi il n'y a que quatre faces tétraédriques, et que la tétartoédrie résulte alors d'un développement prédominant de deux de ces quatre faces; ce qui nous montre que la tétartoédrie peut être envisagée soit comme l'hémihédrie d'une hémihédrie, soit comme la tétartoédrie d'une homoédrie. J'ai dessiné, *fig. 5*, l'une des extrémités d'un cristal où l'on voit deux faces, *h* et *h'*, de tétraèdre dont l'une est beaucoup plus développée que l'autre. Ce cristal portait en outre sur les angles du prisme rhomboïdal les faces *m*, *m'*, *n*, *n'*. Il appartenait au sel gauche.

Enfin, j'ai remarqué dans les cristaux de la deuxième forme des tartrates d'ammoniaque un mode de groupement remarquable. Très-souvent on trouve deux cristaux jumaux, accolés par une arête, comme le représente la *fig. 6*. L'un des cristaux est retourné, par rapport à l'autre, de

telle sorte que si on les faisait se pénétrer, on n'aurait plus qu'un cristal portant les quatre faces d'un tétraèdre. Les faces P des bases des prismes existaient dans le groupe que j'ai dessiné, comme le représente la figure, et elles étaient exactement sur le prolongement l'une de l'autre. Les deux cristaux étaient d'ailleurs complets et d'égale grosseur.

Voici maintenant les angles des faces des deuxièmes formes des tartrates d'ammoniaque, et leur notation dans le système de Miller :

	Angles calculés.	Notation des faces (1).
M : L = 65° 54'	»	h = (111)
h : M = 129° 17'	»	m = (011)
h : P = 142° 41'	140° 43'	n = (101)
m : R = 113° 36'	113° 59'	L = (110)
P : m = 154° 30'	»	M = (110)
R : L = 124° 3'	»	P = (001)
n' : P = 146° 30'	»	R = (010)
Paramètres .. b = 1	a = 0,6482	c = 0,4449

Les faits qui précèdent ne font pas seulement connaître un nouveau mode de dissymétrie très-remarquable des formes cristallines ; je pense qu'ils peuvent en outre éclairer utilement la question du dimorphisme envisagée d'une manière générale. En effet, on peut se représenter le dimorphisme de deux manières, comme le résultat d'une faible altération dans l'arrangement des atomes de la molécule chimique, ou bien comme le résultat d'un groupement des molécules chimiques suivant un autre ordre dans le cristal, sans que d'ailleurs chacune d'elles soit modifiée en rien quant au mode d'arrangement de ses atomes élémentaires. Or je suppose qu'une substance active, telle que le

(1) La différence assez grande qui existe entre les angles calculés et les angles mesurés exige que l'on reprenne la mesure directe des deux angles M : L et h : M qui ont servi à déterminer le cristal. J'aurai l'occasion de rectifier plus tard cette petite erreur de mesure, si en effet elle existe ; car je n'en trouve dans mes notes aucune indication présumée.

tartrate d'ammoniaque, soit dimorphe par suite d'une altération quelconque dans l'arrangement des atomes à l'intérieur de la molécule. La nouvelle molécule, dissymétrique à la manière de la molécule ordinaire, devra conduire à une hémiedrie du même genre que le sien, à une hémiedrie simple et non superposable. Que si, au contraire, le dimorphisme a seulement pour cause un nouveau mode de groupement des molécules naturelles dans le cristal, alors on conçoit que dans le cas de molécules actives ce mode de groupement doive se produire lui-même dissymétriquement, soit dans un sens, soit dans un autre, ainsi que cela se voit, mais d'une manière exceptionnelle, chez les molécules inactives. Et la dissymétrie première des molécules devant être traduite par quelque chose sur l'assemblage définitif, aussi bien que celle qui résulte du mode d'arrangement dans le cristal, il y aura alors deux dissymétries superposées en quelque sorte, par conséquent quatre formes possibles, deux pour les molécules droites, deux pour les molécules gauches. D'ailleurs, comme il est matériellement impossible que les deux formes du sel droit soient les mêmes que les deux formes du sel gauche, les quatre formes, quoique identiques dans leurs diverses parties, ne seront pas superposables entre elles (1). Telle est, à mon avis, l'interprétation la plus naturelle des faits nouveaux que je viens d'exposer.

Il y a une autre conséquence, peut-être plus grave, de l'existence du nouveau genre de dissymétrie propre aux molécules actives. Je n'ai pu étudier les propriétés optiques

(1) On comprend très-bien aussi de cette manière que les deux formes propres à une espèce de molécules ne puissent être l'image l'une de l'autre : ce que nous avons vu exister en effet, puisque c'était la deuxième forme du tartrate gauche qui était l'image de la deuxième forme du tartrate droit. C'est que dans les deux formes propres à une espèce de molécules il y a une dissymétrie qui ne change pas, celle de la molécule. En se combinant aux deux modes d'arrangement inverses dans l'intérieur du cristal, elle ne pourra donner deux formes, images l'une de l'autre.

des cristaux tétrartoédriques que je viens de faire connaître, parce que je ne les ai obtenus qu'en opérant sur de petites quantités de matière, et qu'ils se prêtent difficilement à de pareilles observations. On comprendra toutefois l'intérêt qui s'attache à de telles recherches. En effet, s'il y a une action du cristal sur la lumière polarisée dépendante de sa structure dissymétrique, et tout porte à croire que cette action doit avoir lieu, il est nécessaire que l'effet produit se répète quatre fois avec des caractères d'identité et de dissemblance correspondants aux quatre formes signalées. Le phénomène de la polarisation rotatoire, tout inconnu qu'il soit dans sa cause première, s'accorde parfaitement avec l'hémiédrie. La déviation peut être à droite ou à gauche, tout comme l'hémiédrie offre une forme directe et une forme inverse. Mais on ne voit plus à priori ce que pourrait être l'action optique propre aux formes tétrartoédriques. Sans vouloir porter d'avance sur cette question un jugement qui serait nécessairement anticipé, je me contente d'appeler l'attention des physiciens et des géomètres sur des études qui, *peut-être*, nous feraient connaître un phénomène optique, capable de se répéter quatre fois, identique et non superposable à lui-même.

ÉTUDES CHIMIQUES

Sur les eaux pluviales et sur l'atmosphère de Lyon et de quelques points des environs pendant les années 1852 et 1853 ;

PAR M. A. BINEAU,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon (1).

Observations préliminaires.

A partir du commencement de novembre 1851, époque où l'autorité municipale de Lyon venait de réunir notre

(1) Extrait d'un Mémoire imprimé dans le tome IV des *Mémoires de l'Académie de Lyon*.

Commission hydrométrique à la direction de l'observatoire qu'elle organisait sur de nouvelles bases, je me chargeai de doser périodiquement l'ammoniaque des eaux pluviales reçues à l'udomètre de cet établissement. J'entrepris concurremment une série de recherches sur les matières ammoniacales contenues dans l'atmosphère de la même station. Ensuite je cherchai à obtenir des éléments de comparaison en d'autres points plus ou moins voisins.

Aux investigations sur l'ammoniaque, que m'avait suggérées la facilité avec laquelle mon procédé de dosage de cet alcali permet d'en évaluer des quantités excessivement minimes, vinrent s'adjoindre d'autres études qui s'y rattachaient naturellement. L'acide azotique des pluies, l'acide carbonique de l'air, et même l'ozone atmosphérique, m'ont fourni pareillement, du moins dans certaines périodes, des sujets d'examen.

Je n'avais commencé que depuis peu de temps mes travaux analytiques sur les eaux pluviales de Lyon, quand M. Barral fit connaître un travail analogue dont il s'occupait depuis le mois de juillet, sur les pluies tombées à l'Observatoire de Paris. Outre les composants azotés sur lesquels se fixa spécialement mon attention, ce savant dosa même les diverses substances salines entraînées par la pluie dans sa chute. A priori, il était présumable que la disparité des circonstances devait amener des différences plus ou moins marquées dans les faits observés à Paris et à Lyon : on verra, en effet, le parallèle des résultats obtenus par M. Barral et par moi mettre en évidence des dissemblances remarquables. D'ailleurs j'en montrerai de plus grandes encore, qui ressortiront de la comparaison des données que m'ont fournies des stations très-voisines les unes des autres.

Quand M. Barral donna connaissance des nombres offerts par ses analyses, mes études sur l'ammoniaque des pluies et de l'atmosphère, quoique datant à peine de trois mois,

permettaient de commencer à en tirer des conclusions générales. J'ai pu dès lors en communiquer quelques-unes dans une Lettre adressée à l'Académie des Sciences de Paris, le 4 mars 1852. (*Voir ses Comptes rendus*, t. XXXIV, page 357.)

Indépendamment des variations qu'indiquaient les analyses comparées des pluies recueillies aux deux Observatoires de Paris et de Lyon, et que l'on peut attribuer à la différence des lieux, j'ai fait remarquer, entre autres points, 1^o que les pluies plus ou moins fortes susceptibles d'évaluations à l'udomètre, se montraient considérablement moins chargées de matières ammoniacales que les eaux atmosphériques échappant, par leur exiguité, aux mesurages ordinaires; 2^o que l'atmosphère de la ville décelait, aux investigations de l'analyse, beaucoup plus d'ammoniaque que l'atmosphère de la campagne.

Ces déductions de mes premières observations non-seulement ont été vérifiées par les données subséquentes, comme on le verra dans le présent Mémoire, mais, de plus, elles ont été confirmées par la similitude des conclusions auxquelles ont conduit les expériences variées et extrêmement nombreuses exécutées dans le cours de l'année 1853 par M. Boussingault. Leur auteur, en les exposant, a forcément omis de mentionner leur accord avec celles que j'avais énoncées l'année précédente devant l'illustre Compagnie dont il fait partie, car il n'avait pas eu connaissance de la Lettre que je viens de rappeler. Je suis heureux d'avoir à signaler cette coïncidence entre mes résultats et ceux du célèbre chimiste agronome.

La commodité avec laquelle s'exécutent les manipulations demandées par le travail que j'avais projeté, me faisait espérer, malgré le mauvais état de ma santé, de pouvoir le mener à bonne fin après un an d'études régulièrement suivies. Il n'en fut point ainsi. Malgré tout ce que ces études

laissent à désirer, j'espère qu'elles ne seront pas sans intérêt pour la météorologie chimique et pour la chimie agricole.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDES SUR LES EAUX PLUVIALES.

I. — *Description des procédés d'analyse employés dans le cours des recherches qui sont l'objet de ce Mémoire.*

1°. *Dosage de l'ammoniaque.* — La méthode par laquelle ont été obtenues toutes les évaluations d'ammoniaque est celle que j'ai signalée pour la première fois à l'occasion de l'analyse du chlorure d'azote (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XV), et dont j'ai donné la description, en 1846, dans une Note spéciale, en proposant son application à l'analyse organique (*Annales de la Société d'Agriculture de Lyon*, tome IX, page 585). En 1847, M. Peligot a, de son côté, à Paris, présenté un moyen de dosage pour l'azote des matières organiques semblable à celui que j'avais proposé, mais décrit avec plus de développement; il a, en outre, introduit plus tard divers perfectionnements dans la partie de l'opération que nous empruntons au procédé de MM. Will et Warentrap. Un grand nombre de chimistes ont par suite attribué la méthode *ammonimétrique* à M. Peligot. Je dois donc rappeler que c'est moi qui l'ai exposée le premier. Le savant distingué qui lui a procuré la publicité rapide et étendue, attachée naturellement à une communication faite par lui à l'Institut, ne l'a d'ailleurs considérée que sous le point de vue de l'analyse organique (1).

(1) Au lieu d'employer, ainsi que je l'avais fait, l'eau de chaux ou la soude caustique comme liquide acidimétrique, M. Peligot a indiqué le succrate de chaux; d'autres ont fait usage de potasse et même d'ammoniaque. Je ne m'arrêterai pas à discuter ici de telles différences.

Ces particularités me rappellent un fait relatif à l'acétimétrie, lequel réclame une rectification pour rendre justice à la mémoire de Descroizilles. En effet, M. Williams Grévillo (voir *Journal de Pharmacie*, tome XXIV,

Quoi qu'il en soit, je commence par rappeler sommairement les parties essentielles de l'opération : 1^o par

page 288) a donné le conseil de former, pour les essais de vinaigre, la liqueur alcaline titrée avec le sucrate de chaux en remplacement, dit-il, des carbonates alcalins, dont il signale comparativement les inconvénients. Les considérations sur lesquelles il fonde la prééminence d'un alcali non carbonaté sur un carbonate pour l'usage acétimétrique sont très-justes. Mais elles n'ont pas échappé à Descroizilles dans les études auxquelles il se livra il y a près de cinquante ans. Qu'on lise les instructions qu'il a dressées à l'usage des industriels sur l'acétimétrie: on y verra tout établi déjà le genre de perfectionnement proposé par M. Gréville. Qu'il me soit permis de rappeler, soit pour l'honorable chimiste anglais, soit pour toute autre personne qui l'ignorerait comme lui, l'exposé des principes de l'acétimétrie telle que l'a décrite notre ingénieur compatriote. « Son nom est cher aux arts, » a dit l'illustre Gay-Lussac. Ne laissons pas perdre de vue une partie des titres qu'il a à notre reconnaissance.

Voici comment il s'exprime à l'article qui a pour titre *Acétimètre* :

« Je ne pouvais donc me promettre de succès que par les quantités comparées des diverses bases avec lesquelles le vinaigre peut se combiner. » J'ai tenté successivement toutes celles qu'on pouvait raisonnablement essayer, savoir : la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, les oxydes de zinc, de cuivre, etc., soit privées d'acide carbonique, soit combinées avec lui; et après de longues expériences, j'ai trouvé que ce qui convient le mieux est la soude caustique. »

Sans doute, employées à la place de la soude, la potasse caustique ou bien la chaux dissoute dans l'eau sucrée permettront pareillement de bien saisir le point de neutralisation des vinaigres. Mais, d'une part, la préférence donnée à la soude sur la potasse est justifiée par la moindre variabilité commerciale de son carbonate, qu'on peut d'ailleurs facilement purifier par cristallisations. Quoi de plus simple ensuite que de passer du carbonate à la liqueur caustique, surtout quand elle doit être peu concentrée ! Au carbonate alcalin il ne s'agit que d'ajouter de l'eau et de la chaux, d'agiter le mélange, puis de filtrer, ou de décantier la liqueur éclaircie. Il est même aisé, par l'emploi de proportions convenables d'eau et de carbonate, d'obtenir immédiatement la dissolution presque exactement au degré d'alcalinité qu'on désire. D'autre part, les solutions caustiques de potasse ou de soude ont sur celles de sucrate de chaux l'avantage de n'être altérables que par l'acide carbonique de l'air, tandis que le sucrate est sujet à être modifié en outre par une réaction lente de l'alcali sur le sucre. Un autre motif encore aurait pu contribuer à empêcher Descroizilles d'adopter le sucrate de chaux pour son liquide acétimétrique, s'il en avait eu la pensée : il lui aurait fallu renoncer pour ce liquide au moyen par lequel il propose de remédier, au besoin, à l'action de l'acide carbonique de l'air. Ce moyen consiste, en effet, à introduire une petite quantité d'hydrate de

l'action d'un alcali fixe , et à l'aide de l'ébullition , on dégage l'ammoniaque qu'on veut évaluer , en la conduisant dans une liqueur qui offre une quantité déterminée d'acide titré ; 2° au moyen d'une solution alcaline , pareillement titrée , on apprécie la portion d'acide qui reste en excès à la fin de l'expérience. Cela fait , il ne reste plus qu'une soustraction à effectuer pour savoir quelle est la portion d'acide qu'a neutralisée l'ammoniaque ; et l'on en conclut la quantité de cette substance elle-même , ou bien la proportion d'azote qui lui correspond.

Si la précision analytique doit être poussée jusqu'à une petite fraction de milligramme , il convient d'employer des soins particuliers non-seulement pour éviter les plus petites chances de pertes , mais encore pour tenir compte au besoin de légères causes d'erreur auxquelles on est facilement exposé.

L'exclusion du liége est , en pareille circonstance , une garantie de précision qui me parut trop facile à réaliser pour que je ne m'y sois pas habituellement astreint. Sauf le cas d'un volume de liquide dépassant moitié ou deux tiers de litre , je me suis servi à peu près exclusivement du genre d'appareil que j'ai mentionné dans ma *Note sur un procédé pour la détermination quantitative de l'ammoniaque et de l'azote des matières organiques* (*Annales de la Société d'Agriculture de Lyon* , tome IX). L'appareil se compose de deux parties. La première , qui reçoit l'alcali et le liquide à analyser , est une cornue tubulée à l'émeri , dont le col est pro-

chaux dans la bouteille qui contient la liqueur acétimétrique. Il suffit , dit-il , pour toutes les épreuves de la journée , d'agiter une fois préalablement la bouteille et de laisser à la chaux le temps de se déposer ; puis , pour faciliter l'écoulement de la liqueur d'épreuve sans qu'elle perde sa limpidité , il ajoute le conseil de tenir le vase qui la renferme couché diagonalement. (Voyez *Notice sur l'alcalimètre et autres tubes chimicométriques*, par Descroizilles, articles ACÉTIMÈTRE et LIQUEUR ACÉTIMÉTRIQUE, pages 89 et suivantes dans la 4^e édition, Paris, 1830. La 1^{re} édition date, je crois, de 1807.)

longé par un ou plusieurs tubes qui y sont soudés. Comme ce prolongement, convenablement courbé, va plonger son extrémité dans la liqueur acide titrée, on a soin, pour empêcher celle-ci d'être amenée par une absorption jusque dans la panse de la cornue, de le munir d'un fort renflement. La seconde pièce de l'appareil, celle où est placé l'acide titré, est un gros tube qu'on entoure d'eau froide, et qui a la forme d'un V, ou bien offre deux branches latérales faisant des angles obtus avec la branche intermédiaire. Dans tous les cas, la courbure du coude où l'extrémité du col prolongé de la cornue s'engage et la petite courbure terminale de ce prolongement sont telles, que, quand l'appareil fonctionne, les bulles gazeuses qui se dégagent sous l'influence de la chaleur et qui traversent le liquide acide, sortent de l'appareil par la branche où ne s'enfonce pas le prolongement de la cornue. Enfin, pour empêcher plus sûrement toute trace d'ammoniaque d'être entraînée par l'air, cette seconde branche, par où montent les bulles avant de se répandre au dehors, est en partie remplie par des fragments de verre humectés avec une portion de la liqueur acide destinée à l'absorption du gaz alcalin.

Dès le commencement de l'expérience, j'ajoute habituellement à cette liqueur la goutte de tournesol neutre qui doit servir plus tard à indiquer le terme de la neutralisation. De cette sorte, s'il arrive que l'acide employé soit insuffisant, on en est averti par le tournesol, qui prend une nuance bleue. Le changement de couleur s'opère d'abord du côté où s'élèvent les bulles : il est alors facile de verser de nouvel acide avant que de l'ammoniaque libre puisse arriver au contact de l'atmosphère (1).

(1) En pareil cas, l'opérateur a même, s'il le veut, toute facilité pour conserver au milieu de l'acide contenu dans le tube récipient un très-notable excès d'ammoniaque, de façon à obtenir, à la fin de l'opération, en mélangeant les diverses portions de liquide, un produit où l'alcali prédomine légèrement. Si donc il a sous la main une burette graduée, garnie

Il ne faudrait pas croire que l'opération de la neutralisation, par laquelle se termine l'expérience, soit rendue plus longue par le fait de la petite quantité d'acide titré qui humecte les fragments de verre. Après avoir transvasé dans une capsule tout le liquide qui peut s'écouler du tube, on y ajoute de l'alcali titré contenu dans la burette graduée, sans beaucoup de précautions, jusqu'à ce que le tournesol soit devenu bleu. La liqueur bleuie, étant ensuite versée en totalité ou en partie sur les fragments de verre, les lave en même temps que les parois du tube. Sa couleur passe de nouveau au rouge. On la remet dans la capsule, et l'on achève la neutralisation avec les soins convenables. L'acidité du liquide resté la seconde fois dans le tube récipient, est ordinairement négligeable. C'est là d'ailleurs un point dont il est facile de s'assurer, en faisant de nouveau couler sur les fragments de verre le liquide neutralisé (1).

L'ammoniaque, quand elle n'est délayée que dans quelques centilitres d'eau, manifeste sa présence, à la dose déjà de 1 centième de milligramme, par sa réaction alcaline à l'égard d'une faible quantité de tournesol neutre. Celui que j'ai l'habitude d'employer est obtenu en sursaturant par l'acide acétique la décoction de tournesol fortement concentrée par l'évaporation, y ajoutant de l'alcool et lavant, au moyen de ce liquide qui n'entraîne que peu de matière colorante, le précipité formé. Il donne une dissolution violette.

d'acide titré, il n'a pas besoin d'avoir recours à la liqueur alcaline titrée, et il peut terminer l'essai avec le seul secours de cette burette à acide.

(1) Quand la liqueur essayée est pauvre en ammoniaque, il doit être inutile que l'air qui sort du vase où elle est chauffée passe entre des fragments mouillés d'eau acidulée. En tout cas, cette précaution coûte peu.

M. Boussingault a trouvé qu'avec un bon réfrigérant, la simple distillation de liqueurs peu chargées d'ammoniaque faisait retrouver entièrement cet alcali dans le récipient, sans qu'il s'en perdît au dehors. Les choses étant ainsi, on pourrait simplifier mon procédé de dosage de l'ammoniaque, en supprimant l'emploi de la dissolution alcaline titrée. On évaluerait directement, par de l'acide titré, le degré d'alcalinité du liquide passé dans le récipient.

Sa couleur vire très-visiblement davantage vers le rouge par l'addition d'eau contenant quelques millièmes de son poids d'acide carbonique. Elle tourne au contraire au bleu, quand on y ajoute de l'eau qui a bouilli longtemps dans des vases de verre ou même de porcelaine. Avec l'eau distillée, ayant bouilli en vases de platine, le ton de la couleur s'abaisse sans que la nuance paraisse sensiblement changer.

Si 1 centième de milligramme d'ammoniaque se révèle par son alcalinité au sein d'une liqueur peu abondante, il n'en est plus de même, du moins pour moi, quand le volume du liquide comprend un ou plusieurs décilitres. La réaction de la substance alcaline se caractérise de moins en moins, à mesure que s'accroît le volume où elle est délayée. Or il faut distiller une portion notable de l'eau où l'ammoniaque se trouve dissoute pour être sûr de l'en expulser entièrement : cette portion, dans la plupart de mes expériences, était au moins de $\frac{1}{5}$ ou de $\frac{1}{4}$. Dans le cas d'un volume primitif considérable, une forte abondance dans le liquide distillé est donc inévitable, et dès lors nuit à la sensibilité de la réaction qui guide l'opérateur. A moins d'une concentration préalable, on n'a, pour obvier à cet inconvénient, que la ressource de reprendre la liqueur ammoniacale du récipient pour la traiter de nouveau par une base fixe dans un appareil plus petit.

Mais il est un autre point à considérer : en même temps que se distille l'eau qui entraîne l'ammoniaque, un peu d'alcali fixe est emporté lui-même, soit qu'il provienne du liquide en ébullition, soit plutôt qu'il tire son origine du verre de l'appareil attaqué par la vapeur d'eau. Vu l'exiguïté de sa dose, dans les cas ordinaires des dosages d'ammoniaque ou d'azote, il serait superflu d'essayer d'en tenir compte ; mais dans les circonstances qui commandent une grande précision, il ne serait pas toujours convenable de la négliger. J'ai effectué approximativement la correc-

tion relative à la cause d'erreur qui nous occupe, en la considérant comme proportionnelle au volume de liquide distillé, quand l'appareil reste le même et est régulièrement chauffé de la même manière.

Pour terminer l'indication de ma manière d'expérimenter, j'ajouterai : 1° que j'ai employé l'eau de chaux, tantôt saturée, tantôt étendue, comme alcali titré, ainsi que je l'avais fait, il y a dix ans, pour doser l'ammoniaque formée aux dépens du chlorure d'azote; 2° que l'acide titré dont j'ai fait le plus souvent usage, contenait seulement, par litre, 0^{sr},500 d'acide sulfurique anhydre, soit la valeur en grammes du millième de son équivalent (O = 100). On sait que j'ai, ainsi que Gay-Lussac, vainement essayé d'obtenir cet acide à l'état vraiment monohydraté par concentration, et que, dans ces derniers temps, M. Marignac a établi définitivement l'impossibilité d'y réussir. Je ne me suis pas basé sur la synthèse pour fixer la composition de mon acide titré; je l'ai vérifiée par le carbonate de soude, et quand le titre auquel il a été employé fut un peu différent du degré mentionné, j'ai toujours tenu compte de la différence, dès qu'elle n'était pas négligeable. N'ayant à ma disposition, le plus souvent, que de petites quantités de liquides peu riches en ammoniaque, il me suffisait ordinairement d'employer l'acide titré par centilitres. Quelquefois même, notamment quand il s'agissait d'évaluer l'alcali fixe, entraîné dans le liquide distillé, je ne plaçais dans le tube récipient que 1 ou 2 centimètres cubes.

Après l'exposé de la méthode employée pour doser l'ammoniaque, arriverait assez naturellement l'examen de la question suivante : L'ammoniaque évaluée dans mes expériences préexistait-elle réellement dans les eaux ou dans l'atmosphère? N'a-t-elle pas été en partie produite, dans le cours même des opérations, par suite de métamorphoses qu'auraient subies des matières organiques? J'avoue qu'en présentant cette question, je n'ai point l'intention de la ré-

soudre. Ce que je veux seulement, c'est avvertir que je n'ai pas cherché à faire de distinction entre les composés constitués de façon à laisser leurs éléments se grouper très-facilement sous forme d'ammoniaque, et ceux dans lesquels l'ammoniaque préexistait déjà ou pouvait être censée préexister en combinaison avec des acides. Je préviens donc ici, une fois pour toutes, qu'en employant le mot d'ammoniaque à propos de celle que j'aurai dosée, je comprendrai dans cette désignation, soit l'ammoniaque qui préexistait, soit celle qui pouvait n'exister, pour ainsi dire, qu'en germe, ou, en d'autres termes, celle qui était seulement très-prédisposée à se former.

2°. *Appréciation de l'acide azotique.* — Opérant sur des quantités d'eaux pluviales très-restreintes, il me fallait, pour l'acide azotique comme pour l'ammoniaque, un procédé d'appréciation applicable à des doses extrêmement exigües; il me suffisait d'ailleurs d'une approximation assez grossière, et des moyens d'essai capables de la fournir avec rapidité étaient de nature à remplir parfaitement mes vues. J'ai basé mon système d'essai sur les indications offertes par la réaction de l'acide azotique sur le sulfate de protoxyde de fer en présence d'un grand excès d'acide sulfurique; l'intensité de la coloration produite m'a servi de mesure pour l'évaluation approximative à laquelle je me suis borné. A cet effet, je la comparais aux colorations développées dans des conditions pareilles par des quantités connues d'azotate.

L'essai pour l'acide azotique se faisait après celui dont l'ammoniaque était l'objet. La liqueur qui avait bouilli avec la chaux dans l'appareil ammonimétrique était décantée dans une capsule, puis évaporée à une douce chaleur jusqu'à réduction à 4 ou 5 centimètres cubes, ou plus souvent jusqu'à siccité. Dans le dernier cas, le résidu recevait un ou deux lavages capables de fournir pareillement environ $\frac{1}{2}$ centilitre de liquide. Le liquide obtenu était versé dans un petit flacon à l'émeri, où un trait tracé vers la moitié de la

hauteur marquait un volume de 30 centimètres cubes, et que je remplissais ensuite jusqu'à ce trait d'acide sulfurique concentré, ajouté seulement par parties, de manière à éviter toute élévation de température trop brusque ou trop forte. Enfin, quelques gouttes de solution de sulfate ferreux donnaient, s'il y avait lieu, la réaction qui révélait l'acide azotique et permettait d'en apprécier à peu près la proportion par comparaison.

Il est à remarquer que l'acide chlorhydrique accompagnant l'acide azotique tend à modifier et à affaiblir la coloration donnée par celui-ci. Dans une eau qui renfermerait des quantités trop saillantes de chlorure, il pourrait donc être à propos d'éliminer préalablement le chlore, par exemple, au moyen du sulfate d'argent employé au commencement de la manipulation.

3°. *Dosage de l'acide carbonique.* — Dans le cours de mes recherches, j'ai eu, d'une part, à doser l'acide carbonique contenu dans des volumes d'air déterminés, et, d'autre part, à évaluer celui qui avait été soutiré à l'atmosphère par de la potasse abandonnée en vases ouverts. Les moyens approximatifs que j'ai mis habituellement en usage sont décrits dans une Note que j'ai communiquée à la Société d'Agriculture de Lyon, et qu'elle a imprimée dans ses *Annales* de la présente année (tome V de la 2^e série, p. 82). J'en vais faire ici l'exposé succinct.

S'agit-il d'évaluer l'acide carbonique de l'air recueilli, par exemple, dans un flacon : j'y introduis de l'eau alcalinisée par de la chaux ayant un volume et un titre connus. Il faut que cette eau de chaux soit employée en excès ; mais il convient que l'excès en soit peu considérable. Après agitation suffisante, je transvase la liqueur dans un très-petit flacon, en opérant dans une pièce où l'air a été préalablement renouvelé s'il avait été vicié par la respiration ou par des combustions ; puis, par un long repos, je laisse le précipité se déposer. Cet effet accompli, je prends un volume déterminé

de la liqueur pour en faire l'objet d'un essai alcalimétrique, dont le résultat, comparé au titre primitif, fait connaître la proportion d'alcali passé à l'état de carbonate. De là découle immédiatement l'évaluation de l'acide carbonique lui-même.

Avais-je à me rendre compte de l'acide carbonique absorbé dans l'air par une quantité de potasse préalablement titrée et mesurée : le procédé employé était analogue au précédent. Il consistait à décomposer, en présence d'une grande quantité d'eau, au moyen du chlorure de barium en excès, le carbonate formé par l'alcali mis en usage pour l'expérience, puis à déterminer le degré d'alcalinité du liquide contenant la potasse restée caustique ou la baryte correspondante, en prenant pour l'essai alcalimétrique une fraction connue du volume total, après qu'il s'était éclairci. La différence entre la quantité d'acide qu'eût neutralisée l'alcali caustique contenu dans la liqueur primitive et la quantité nécessaire pour la neutralisation de l'alcali resté non carbonaté après l'exposition à l'air servait de mesure pour évaluer l'acide carbonique absorbé.

II. — *Résultats concernant les eaux pluviales recueillies à l'observatoire de Lyon.*

Voici le tableau des résultats obtenus sur les eaux pluviales semi-mensuelles de l'observatoire de Lyon :

ÉPOQUES.	EAU de l'udomètre ou eau tombée sur 1 décimèt. carré.	MILLIGRAM. D'AMMONIAQ.		ACIDE AZOTIQUE. Indications sur sa présence et sur sa proportion approximative.
		par litre d'eau ; ou proport. en million. du poids de l'eau.	dans l'eau reçue sur 1 décimèt. carré.	
Décembre 1851.	traces.	"	"	"
1 ^{re} moitié de janv. 1852	105 ^r	" (1)	0,3 à 0,4	"
2 ^e moitié.	114	28,0	3,2	Non sensible.
Janvier.	124	28 à 29	3,5 à 3,6	"
1 ^{re} moitié de février. . .	22	30,0	0,7	"
2 ^e moitié.	106	18,0	1,9	Non sensible.
Février.	128	20,0	2,6	"
1 ^{re} moitié de mars. . . .	51	27,0	1,4	"
2 ^e moitié.	12	35,0	0,4	"
Mars.	63	29,0	1,8	"
1 ^{re} moitié d'avril.	54	20,0	1,1	Traces douteuses.
2 ^e moitié.	275	8,0	2,2	Tr.-sens. non éval.
Avril.	329	10,0	3,3	"
1 ^{re} moitié de mai.	119	8,0	1,0	Non sensible.
2 ^e moitié.	311	6,0	1,9	Traces.
Mai.	430	7,0	2,9	"
1 ^{re} moitié de juin.	851	3,3	2,8	Traces.
2 ^e moitié.	1113	"	"	"
Juin.	1964	"	"	"
Juillet.	780	"	"	"
1 ^{re} moitié d'août.	1357	2,1	2,8	Traces.
2 ^e moitié.	608	2,6	1,6	Quantité tr.-sens.
Août.	1965	2,2	4,4	"
1 ^{re} moitié de septemb. . .	305	3,4	1,0	Douteux.
2 ^e moitié.	230	3,4	0,8	Insensible.
Septembre.	535	3,4	1,8	"

(1) L'exiguïté de la quantité d'eau recueillie fut cause qu'on la perdit, croyant inutile de me la transmettre. Le nombre 0^{mm},3 à 0^{mm},4 d'ammoniaque a été fixé par analogie.

ÉPOQUES.	EAU de l'udomètre ou eau tombée sur 1 décimèt. carré.	MILLIGRAM. D'AMMONIAQ.		ACIDE AZOTIQUE. Proport. approximative	
		par litre d'eau; ou proport. en million. du poids de l'eau.	dans l'eau recue sur 1 décimèt. carré.	en million. du poids de l'eau.	en milligram. par décimètre carré.
1 ^{re} moitié d'octob. 1852	652 ^{gr}	4,1	2,7	env. $\frac{1}{4}$	0,1 à 0,2
2 ^e moitié.....	185	7,3	1,3	"	"
Octobre.....	837	4,8	4,0		
1 ^{re} moitié de novemb.	647	3,8	2,5	env. $\frac{1}{4}$	0,1 à 0,2
2 ^e moitié.....	492	4,3	2,1		Douteux.
Novembre.....	1139	4,0	4,6		
1 ^{re} moitié de decembre	109	8,6	0,9		Insensible.
2 ^e moitié.....	172	15,5	2,7		"
Décembre.....	281	13,0	3,6		
1 ^{re} moitié de janv. 1853	191	15,0	2,9		Réunis.
2 ^e moitié.....	167	19,0	3,2		
Janvier.....	358	17,0	6,1	env. $\frac{2}{3}$	0,2
1 ^{re} moitié de février...	24	21,0	0,5		Réunis.
2 ^e moitié.....	145	20,0	2,9		
Février.....	169	20,0	3,4		Traces.
1 ^{re} moitié de mars....	38	18,0	0,6		Réunis.
2 ^e moitié.....	170	14,0	2,3		
Mars.....	208	14,0	2,9		Traces.
1 ^{re} moitié d'avril.....	246	14,0	3,4		Traces douteuses.
2 ^e moitié.....	20	30,0	0,6		"
Avril.....	266	15,0	4,0		
1 ^{re} moitié de mai.....	159	16,0	2,5		Réunis.
2 ^e moitié.....	475	8,4	4,0		
Mai.....	634	10,0	6,5	1 à 1 $\frac{1}{2}$	0,7 à 1
1 ^{re} moitié de juin.....	346	5,1	1,8		Réunis.
2 ^e moitié.....	234	3,2	0,7		
Juin.....	580	4,3	2,5	1 à 1 $\frac{1}{2}$	0,5 à 0,8

ÉPOQUES.	EAU de l'odomètre ou eau tombée sur 1 décimètre carré.	MILLIGRAM. D'AMMONIAQ.		ACIDE AZOTIQUE. Proport. approximative	
		par litre d'eau; ou proport. en million. du poids de l'eau.	dans l'eau reçue sur 1 décimètre carré.	en million. du poids de l'eau.	en milligram. par décimètre carré.
1 ^{re} moitié de juill. 1852	664 ^{gr}	1,8	1,3	Réunis.	
2 ^e moitié.	251	5,1	1,3		
Juillet.	915	2,85	2,6	env. $\frac{3}{4}$	1,5 à 2
Août.	383	4,2	1,6	2 à 3	0,7 à 1
Septembre.	934	3,5	3,3	2	2
1 ^{re} moitié d'octobre. ...	576	3,4	2,0	$\frac{1}{4}$	0,1 à 0,2
2 ^e moitié.	712	3,5	2,5	$\frac{1}{10}$	0,1
Octobre.	1288	3,5	4,5	0,2 à 0,3	
1 ^{re} moitié de novemb.	186	6,6	1,2	Non sensible.	
2 ^e moitié.	332	6,6	2,2	Non sensible.	
Novembre.	518	6,6	3,4	Réunis.	
1 ^{re} moitié de décembre	177	13,6	2,4		
2 ^e moitié.	71	19,0	1,3		
Décembre.	248	15,0	3,7	Non sensible.	
Année 1852.	6501	6,8	$\frac{\text{millig}}{44,7}$	env. 1	6 à 8

Ce tableau présente d'énormes variations dans la richesse en ammoniaque offerte par les eaux des différentes périodes d'un demi-mois. Pendant certaines d'entre elles, la proportion de l'alcali est réduite à 1 ou 2 millièmes; dans d'autres, elle monte jusqu'à une trentaine de millièmes.

Si l'on cherche à expliquer pourquoi, en général, la richesse ammoniacale des pluies de chaque quinzaine augmente ou diminue en sens inverse de l'abondance de l'eau tombée, il semble naturel d'en attribuer la cause principale à un appauvrissement progressif en carbonate d'ammo-

niaque éprouvé par l'atmosphère, à mesure que s'y succèdent les gouttes qui la traversent pendant une période pluvieuse. Dans cette hypothèse, la composition des eaux tombées à la fin de la période devra, si on la compare à celle des eaux tombées au commencement, offrir une infériorité prononcée sous le rapport de la proportion d'ammoniaque; et, sauf les modifications apportées par l'influence de la saison, plus aura été prolongé un temps de sécheresse, plus devra être chargée d'ammoniaque la pluie qui surviendra à sa suite.

Déjà M. Liebig a présenté des réflexions de ce genre, appuyées sur les résultats analytiques obtenus dans son laboratoire au sujet tant des pluies que des neiges (voir sa *Chimie appliquée à la Physiologie végétale, etc.*, traduite par M. Ch. Gerhardt, 2^e édition, pages 61 et 63). Les conceptions théoriques énoncées se montrent pareillement en harmonie avec mes expériences sur les eaux recueillies à l'observatoire de Lyon; elles s'accordent soit avec les déductions qu'on peut tirer du tableau ci-dessus, soit avec diverses autres observations dont nous omettons les détails.

A côté de l'influence qui, reconnue déjà dans les observations faites à Giessen, et accusée de même par les faits remarqués à Lyon, il en est une autre dont l'importance ne doit pas être méconnue dans la question qui nous occupe; c'est celle qu'exerce le plus ou moins de rapidité et d'intensité avec lesquelles descendent les eaux qui traversent l'atmosphère. Quand elles tombent lentement, à petites gouttes, il est évident qu'elles ont mieux le temps de rencontrer et d'entraîner les composés ammoniacaux aériens. Par cette considération s'expliquent, par exemple, les faits suivants, qui sont opposés à ceux que nous venons de signaler.

Après quatre jours sans pluie, le mois de juin finit par une violente averse capable de couvrir le sol d'une hauteur d'eau de 355 à 356 millimètres. La dose d'ammoniaque qui

s'y trouve est de 1 millionième. Le lendemain et le surlendemain tombe une pluie fine correspondant seulement à 5 millimètres pour les deux jours ensemble. Eh bien, malgré le lavage abondant de l'averse antérieure, la dose d'ammoniaque dans l'eau recueillie s'élève à un chiffre triple : l'analyse en accuse, en effet, 3,1 millionièmes.

Il ne faudrait donc pas accorder une acception générale absolue aux énonciations suivantes de M. Liebig (pages citées) : « Les flocons qui tombent au commencement lorsqu'il neige renferment un minimum d'ammoniaque.... » La première pluie en contient plus que la seconde. » Ces propositions expriment seulement la situation habituelle.

Dans le même passage de l'ouvrage mentionné, M. Liebig dit, en outre, des eaux pluviales et de leur ammoniaque : « En été, où les jours de pluies se succèdent à de plus grands intervalles, elles en renferment plus qu'en hiver et au printemps. » Ceci ne serait guère applicable à la station dont il s'agit en ce moment : en général, on y voit régner, au contraire, une différence énorme en sens inverse. Pendant la saison chaude, les pluies sont d'ordinaire, il est vrai, moins fréquentes ; mais elles y sont plus abondantes habituellement, et dans les fortes averses auxquelles elles donnent lieu, l'alcali aérien se trouve disséminé au sein d'une très-grande masse de liquide. De plus, les températures élevées de l'été sont moins favorables que les froids de l'hiver à la dissolution de l'ammoniaque carbonatée répandue dans l'air.

Les variations de l'acide azotique dans les eaux recueillies à l'observatoire n'ont pu être suivies aussi sûrement que celles de l'ammoniaque : néanmoins deux résultats généraux ressortent clairement des données obtenues.

Le premier, c'est que la proportion d'acide azotique dans les eaux dont il est question en ce moment s'est toujours trouvée considérablement inférieure à celle de l'ammoniaque. Ce fait n'est point en concordance avec les obser-

vations faites pendant le même temps à Paris par M. Barral, ni avec d'autres que nous exposerons bientôt, et qui se rapportent à des lieux bien plus rapprochés de notre observatoire. Nous signalerons dans le chapitre relatif à l'ozone les vues que nous a suggérées le rapprochement de ces résultats dissemblables.

L'autre conséquence à déduire des données analytiques concernant l'acide azotique, c'est la manifestation de l'influence des saisons sur sa formation plus ou moins abondante.

Un coup d'œil jeté sur le résumé qui suit, et qui concerne l'année 1853, donnera une idée de l'influence des saisons pour modifier dans les eaux étudiées les proportions de l'ammoniaque et de l'acide azotique.

	EAU tombée sur 1 déc. carré.	MILLIGR. D'AMMONIAQUE		MILLIGR. D'AC. AZOTIQUE	
		par litre.	sur 1 déc. carré	par litre.	sur 1 déc. carré.
Hiver.....	mil 0,808	16,3	13,1	0,3	0,2
Printemps.....	1,108	12,1	13,4	1,0	0,9
Été.....	1,878	3,1	6,7	2,0	3,6
Automne.....	2,740	4,0	11,2	1,0	2,3
Année entière.....	6,534	6,8	44,4	1,0	7,0

III. — *Ammoniaque des rosées et des pluies non appréciables à l'udomètre.*

Une série d'observations a été consacrée à l'examen des très-petites pluies ou des rosées, que leur peu d'abondance rend inaccessibles aux mesurages udométriques. Afin de pouvoir juger de la quantité d'ammoniaque entraînée dans leur précipitation, il était nécessaire de retenir l'alcali qui, après les avoir accompagnées sous forme de carbonate, eût disparu en s'évaporant en même temps que le dissolvant. Dans ce but je plaçai, à côté de l'udomètre de

l'observatoire, un grand vase à précipité, au fond duquel un peu d'eau acidulée par l'acide sulfurique pur humectait des fragments de verre. Ensuite, comme l'air lui-même apportait encore d'autre ammoniaque indépendante de l'eau précipitée, et qu'il y avait à en tenir compte, j'en ai cherché l'évaluation approximative au moyen des indications fournies par un second vase pareil au premier de forme et de contenu, mais placé au-dessous dans une pièce constamment ouverte à trois vents. Un calcul approximatif, basé sur des effets de vaporisations comparées, fut mis en œuvre pour tenir compte de l'inégalité de la ventilation au fond des deux vases.

On a été conduit ainsi aux nombres ci-dessous :

ÉPOQUES.	MILLIGRAMMES D'AMMONIAQUE ARRIVÉE SUR 1 DÉCIMÈTRE CARRÉ			
	avec toutes les eaux précipitées de l'atmosph.	avec les eaux recueillies dans l'udomètre.	Par l'effet des eaux non sensibles à l'udomètre,	
			pend. l'époque mentionnée.	par jour, en moyenne.
Du 16 déc. 1851 au 6 janvier.	1,7	0,0	1,7	0,08
Du 6 janv. 1852 au 16 févr.	6,8	3,9	2,9	0,07
Du 16 février au 13 mars...	5,2	3,3	1,9	0,08
Du 13 mars au 22 mars.....	0,9	0,0	0,9	0,10
Du 22 mars au 9 avril.....	3,7	1,5	2,2	0,12
Du 9 avril au 1 ^{er} mai.....	4,0	2,7	1,3	0,06
Du 16 déc. 1851 au 1 ^{er} mai 1852	22,3	11,4	10,9	0,08

Ces résultats montrent une grande surabondance proportionnelle d'ammoniaque dans les eaux qui descendent de l'atmosphère sur le sol sans y former de couches mesurables. Je l'avais remarquée déjà, et signalée à l'Académie des Sciences de Paris dès le mois de mars 1852 (voir ses *Comptes rendus*, tome XXXVII, page 798). Elle a été confirmée l'année suivante par les observations d'un membre de cette illustre Compagnie. M. Boussingault, en effet, a reconnu, comme moi, dans les eaux que l'atmosphère ne

laisse déposer qu'en très-faible quantité, une richesse ammoniacale considérablement supérieure à celle qu'offrent les pluies accessibles aux évaluations des udomètres. Les données des expériences du savant chimiste-agronome éclairèrent d'autant mieux la question qu'elles concernent des dosages directs d'ammoniaque, effectués sur des quantités d'eau mesurées. Il lui est arrivé d'en trouver jusqu'à 50 millièmes dans une rosée déposée par du brouillard, en une localité où les pluies ordinaires accusaient en moyenne moins de $\frac{1}{2}$ millièmes du gaz alcalin.

La formation abondante du givre, sous l'empire des froids précoces de la saison, permit d'en récolter, le 5 décembre, sur le toit de l'observatoire de Lyon, une quantité suffisante pour un essai ammonimétrique : 7 grammes d'eau résultant de sa fusion indiquèrent, à l'essai, 0^{milligr},48 d'ammoniaque, soit environ 70 milligrammes par litre. Cette dose, quoique surpassant les plus élevées qu'ait obtenues M. Bous-singault, a lieu d'exciter une moindre surprise quand on prend en considération le haut degré de la richesse ammoniacale habituelle de l'air et des pluies, à la station où fut recueilli le givre dont il est question,

Deux autres échantillons d'aiguilles de glace déposées par l'air dans le courant de janvier autour des thermomètres et de divers supports placés sur une fenêtre de l'observatoire m'ayant pareillement été remis, l'analyse y a signalé de 60 à 65 millièmes d'ammoniaque.

IV.— *Observations relatives aux eaux pluviales recueillies en dehors de l'observatoire de Lyon.*

Eaux de la Saulsaie. — Elles me furent adressées par M. Pouriau, professeur à l'École d'Agriculture, qui se chargea de les recueillir lui-même, ou de les faire recueillir par son préparateur.

Les résultats qu'elles m'ont présentés sont consignés dans les lignes suivantes.

MOIS.	EAU tombée sur 1 décimètre carré.	AMMONIAQUE.		ACIDE AZOTIQUE approximatif.	
		Milligramme par litre ou millionièm.	Milligr. pour une surface de 1 décim. c.	Milligramme par litre.	Milligramme pour 1 décimètre carré.
Juin 1852.....	2149 ^{cc}	0,6	1,2	"	"
Juillet.....	310	2,6	0,8	1,0	0,3
Août.....	2780	2,2	6,1	0,2	0,4
Septembre.....	596	13,6	8,1	0,5	0,3
Octobre.....	1280	3,0	3,8	0,2	0,2
Novembre.....	1518	2,9	4,4	0,4	0,6
Décembre.....	312	6,5	2,0	"	"
Année 1852....	8945	3,0	26,4		
Janvier 1853...	629	3,5	2,2	1,0	0,6
Février.....	265	7,4	2,0	2,0	0,5
Mars.....	169	6,7	1,1	1,0	0,2
Avril.....	430	2,2	1,0	0,8	0,3
Mai.....	1228	1,5	1,8	0,3	0,4
Juin.....	709	1,3	0,9	0,7	0,5
Juillet.....	400	4,5	1,8	1,2	0,5
Août.....	732	4,1	3,0	1,3	1,0
Septembre.....	876	3,3	2,9	0,3	0,3
Octobre.....	1078	1,5	1,6	2,4?	2,5?
Novembre.....	531	0,8	1,5	"	"
Décembre.....	234	1,0	2,3	Non sensible.	
Année 1853....	7281	3,1	22,1		

Des accidents ont mis obstacle à l'évaluation de l'acide azotique dans les pluies de divers mois.

Eaux de Caluire, près Lyon. — Elles ont constamment offert plus d'ammoniaque que les récoltes udométriques de l'observatoire. Nous allons nous borner à mettre en regard le rapport des quantités d'ammoniaque pluviale observées et la direction des vents qui ont dominé dans chaque période lors de la chute des pluies récoltées à Caluire.

DATES.	RAPPORT entre les quantités d'ammoniaque dans les pluies des deux stations.	DIRECTION DES VENTS.
9 au 10 octobre 1852.....	9,0	N.
24 octobre au 30.....	3,2	S. et O.
11 novembre au 17.....	5,5	N. E. et N. O.
17 novembre au 2 décembre....	3,3	N. O.
2 décembre au 16.....	2,4	S. O. et S.
16 décembre au 1 ^{er} janvier 1853.	19,0	N., N. O. et O.
30 juin 1853 au 1 ^{er} juillet.....	1,4	S.
28 juillet au 29.....	5,0	O.

Recherche-t-on les époques où le rapport des quantités d'ammoniaque dans les deux sortes de pluies comparées se montre le plus élevé, et remarque-t-on quelle fut alors la direction du vent : on voit qu'il souffla du nord ou au moins s'éloigna peu de cette direction. Considère-t-on, au contraire, les pluies où les doses d'ammoniaque offrent d'une localité à l'autre les différences les moins grandes : on trouve qu'elles sont tombées sous l'influence des vents du sud.

Cet état de choses est facile à expliquer. La station de Caluire étant située au nord de Lyon, les vents du sud poussaient au-dessus d'elle l'air qui avait plané sur la ville, et les vents du nord tendaient au contraire à l'éloigner. Or nous verrons bientôt que l'air de Caluire est beaucoup moins chargé d'ammoniaque que celui de Lyon, surtout en hiver.

Eaux pluviales d'Oullins. — La station où ces dernières eaux furent récoltées par M. le D^r Lortet est encore très-voisine de Lyon ; toutefois elle se trouve placée de façon à être bien moins influencée par les courants aériens venant de la grande cité. La comparaison des doses d'ammoniaque trouvée dans les pluies à Lyon et à Oullins donne les rapports suivants :

ÉPOQUES.	En considé- rant des volumes de pluie égaux.	En considé- rant des surfaces du sol égales.
Pour les eaux de la 1 ^{re} moitié de janvier.....	21,0	22,0
Pour celles de la 2 ^e moitié de janvier.....	13,0	13,0
Pour celles de la 1 ^{re} moitié de février.....	13,0	5,0
Pour les neiges de la fin de février et du com- mencement de mars.....	21,0	11,0
Pour les eaux du reste de mars.....	6,1	4,8
Pour celles d'avril jusqu'au 29.....	3,4	5,2

Eaux recueillies au fort Lamotte. — Ce fort est compris dans l'enceinte même de la cité lyonnaise. M. Job, qui s'y livre à des observations udométriques régulières, a fourni les matériaux des analyses qui vont être mentionnées. Voici d'abord les résultats relatifs au mois de juillet 1853, mis en parallèle avec ceux qui concernent l'observatoire.

ÉPOQUES.	OBSERVATOIRE.		FORT LAMOTTE.	
	MILLIGRAMMES D'AMMONIAQUE		MILLIGRAMMES D'AMMONIAQUE	
	pour 1 litre.	pour 1 décim. carré.	pour 1 litre.	pour 1 décim. carré.
Du 3 au 16 juillet...	3,0	0,7	1,0	0,25
Du 16 au 31 juillet...	5,1	1,3	0,9	0,26
Du 3 au 31 juillet...	4,2	2,0	0,9	0,51
	MILLIGR. D'ACIDE AZOTIQUE.		MILLIGR. D'ACIDE AZOTIQUE.	
Du 3 au 16 juillet...	Non détermin. séparém.		4,5	1,1
Du 16 au 31 juillet...			6,1	1,6
Du 3 au 31 juillet...	0,8	0,4	4,9	2,7

1^o. En se bornant à comparer entre elles les pluies du fort

Lamotte, on voit apparaître l'analogie d'un fait précédemment signalé dans les eaux reçues à l'observatoire; c'est une tendance manifeste à offrir une plus grande richesse en ammoniaque quand elles arrivèrent après des jours sans pluie, surtout lorsqu'elles furent peu abondantes.

2°. Comparées à celles de l'udomètre de l'observatoire, elles présentent des proportions d'ammoniaque beaucoup moindres; la dose de cet alcali se trouve dans les eaux de l'observatoire trois fois plus forte durant l'intervalle du 11 au 16, et quintuple dans l'espace compris entre le 16 et le 31.

3°. Par contre, c'est dans les eaux recueillies au fort Lamotte qu'apparaissent les proportions d'acide azotique les plus élevées, et elles y atteignent des valeurs qui dépassent énormément toutes les doses trouvées dans les pluies de l'observatoire et de la Saulsaie.

J'ai repris plus tard l'examen analytique des eaux pluviales reçues au fort Lamotte, afin d'avoir entre ces eaux et celles de l'observatoire des éléments de comparaison qui se rapportassent à la saison d'hiver. Les pluies de décembre aux deux stations ont fourni les résultats consignés dans le tableau ci-dessous.

ÉPOQUES.	UDOMÈTRE DE L'OBSERVATOIRE.		UDOMÈTRE DU FORT LAMOTTE.			
	Milligr. d'ammoniaque.		Milligr. d'ammoniaque		Milligr. d'ac. azotique	
	pour 1 litre	pour 1 déc. carré.	pour 1 litre	pour 1 déc. carré.	pour 1 litre	pour 1 déc. carré.
1853.						
Déc. 13 et 14	14	2,2	1,6	0,17	5,0	0,5
15.	16	0,2	2,0	0,10	0,4	0,02
16 à 18.	13	0,2	4,6	0,21	1,0	0,05
19 à 21.	30	0,7	3,0	0,09	1,0	0,03
29 à 31.	14	0,4	3,3	0,03	1,2	0,01
Mois entier.	15	3,7	2,5	0,60	2,5	0,6

On ne voit aucune indication d'acide azotique figurer dans le tableau relativement à l'udomètre de l'observatoire. C'est qu'en effet dans la réunion des eaux qui me furent successivement transmises aussitôt après y avoir été reçues dans le cours du mois, et dont le total dépassa 200 centimètres cubes, je n'ai aperçu aucune trace sensible d'azotate.

Les eaux du fort Lamotte, au contraire, ont offert en moyenne à peu près autant de cet acide que d'ammoniaque. Il faut remarquer toutefois qu'en supprimant le premier des nombres qui concourent à former la moyenne, on trouve constamment la dose d'acide azotique bien inférieure à celle de l'ammoniaque.

La comparaison des eaux recueillies dans l'udomètre du château du fort Lamotte à six mois d'intervalle fait ressortir les deux points suivants :

1°. Si l'addition des quantités absolues d'ammoniaque fournit deux totaux peu différents pour les deux mois comparés, les proportions relatives à un même volume d'eau sont fort dissemblables. La différence est dans le même sens ici qu'à l'observatoire, mais elle n'est pas aussi considérable : les eaux du mois d'hiver, qui ont été bien moins abondantes, se montrent environ deux fois et demie plus ammoniacales que celles du mois d'été.

2°. L'acide azotique, pendant le mois d'hiver, s'est réduit à des proportions bien inférieures à celles qui s'étaient présentées en été. A peine aurais-je pu en constater sûrement la présence, dans les pluies de la seconde moitié du mois, même en les réunissant, si les eaux eussent été récoltées dans un udomètre pareil à celui de l'observatoire ; car leur ensemble n'eût fourni qu'un dixième de milligramme d'acide azotique.

Si donc c'est une cause locale, purement accidentelle, qui a amené la majeure partie des azotates signalés dans les pluies estivales de cette station, son influence s'est ou

annulée ou singulièrement affaiblie pendant le cours du mois de décembre.

V. — *Considérations générales et comparatives sur la composition des pluies.*

Je commencerai par passer rapidement en revue les faits qui me paraissent les plus saillants parmi ceux qui résultent des observations que j'ai exposées ci-dessus.

Ammoniaque pluviale. — Les eaux pluviales recueillies dans le cours d'une année à l'observatoire de Lyon ont offert une dose totale d'ammoniaque égale à 44 milligrammes par décimètre carré (en réunissant et confondant ici, ainsi que nous le faisons dans tout ce qui suit, et l'ammoniaque préexistante et celle qui s'est trouvée prête à se former sous l'action de l'eau de chaux). La dose moyenne correspond à la proportion de 6 milligrammes d'ammoniaque par litre d'eau, ou, en d'autres termes, à 6 millièmes.

La richesse ammoniacale, rapportée au même volume d'eau, dans les pluies de l'observatoire, a suivi tant en 1852 qu'en 1853 le même genre de variations selon les saisons : le maximum a été atteint en hiver et le minimum en été.

Généralement les petites pluies se chargèrent proportionnellement de plus d'ammoniaque que les pluies abondantes.

Cet accroissement (lequel fut plus tard constaté aussi à la campagne, en Alsace, par M. Boussingault) se fit remarquer avec une énorme intensité dans les pluies, rosées ou givres indéterminables à l'udomètre. Ainsi, entre le 16 décembre 1851 et le 1^{er} mai 1853, ces eaux non mesurables, à elles seules, précipitèrent de l'atmosphère à très-peu près autant d'ammoniaque que celles qui furent recueillies dans l'udomètre placé à côté et qui formèrent un total correspondant à 66 millimètres de hauteur. La dose moyenne d'alcali aérien a amené quotidiennement sur une surface

de 1 décimètre carré par les eaux inappréciables à l'udomètre, fut de 0^{milligr},08, soit 8 décagrammes par hectare.

Des analyses directes de givres récoltées à la même station faites plus récemment y ont fait reconnaître jusqu'à 60 et 70 millièmes d'ammoniaque.

Diverses analyses de pluies ou de neiges appartenant à une même période ont concordé en général avec les observations analogues faites à Giessen; elles ont ordinairement accusé au commencement d'une période pluvieuse et neigeuse une plus forte proportion d'ammoniaque qu'ultérieurement. (Il en a été de même dans la nombreuse série d'expériences effectuées au Liebfrauenberg par M. Boussingault.)

Quelquefois cependant la situation habituelle que nous signalons se trouva intervertie. Ces cas exceptionnels s'observèrent lorsque la finesse et la grande multiplicité des gouttes de pluie pendant la seconde partie de la période pluvieuse vinrent faciliter la rencontre et l'entraînement des matières ammoniacales.

Parmi les divers lieux dont j'ai eu l'occasion d'examiner les eaux pluviales, nul autre que l'observatoire de Lyon ne m'a présenté autant d'ammoniaque dans les pluies: ce qui s'explique par sa position toute centrale au sein d'une ville où la population est nombreuse et serrée. Les pluies reçues au fort Lamotte, situé à l'une des extrémités de la cité lyonnaise, ont différé beaucoup de celles qui ont été recueillies au centre de la ville. En été (mois de juillet), elles ont offert 4 à 5 fois moins d'ammoniaque, et en hiver (mois de décembre) 6 à 7 fois moins.

Aux environs de Lyon, la proportion d'ammoniaque pluviale s'est trouvée généralement bien moindre que dans l'intérieur de la ville. Ainsi, la dose moyenne observée à Oullins pendant les quatre premiers mois de 1853 fut 8 fois moins considérable qu'à l'observatoire. En une autre localité plus voisine de la ville encore, à Caluire, la richesse ammoniacale des pluies s'est montrée en corrélation extrême-

mement manifeste avec la direction des vents qui régnaient lors de leur chute. Cette richesse s'élevait sous l'empire des vents qui avaient passé sur Lyon et s'amoindrissait dans le cas contraire.

Un examen suivi mois par mois des récoltes udométriques faites à l'École d'Agriculture de la Saulsaie (Ain), y a indiqué en général moins d'ammoniaque qu'à l'observatoire de Lyon, et a fait de plus reconnaître des particularités exceptionnelles. Les variations mensuelles de l'alcali ont été loin de suivre dans deux stations des marches analogues, et quelquefois les pluies de la Saulsaie ont surpassé en ammoniaque celles de l'observatoire. Cette prééminence insolite s'est manifestée à peu près à la même saison pendant les deux années 1852 et 1853 : elle eut lieu en septembre et aux environs de ce mois ; sous le rapport de l'époque, elle s'est trouvée ainsi coïncider avec le plus fort développement des fièvres intermittentes dans la Bresse marécageuse qu'avoisine de très-près la Saulsaie.

Acide azotique. — Les eaux pluviales reçues à l'observatoire de Lyon ont présenté beaucoup moins de cet acide que d'ammoniaque. La dose totale de l'acide en question, en 1853, fut environ 6 fois moindre que celle de l'alcali ; elle se réduisit à la proportion d'environ 1 millionième du poids de l'eau ou 7 milligrammes par décimètre carré.

Dans ces mêmes eaux, les variations des azotates aux diverses saisons eurent lieu en sens diamétralement inverse de celles des matières ammoniacales. Les quantités les plus fortes se firent remarquer à l'époque des chaleurs ; elles s'affaiblirent pendant l'hiver au point de devenir souvent inappréciables.

En général, les autres eaux pluviales que j'eus à examiner parurent l'emporter sur les précédentes sous le rapport de la proportion des azotates, comme elles leur étaient inférieures en richesse ammoniacale. Au fort Lamotte, la proportion d'acide azotique des pluies, appréciée d'après la réu-

nion des résultats trouvés durant deux mois à des saisons extrêmes, serait environ 8 fois plus considérable qu'à l'observatoire : la dose moyenne par litre fut approximativement de 5 milligrammes en juillet 1853, et elle se réduisit en décembre à 2 milligrammes et demi.

Matières organiques des pluies. — Ces matières n'ont pas été de ma part l'objet d'investigations suivies ; mais leur présence s'est habituellement révélée, après concentration des eaux, par des colorations jaune-fauve, qui ont été souvent fort intenses dans les résidus d'évaporation des récoltes udométriques de l'observatoire. Ces substances organiques jaunâtres se sont manifestées d'une manière beaucoup moins saillante dans les eaux recueillies à la campagne.

Je rappellerai d'ailleurs que les résidus laissés par les eaux pluviales, évaporées après addition de chaux, ne retiennent pas exactement la totalité des matières organiques primitives. D'abord, pendant l'ébullition du liquide alcalinisé, il peut se former à leurs dépens une certaine quantité d'ammoniaque, et j'ai mentionné des circonstances qui m'ont donné l'occasion de remarquer ce genre de transformation. Ensuite la simple évaporation sans alcali suffit peut-être déjà pour décomposer ou pour volatiliser une partie d'entre elles, résultat qui serait analogue à celui qu'on peut observer avec certaines eaux d'étang, où le dégagement de matières organiques, dans le courant de vapeur aqueuse, se laisse constater par une légère odeur, qui se retrouve dans le liquide distillé. Quelques neiges et pluies d'hiver m'ont donné de même des indices de matières volatiles, se décelant semblablement par leur odeur, qui était de nature empyreumatique. Quoi qu'il en soit, les matières organiques volatilisables avec l'eau que les pluies peuvent renfermer doivent, selon toute apparence, y exister en proportions bien plus exigües que les matières fixes.

Il m'a paru utile d'entreprendre quelques recherches propres à donner un aperçu sommaire sur la quantité d'azote

qui reste engagé dans des combinaisons organiques après l'essai ammonimétrique d'une pluie, exécuté comme le furent habituellement ceux dont j'ai rapporté les résultats. En conséquence, depuis la clôture des expériences exposées dans le cours de ce Mémoire, j'en ai effectué quelques autres sur des récoltes udométriques de 1854, en mettant en œuvre, après la distillation avec la chaux, le procédé de MM. Will et Waretrapp avec la modification que j'y ai introduite pour l'évaluation de l'ammoniaque.

La portion d'azote qui se retrouva sous forme de composés organiques fut toujours fort inférieure à celle qui s'était dégagée d'abord à l'état de gaz alcalin. Toutefois, elle a été très-notable; elle a varié entre le $\frac{1}{4}$ et le $\frac{1}{2}$ de la portion correspondant au résultat de l'opération ammonimétrique.

Proportions comparées des composés azotés dans les pluies de lieux divers qui ont été soumises à l'analyse chimique. — Pour mettre en parallèle les principaux résultats des divers observateurs qui se sont livrés à des recherches analytiques suivies sur les eaux pluviales, nous réunissons dans le tableau ci-dessous, les proportions moyennes et annuelles d'ammoniaque ou d'acide azotique qui se déduisent, soit avec précision, soit approximativement, tant des expériences rapportées dans nos chapitres II et IV, que des autres études analogues venues suffisamment à notre connaissance. Une note annexée au tableau fournira le complément d'explications nécessaires pour achever d'éclaircir la situation des données qui ont servi à le dresser.

LIEUX ET ANNÉES DES OBSERVATIONS (*).	EAU TOMBÉE. Hauteur en décimètres ; ou litres par décimètre carré.	AMMONIAQUE.		ACIDE AZOTIQUE.	
		Milligramm. par litre, ou million. du poids de l'eau.	Milligramm. par décim. carré ou kilogr. par hectare.	Milligrammes par litre, ou million. du poids de l'eau.	Milligrammes par décim. carré, ou kilogr. par hectare.
Observat. de Paris, 1851 (1).	"	3,4	15,3	13,6	61,7
Id. 1851-1852. (2).	5,1	2,7	13,8	9,1	46,3
Observat. de Lyon, 1852 (3).	8,3	4,4	36,8	"	"
Id. 1853..... (3).	6,5	6,8	44,4	1,0	7 approxim.
Fort Lamotte, 1853... (4).	7,2	1,1	7,7	3,2	23
La Saulsaie, 1852..... (5).	11,5	3,0	34,5	"	"
Id. 1852..... (5).	7,3	3,1	21,1	"	"
Dullins, 1853..... (6).	"	0,9	"	"	"
Liebfrauenberg, 1853. (7).	"	0,5	"	"	"

(*) *Explications et remarques au sujet du tableau.*

(1) La première ligne offre des nombres extraits du Mémoire où M. Barral rapporte ses expériences sur les pluies recueillies à l'Observatoire de Paris, du commencement de juillet 1851 à la fin de décembre. Les quantités trouvées dans l'ensemble des eaux récoltées pendant ce semestre à l'udomètre supérieur de l'établissement ont été doublées, pour représenter approximativement celles qu'on eût dû trouver dans le cours entier de l'année.

La comparaison des doses absolues ou relatives d'ammoniaque reçue avec la pluie en chacun des six mois indiqués y montre des variations fort grandes et sans connexion saillante avec les saisons. Juillet versa dans l'udomètre à la fois le plus d'eau et le plus de matières ammoniacales. Les pluies d'août et de décembre furent les moins abondantes, en même temps que les plus chargées d'ammoniaque proportionnellement à leur poids. La dose absolue de l'alcali atteignit son minimum mensuel en septembre.

Les plus fortes quantités d'acide azotique s'observèrent en août et en décembre : que l'on considère soit les récoltes udométriques totales, soit des volumes d'eau égaux, les pluies des quatre autres mois présentent sous ce rapport des résultats inférieurs.

(2) La seconde ligne du tableau, qui concerne la même station que la première, résume l'ensemble des résultats analytiques fournis par les pluies d'une année entière comptée à partir du 1^{er} juillet 1851. Les analyses ont porté sur les récoltes des deux udomètres placés l'un dans la cour, l'autre sur la terrasse de l'Observatoire de Paris. Les nombres donnés sont tirés de la communication faite en septembre 1852 à l'Institut par M. Barral, et insérée dans les *Comptes rendus*, tome XXXV, page 427.

Les détails qui les accompagnent font voir que, pendant le 1^{er} semestre

Je regrette de n'avoir pu faire figurer dans le tableau qui précède le résumé des dosages d'ammoniaque, obtenus au

de 1852, les proportions mensuelles d'ammoniaque, absolues ou relatives, les plus élevées ont été atteintes en février. Les mois durant lesquels les udomètres ont reçu l'acide azotique en plus grande abondance sont ceux de février, de janvier et de mars. A l'observatoire de Lyon, la situation sous ce rapport a été bien différente. Mais, du reste, les résultats concernant la Saulsaie ne concordent déjà plus avec ceux de Lyon, malgré la proximité des deux stations.

(3) Les pluies tombées à l'observatoire de Lyon depuis le 15 juin jusqu'au 1^{er} août n'ayant point été soumises à l'analyse, on a supposé à leur ensemble une richesse en ammoniaque égale à la moyenne des richesses observées pour les trois autres quinzaines d'été.

On pourra voir à la page 446 les détails relatifs à chaque saison de l'année 1853.

(4) Les nombres inscrits au tableau pour la station du fort Lamotte reposent sur une base hypothétique que nous allons exposer. Ils sont déduits d'observations dont la durée correspond seulement à environ la septième partie de l'année, mais y compris deux époques extrêmes, une période d'hiver et une période d'été. Les données des deux périodes se résument comme il suit :

MOIS DES OBSERVATIONS.	EAU TOMBÉE. Hauteur en décimètres, ou litres par décimètre carré.	AMMONIAQUE.		ACIDE AZOTIQUE.	
		Milligramm. par litre, ou million. du poids de l'eau.	Milligramme par décim. carré ou kilogr. par hectare.	Milligrammes par litre, ou million. du poids de l'eau.	Milligrammes par décim. carré, ou kilogr. par hectare.
Juillet.....	547	0,9	0,5	4,9	2,7
Décembre...	238	2,5	0,6	2,5	0,6
Ensemble...	785	"	1,1	"	3,3

Les quantités 1,1 d'ammoniaque et 3,3 d'acide azotique ont été multipliées par 7, et les produits obtenus ont été attribués à l'année entière.

En effectuant un calcul du même genre à l'égard des données correspondantes qui concernent l'observatoire, on serait conduit à assigner à la quantité d'ammoniaque pluviale de l'année à très-peu près exactement la valeur réellement observée.

(5) Une hypothèse a servi aussi à établir les doses d'ammoniaque pluviale

laboratoire de M. Liebig, sur les eaux pluviales de Giessen ; les résultats numériques qui les concernent ne me sont pas connus.

Sel contenu dans les pluies. — Les combinaisons minérales non azotées qui tombent avec la pluie n'offrent pas le degré d'intérêt que des considérations agricoles de premier ordre font attacher aux composés azotés. Leur recherche offre du reste, sous certains points de vue, plus de difficulté. L'opérateur qui veut s'y livrer, surtout quand le cours de ses expériences commande des distillations, est exposé à rencontrer une entrave peu aisée à surmonter dans bien des laboratoires : c'est celle qui découle de l'attaque inévitable du verre, lequel abandonne à l'eau qu'on analyse une partie de ses principes constituants. Quoique négligée avec raison dans une foule d'opérations analytiques, l'altérabilité du verre est capable d'occasionner des chances d'erreur énormes pour certains dosages portant sur des quantités très-exiguës. Ainsi, M. Barral, après de laborieuses opérations pour l'analyse à peu près complète des pluies reçues à l'Observatoire de Paris pendant la seconde moitié de 1851, s'est vu, pour cette cause, amené à considérer

indiquées pour la Saulsaie en 1852. On les a obtenues en étendant à l'année entière la proportion moyenne trouvée pour les sept derniers mois.

Les causes qui ont entravé le dosage de l'acide azotique des pluies de la Saulsaie ont été signalées ; elles résultent d'incidents provenant de la connexion trop intime qui existait entre les opérations udométriques et celles du laboratoire de chimie. J'espère que l'évaluation de l'ammoniaque n'en a point été sensiblement troublée. Au surplus, des études analogues aux miennes, que M. Pouriau se propose d'entreprendre, achèveront d'éclaircir les considérations qui s'y rattachent.

(6) La proportion d'ammoniaque dont il est question pour les pluies d'Oullins, n'est déduite que d'observations concernant les quatre premiers mois de l'année.

(7) Le nombre indiqué pour le Liebfrauenberg découle de l'ensemble des analyses exécutées par M. Boussingault sur quatre-vingt-sept pluies, rosées ou brouillards, durant l'époque comprise entre le 26 mai et le 14 novembre 1853. Le Liebfrauenberg est situé près de Wœrth, dans le département du Bas-Rhin, sur le bord de la chaîne des Vosges.

comme nulle la partie de son travail relative aux principes alcalins et terreux. En conséquence, quand il reprit ses études analytiques pour les pluies de l'année suivante, il se borna à l'évaluation du chlore et des matières azotées (voyez *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, tome XXXV, page 428).

Quelques autres chimistes ont porté aussi leur attention sur le chlorure de sodium contenu dans la pluie. Plusieurs en signalèrent d'assez fortes proportions dans des eaux pluviales tombées à peu de distance de la mer. Dalton en trouva jusqu'à 133 millièmes à Manchester; M. Is. Pierre, 5 à 6 millièmes à Caen; M. Marchand, 11 à 17 millièmes à Fécamp; M. Martin, 7 millièmes à Marseille.

Quant à M. Barral, ses analyses mensuelles des pluies de Paris, de juillet 1851 à juillet 1852, en ont accusé le plus souvent de 2 à 5 millièmes, et la quantité totale observée dans les douze mois correspond à 20 kilogrammes par hectare (ou 20 milligrammes par décimètre carré).

De mon côté, j'ai fait également un certain nombre d'essais sur le chlore apporté à Lyon par l'eau de pluie, mais non d'une manière régulière et suivie. Diverses récoltes udométriques appartenant à des périodes très-sèches m'ont présenté plusieurs millièmes de sel marin; mais fréquemment la dose de sel descendit au-dessous d'un millième: je l'ai même trouvée fort inférieure à ce terme dans les pluies les plus abondantes. Les eaux pluviales de la Saulsaie m'ont paru encore moins salées que celles de Lyon.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDES SUR L'AIR.

I. — *Recherches sur l'ammoniaque atmosphérique à Lyon et dans les environs, en différentes saisons.*

L'extrême exigüité des proportions habituelles de l'ammoniaque disséminée au sein de l'atmosphère rend difficiles

à suivre par l'analyse chimique les variations qu'y déterminent les différences de temps et de lieux. J'ai cherché à tourner cette difficulté en m'attachant à l'examen comparatif de résultats simultanés. Ainsi, tantôt j'ai établi un parallèle entre les doses d'ammoniaque cédées par l'atmosphère dans deux stations différentes; tantôt j'ai procédé par la comparaison des quantités d'ammoniaque et d'acide carbonique enlevées au même air dans des conditions identiques autant que possible.

Premier mode d'expérimentation. — Je commencerai par l'exposé des expériences faites dans le premier de ces deux systèmes; elles concernent Lyon et Caluire. Les points auxquels elles se rapportent sont, d'une part, la pièce de l'observatoire mentionnée au commencement du III^e chapitre de ce Mémoire (page 447), et d'autre part, le balcon d'un pavillon isolé, situé dans la propriété où furent recueillies les eaux pluviales dont il est question à la page 450.

D'après les effets de vaporisation et ceux d'absorption d'acide carbonique de l'air, observés dans les deux expositions, j'ai pu me croire le droit de considérer les deux stations comme se prêtant à un renouvellement d'air très-peu différent, du moins au fond des vases employés pour l'essai.

Cette conclusion fut confirmée par la comparaison des quantités d'acide carbonique qu'absorbèrent, en des vases pareils, des dissolutions de potasse, abandonnées à l'air dans les deux lieux. Nous nous abstenons de présenter dans cet extrait le tableau des nombres obtenus. Ils tendent à confirmer que les deux stations étaient dans des conditions de ventilation favorables à l'établissement du parallèle projeté.

Nous avons dit que le liquide mis en usage pour absorber l'ammoniaque de l'air était de l'acide sulfurique étendu. J'ai constaté par quelques essais qu'il importait peu de le prendre plus ou moins dilué, pourvu qu'on s'éloignât des

limites extrêmes. Concentré, il s'est chargé d'une quantité d'ammoniaque plus grande que quand il était affaibli. Ce fut, je pense, uniquement ou principalement à cause des matières organiques sur lesquelles l'état de concentration lui permit d'agir. En général, je l'employai fortement étendu.

Les liquides exposés à l'air, à Lyon et à Caluire, étaient renouvelés vers la fin de chaque mois ou au commencement du mois suivant, et presque simultanément dans les deux stations. La quantité d'ammoniaque qui s'était ajoutée à l'acide pendant son abandon à l'air étant ensuite évaluée, il ne restait plus qu'à diviser la dose trouvée par le nombre de jours qu'avait duré l'expérience, et le quotient exprimait la valeur moyenne de l'ammoniaque absorbée quotidiennement. C'est ainsi qu'a été formé le tableau ci-dessous.

Ammoniaque absorbée par jour, en moyenne, exprimée en milligrammes.

PENDANT LES MOIS DE	A L'OBSERV. DE LYON.		A CALUIRE.		RAPPORTS.	
	Soucoupe	Verre.	Soucoupe	Verre.	Soucoupe	Verre.
Décembre 1851...	0,080	"	"	"	"	"
Janvier 1852...	0,124	"	0,014	0,008	8,9	"
Février.....	0,104	"	0,013	"	8,0	"
Mars.....	0,108	0,048	0,020	0,010	5,4	4,8
Avril.....	0,138	0,068	0,038	0,018	3,6	3,8
.....
Septembre.....	"	"	0,040	0,018	"	"
Octobre.....	0,096	0,052	0,024	0,020	4,0	2,5
Novembre.....	0,132	0,058	0,020	0,012	5,2	4,9
Décembre.....	"	0,046	0,032	0,014	"	3,3
.....
Janvier 1853....	0,072	0,050	0,022	0,010	3,3	5,0
Février.....	0,063	0,054	0,014	0,008	4,9	6,7
Mars.....	0,072	0,052	0,012	0,006	6,0	8,7
Avril.....	0,088	0,054	0,024	0,012	3,7	4,5
Mai.....	0,070	0,040	0,028	0,016	2,5	2,5
Juin.....	0,096	0,048	0,036	0,018	2,7	2,7
Juillet.....	0,089	0,047	"	0,016	"	2,9
1 ^{re} partie d'août.	"	0,051	0,037	0,019	"	2,8
.....
Octobre.....	0,139	0,059	"	"	"	"
Novembre.....	0,095	0,044	0,022	0,010	4,4	4,4
Décembre.....	"	0,031	0,013	0,006	"	5,2

Dans les expériences dont il est question ici, les parcelles flottant au sein de l'air n'en ont point été séparées; elles ont été considérées comme faisant en quelque sorte partie des portions de l'atmosphère sur lesquelles portèrent les observations. Nous omettons d'ailleurs ici quelques expériences tentées en vue d'apprécier l'influence de ces corpuscules, dont les plus ténus se maintiennent avec une extrême persistance, et dont les plus visibles n'étaient guère de nature, en général, à apporter de l'azote sous forme de combinaison ammoniacale ou de composé prêt à s'y métamorphoser.

Dans le tableau qui vient d'être présenté, on voit les nombres corrélatifs de la station de l'observatoire de Lyon et de la station de Caluire différer les uns des autres toujours dans le même sens. De plus, la dissemblance est considérable : on peut commodément en apprécier l'étendue par l'inspection des deux dernières colonnes, qui présentent les rapports des quantités d'ammoniaque absorbées, simultanément et dans des vases semblables, d'une part à Lyon et de l'autre à Caluire. Cette dissemblance ne peut tirer sa source que d'une disparité correspondante dans l'air lyonnais comparé à celui de la campagne; évidemment le premier contient sous une forme quelconque bien plus d'ammoniaque que le second. La station rurale, cependant, si elle n'avait devant elle qu'une assez grande étendue de boccages sans fumures, se trouvait du moins placée à l'extrémité d'un jardin fortement fumé.

Je vais actuellement chercher à déduire des données expérimentales offertes ci-dessus, quelques conséquences sur les variations que la diversité des saisons amène dans l'ammoniaque atmosphérique.

En discutant ces données, on est conduit à admettre qu'en général les inégalités anémométriques dans le cours de chaque mois n'ont point occasionné de très-fortes perturbations dans les rapports des quantités d'ammoniaque fixées par les liqueurs acides. Elles ont dû principalement

en produire peu dans les résultats obtenus avec les verres. Dès lors nous pouvons établir un parallèle entre les nombres qu'a fournis chaque station considérée isolément, pour en déduire des conséquences probables sur l'ammoniaque de l'atmosphère pendant les diverses saisons.

Compare-t-on entre eux les résultats relatifs à l'observatoire de Lyon, les variations selon les mois s'y montrent peu considérables et sans régularité. Passe-t-on en revue, d'autre part, les données mensuelles qui concernent Caluire, on y voit apparaître un décroissement très-marqué dans la quantité d'ammoniaque, quand on va des mois d'été aux mois d'hiver. On remarque, il est vrai, quelques anomalies, surtout dans les résultats qui se rapportent aux soucoupes. Mais dans le cours de pareilles expérimentations les incidents perturbateurs sont trop facilement réalisables pour qu'il y ait lieu de s'attacher aux particularités anormales. C'est l'ensemble des faits qu'il faut surtout envisager.

Dans le tableau ci-dessus nous voyons l'ammoniaque absorbée chaque jour à Caluire par l'acide du verre, représentée en moyenne par les nombres suivants :

En janvier 1852....	^{millig} 0,008	En septembre 1852...	^{millig} 0,018
Février.....	»	Mai 1853....	0,016
Mars.....	0,010	Juin.....	0,018
Novembre.....	0,012	Juillet.....	0,016
Décembre.....	0,014	Août.....	<u>0,019</u>
Janvier 1853....	0,010	Moyenne.....	0,017
Février.....	0,008		
Mars.....	0,006		
Novembre.....	0,010		
Décembre.....	<u>0,006</u>		
Moyenne.....	0,009		

Ainsi, tandis que l'atmosphère céda en moyenne par jour $0^{\text{milligr}},017$ d'ammoniaque pendant les 5 mois les plus chauds de l'année, elle n'en abandonna que $0,009$ pendant

les 5 mois les plus froids. La cause de cette différence est sans doute la puissance qu'a la chaleur de favoriser les fermentations et d'activer les vaporisations, d'où dut résulter entre autres effets une plus forte production de vapeur de carbonate ammoniacal. A l'observatoire de Lyon l'atténuation de l'influence thermométrique en hiver s'est trouvée apparemment contre-balancée d'une manière plus ou moins parfaite par l'accroissement des fumées.

Deuxième mode d'expérimentation. — On a constamment observé dans nos contrées que, si les proportions de l'acide carbonique disséminé au sein de l'air libre comportent des variations très-notables, elles sont du moins comprises entre des limites qui ne dépassent presque jamais le rapport du simple au double; de telle façon qu'on peut considérer la fraction 0,0004, si l'on parle de volumes, et la fraction 0,0006, s'il est question de poids, comme représentant en tout temps la dose du gaz carbonique dans l'air, à $\frac{1}{4}$ près de sa valeur. J'ai souvent déterminé la proportion d'acide carbonique répandue au sein de l'air qui circule dans notre ville, et je l'ai toujours trouvée oscillant autour de cette dose entre les limites ordinaires. Cela étant, que l'on suppose connu le rapport existant à un moment donné entre les quantités pondérales de l'ammoniaque et de l'acide carbonique contenus ensemble dans l'atmosphère : il suffira de multiplier par ce rapport le nombre 0,0006, et le produit exprimera, au degré ci-dessus mentionné d'approximation, la quantité d'ammoniaque elle-même. Telle est la pensée dont j'ai cherché à faire l'application.

J'ai exposé pendant un certain temps, dans des conditions aussi semblables que possible, des vases contenant, les uns un acide pour fixer l'ammoniaque, les autres de la potasse pour retenir l'acide carbonique; puis m'étant, par l'analyse, rendu compte des effets produits de part et d'autre, j'en ai déduit les termes du rapport que je désirais obtenir.

Le tableau qui suit résume les principales données obtenues dans mon second système d'observations.

LYON. — Station mentionnée de l'observatoire.

ÉPOQUES.	QUANTITÉS ABSORBÉES PAR JOUR, EN MOYENNE.		RAPPORT des quantités d'ammo- niaque et d'ac. carbonique.
	Ammoniaque.	Ac. carbonique	
1882.			
13 mars au 22.....	mHlg 0,044	millg 165	0,000 27
29 mars au 9 avril.....	0,046	162	0,000 29
9 avril au 19.....	0,060	135	0,000 44
2 octobre au 12.....	0,034	137	0,000 25
6 octobre au 21.....	0,054	171	0,000 30
1 ^{er} novembre au 13.....	0,054	130	0,000 39
17 nov. au 2 décembre...	0,062	153	0,000 40
16 déc. au 8 janvier.....	0,058	137	0,000 42
1883.			
8 janvier au 7 février...	0,050	170	0,000 30
26 mars au 14 avril.....	0,056	191	0,000 29
21 mai au 13 juin.....	0,041	134	0,000 30
13 juin au 1 ^{er} juillet.....	0,046	118	0,000 39
1 ^{er} juillet au 18.....	0,043	149	0,000 29
18 juillet au 10 août.....	0,051	145	0,000 36
19 octobre au 29.....	0,060	177	0,000 33

Les nombres de la dernière colonne oscillent ordinairement entre 0,0003 et 0,0004. Ceux-ci, multipliés par 0,0006 pour en déduire, d'après le raisonnement ci-dessus exposé, la proportion approximative de l'ammoniaque dans l'air, donnent 0,000 000 18 et 0,000 000 24, soit environ $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{4}$ de millionième (en poids).

LYON. — Fenêtres situées à $7\frac{1}{2}$ mètres au-dessus du sol, sur le quai de la rive droite du Rhône (quai de Retz, 22).

ÉPOQUES.	QUANTITÉS ABSORBÉES PAR JOUR.		RAPPORT.
	Ammoniaque.	Ac. carbonique	
1852.	millig	millig	
3 octobre au 10.....	0,052	146	0,000 35
10 octobre au 24.....	0,044	193	0,000 22
15 novembre au 30.....	0,052	275	0,000 19
1853.			
27 février au 7 mars.....	0,070	135	0,000 53
13 juin au 2 juillet.....	0,062	144	0,000 43
19 juillet au 25.....	0,100	110	0,000 90
29 septembre au 30 octob.	0,150	179	0,000 89
19 octobre au 29.....	0,078	147	0,000 53

On voit que les rapports obtenus, bien plus variables que ceux qui concernent l'observatoire, sont presque toujours plus élevés. Ils arrivent deux fois au nombre 0,0009 qui conduit à estimer la proportion approximative d'ammoniaque comme supérieure à un demi-millionième.

TARARE. — *Un jardin situé vers une extrémité de la ville.* (Les liquides analysés ont été exposés à l'air par M. Eug. Denave; la potasse fut comme d'habitude pour toutes les longues périodes placée par portions successives dans le verre qui lui était destiné.)

ÉPOQUE.	QUANTITÉ PAR JOUR EN MOYENNE.		RAPPORT.
	Ammoniaque.	Ac. carbonique.	
1 ^{er} au 31 mars 1852.....	millig 0,012	millig 120	0,000 10

Ce dernier rapport accuserait donc dans l'air auquel il se rapporte 0,000 000 06 d'ammoniaque ou $\frac{1}{16}$ seulement de millionième. Il s'agit d'ailleurs d'un mois d'hiver.

CALUIRE. — *Balcon ci-dessus spécifié.*

ÉPOQUES.	QUANTITÉS ABSORBÉES PAR JOUR.		RAPPORT.
	Ammoniaque.	Ac. carbonique.	
1852.			
14 mars au 28.....	millig 0,010	millig 148	0,000 07
29 mars au 9 avril.....	0,020	129	0,000 15
9 avril au 19.....	0,020	184	0,000 11
1 ^{er} novembre au 11.....	0,010	129	0,000 07
11 novembre au 2 décembre	0,007	165	0,000 04
16 décembre au 7 janvier..	0,011	118	0,000 09
1853.			
7 janvier au 6 février....	0,010	146	0,000 07
6 février au 26 mars.....	0,008	118	0,000 07
26 mars au 14 avril.....	0,016	123	0,000 13
12 juin au 30.....	0,018	140	0,000 15
17 juillet au 31.....	0,020	161	0,000 12

En groupant d'un côté les résultats relatifs aux cinq mois les plus froids et de l'autre ceux qui ont été observés dans les mois les plus chauds, on a :

Mois.	Rapports.	Mois.	Rapports.
En mars 1852.....	0,000 07	En juin 1853.	0,000 15
Novembre.....	0,000 07	Juillet....	0,000 12
Décembre.....	0,000 04	Moyenne.	0,000 135
Déc. 1852, janv. 1853.	0,000 09		
Janvier, février.....	0,000 07		
Février, mars.....	0,008 07		
Moyenne.....	0,000 07		

Ces deux moyennes correspondent aux proportions suivantes d'ammoniaque dans l'air : pour les mois froids, environ 40 billionièmes, et pour les mois d'été, 80 billionièmes.

En résumé, on voit que les résultats obtenus dans le second système d'observations concordent pleinement avec les considérations antérieures. Ils établissent, comme les précé-

dents, que l'air (pris, je le répète, avec ses poussières) contient de l'ammoniaque (ou du moins ses éléments groupés sous une forme toute prête à en produire) en quantité bien plus marquée dans l'intérieur de Lyon que dans les environs; ils nous montrent l'ammoniaque atmosphérique ayant varié du simple au double à la campagne lorsqu'à la saison d'hiver eut succédé celle de l'été; mais ils n'indiquent point, dans la quantité d'ammoniaque dosée à l'observatoire, d'oscillations intenses en corrélation avec les saisons. Enfin, s'il était permis de baser des déductions générales sur les données qui se sont offertes à mes fenêtres comparativement à ce qui eut lieu à l'observatoire, l'alcali aérien varierait moins aux hautes stations qu'aux positions plus basses, et atteindrait plus aisément dans ces dernières des proportions moins exigües. On comprend du reste que les émanations ammoniacales ou les poussières azotées provenant du sol avaient plus de facilité à monter au niveau de mes fenêtres qu'à parvenir aux sommités de l'observatoire. D'un autre côté, la station de l'observatoire était beaucoup mieux placée que mes fenêtres pour recevoir les composés azotés rejetés par les cheminées.

Voici en définitive, pour les cas principaux, les proportions d'ammoniaque déduites de mes expériences d'après les bases mentionnées.

	Rapports pondéraux.	Millig. d'ammoniaque par kilogr. d'air.
Lyon, observatoire, à 32 ^m au-dessus du sol, minimum (1).	0,000 000 15	0,15
Idem, maximum	0,000 000 26	0,26
Lyon, quai de Retz, à 7 ^m $\frac{1}{2}$ au-dessus du sol, minim. (1).	0,000 000 13	0,13
Idem, maximum	0,000 000 54	0,54
Tarare, en un jardin situé à l'extrémité de la ville (mars).	0,000 000 06	0,06
Caluire, minimum	0,000 000 02	0,02
Idem, maximum	0,000 000 09	0,09
Idem, moyenne d'hiver	0,000 000 04	0,04
Idem, moyenne d'été	0,000 000 08	0,08

(1) Les minima et les maxima sont déduits de données qui concernent des

Mettons ces résultats en regard de ceux des autres chimistes qui se sont occupés d'essais quantitatifs sur l'ammoniaque de l'atmosphère.

Les nombres suivants expriment le poids de l'alcali contenu dans un million de parties d'air :

Mulhouse, pendant 4 j. pluvieux de mai 1845 (M. Gräger).	0,33
Bords de la mer d'Irlande, à 91 mètres au-dessus du niveau des eaux (M. Kemp).....	3,88
Wiessbaden, sur une hauteur située à une extrémité de la ville, pendant 40 jours d'août et septembre 1848 (M. Frésenius).	
Pendant le jour.....	0,10
Pendant la nuit.....	0,17
Moyenne.....	0,13
Caen, à une extrémité de la ville et à 3 mètres au-dessus du sol pendant l'hiver 1852 (M. Is. Pierre).....	3,5
Caen, station plus isolée encore que la précédente, à 8 mètr. au-dessus du sol, de mai 1852 à avril 1853 (le même).	0,5

L'air de Wiessbaden analysé par M. Frésenius se filtrait auparavant au milieu de coton cardé; celui de Caen avait à traverser des toiles métalliques (1).

On voit que la plupart de mes nombres sont inférieurs,

périodes d'au moins huit à dix jours et quelquefois de plus d'un mois. On comprend qu'ils auraient présenté probablement de plus fortes divergences s'ils avaient été établis d'après des observations n'embrassant chacune qu'un seul jour. Une autre cause doit concourir encore à diminuer un peu l'écart ou la différence de nos maxima à nos minima : c'est que la proportion d'acide carbonique dans l'air, prise dans nos calculs comme base fixe, a pu varier dans le même sens que celle de l'ammoniaque sous les influences qui exaltaient ou amoindrissaient cette dernière.

(1) Aux résultats ci-dessus, je puis ajouter encore les suivants venus récemment à ma connaissance, et concernant l'air observé à Paris ou dans sa banlieue, après filtration à travers, soit du coton cardé, soit des fragments de verre.

Ammoniaque dans 1 000 000 parties d'air.	
Intérieur de Paris, en 1849 et 1850 (M. Ville).	Minimum... 0,018
Id.....	Maximum... 0,032
Crenelle en 1852 (le même).....	Minimum... 0,016
Id.....	Maximum... 0,027

non-seulement à celui de M. Kemp ainsi qu'au premier de M. Is. Pierre, mais encore au second nombre de M. Pierre et à celui de M. Gräger. Ils se rapprochent de ceux qu'a obtenus M. Frésenius, et il résulterait de leur comparaison que l'air à Wiessbaden est moins chargé d'ammoniaque qu'à Lyon, mais l'est plus que dans la campagne de nos environs. Les résultats de M. Is. Pierre et de M. Kemp semblent indiquer que le voisinage de la mer peut enrichir parfois l'air d'ammoniaque avec une intensité particulière.

Je rappellerai du reste que j'aurais obtenu une plus forte proportion d'ammoniaque, si dans mes expériences j'eusse substitué l'acide sulfurique concentré à cet acide très-étendu; ce que j'ai cru devoir attribuer à une plus grande puissance de l'acide concentré pour attaquer les matières organiques azotées contenues dans l'atmosphère, plutôt qu'à une supériorité d'aptitude à fixer l'ammoniaque préexistante. Aux causes nécessaires ou accidentelles que chacun prévoit comme capables de diversifier les résultats du dosage de l'ammoniaque de l'air, pourrait s'en ajouter une autre, provenant de la dissemblance des liqueurs acides employées.

En acceptant les résultats trouvés par M. Gräger, par M. Frésenius et par moi comme bases aptes à donner une idée sommaire de la richesse ammoniacale de l'atmosphère habituelle du continent, on lui assignerait une valeur notablement inférieure à la proportion d'un demi-millionième. Quelque faible que soit cette dose, elle ne l'est pas cependant au point que son admission puisse amoindrir la vraisemblance de l'opinion de M. Liebig sur la possibilité que l'ammoniaque atmosphérique soit capable, à elle seule au besoin, de subvenir parfaitement à l'alimentation, en azote, des végétations spontanées, comme l'acide carbonique, à leur alimentation en carbone. (Proposition à laquelle il semble d'ailleurs nécessaire de ne pas accorder une acception universelle : il conviendrait de n'y pas com-

prendre les végétaux parasites qui ne peuvent vivre que sur d'autres êtres organisés vivants ou morts, notamment ceux qui appartiennent à la classe des champignons.)

Je suppose que l'atmosphère, comme mes expériences pourraient tendre à peu près à le faire croire, offre aux plantes dans la campagne seulement en moyenne 10 000 fois moins d'ammoniaque que l'acide carbonique : cela fera à peu près $\frac{1}{3000}$ d'azote à l'état d'ammoniaque pour 1 partie de carbone à l'état de gaz carbonique. Ce rapport, sans doute, est beaucoup au-dessous de celui qui correspondrait aux besoins de l'assimilation végétale, estimés d'après les résultats de l'analyse chimique. Car la composition de la plupart des plantes offre plus de $\frac{1}{50}$ d'azote pour 1 partie de carbone, ce qui constituerait un rapport 60 fois moins petit que le précédent. Mais en revanche les plantes exposées à la pluie et à la rosée recevront dans ces liquides l'ammoniaque et l'acide carbonique dans un rapport généralement beaucoup au-dessus de $\frac{1}{50}$, et de plus l'aliment azoté sera conservé par le sol pour les racines beaucoup mieux que l'acide carbonique. L'hypothèse d'une compensation résultant de ces effets n'offre donc rien de choquant à l'esprit.

Je terminerai ce chapitre en reproduisant une remarque qui, ressortant déjà de mes recherches au commencement de mars 1852, fut mentionnée dans la Lettre que j'eus l'honneur d'adresser alors à l'Académie des Sciences de Paris (voyez *Comptes rendus*, tome XXXIV, page 357). C'est que mes expériences établissent la profonde justesse de la phrase suivante de M. le comte de Gasparin (*Traité d'Agriculture*, tome I, page 417) : « Il ne faut pas méconnaître cependant que l'atmosphère des villes paraît avoir un effet fertilisant réel sur les terres qui sont soumises à son influence. » Aujourd'hui la démonstration chimique, si je puis m'exprimer ainsi, de la vue émise par le célèbre agronome éclate dans l'ensemble des expériences comparées aux-

quelles je me suis livré depuis le commencement de 1852, tant sur l'air que sur les eaux pluviales de Lyon et des environs. Ajoutons que cette conclusion s'est trouvée confirmée par les observations qu'a faites M. Boussingault sur les pluies de Paris et celles de la campagne, entre les mois d'avril et d'octobre de cette dernière année (1853). (Voyez *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, séance du 9 mai 1853, et *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXIX, page 281.)

En exposant, au sujet de Paris, ses résultats analytiques, parfaitement en harmonie avec ceux que j'avais signalés pour Lyon, M. Boussingault ajoute : « Paris, sous le rapport des émanations, peut être comparé à un amas de fumier d'une étendue considérable. » Pour peindre d'une façon semblable la situation de Lyon par rapport à l'ammoniaque atmosphérique et ses accessoires, il faudrait assimiler notre ville à une réunion de fumier qui fermente et de houille qui se distille; puis il conviendrait d'ajouter que, quand la saison froide vient y calmer l'énergie des fermentations, elle provoque en compensation une distillation plus active.

II. — *Observations sur l'acide carbonique de l'air.*

Les évaluations de l'ammoniaque atmosphérique dont il a été question dans le chapitre précédent ont été basées sur les relations pondérales obtenues entre l'alcali aérien et le gaz acide carbonique; elles sont subordonnées à la connaissance de la dose de ce dernier, et elles la supposent approximativement établie. J'ai adopté à cet effet pour guide le grand travail exécuté par Th. de Saussure d'après la méthode de M. Thenard, à qui l'on doit d'avoir pour la première fois ouvert cet important champ d'études. Les résultats du chimiste genevois ont concordé avec tout ce qui s'est fait ultérieurement sur l'air atmosphérique observé en Europe. En conséquence, ils m'ont paru tout d'abord

suffisants pour baser sur leur moyenne mes calculs d'approximation, et pour assigner aux chances d'erreurs provenant de cette base les limites que j'ai mentionnées. Toutefois en voyant les proportions d'ammoniaque se montrer si différentes à Lyon et à la campagne, j'ai cru utile de me livrer à quelques dosages du gaz carbonique contenu dans l'air de la portion de la ville où l'ammoniaque était recherchée. Les résultats obtenus n'ont rien offert de spécial; ils rentraient complètement dans le cercle habituel : leur énumération serait donc de peu d'intérêt.

Mais il est un point auquel ils m'ont conduit, et qu'il me paraît utile de signaler. C'est la variabilité rapide à laquelle est parfois sujette la proportion d'acide carbonique existant dans l'atmosphère, ainsi que j'ai pu aisément m'en convaincre à l'aide de mon procédé d'essai.

III. — *Relation entre la composition de l'air et son état d'ozonisation.*

On sait que, sous l'influence de certains phénomènes chimiques ou de l'électricité seule, l'oxygène, subissant une étrange modification allotropique, se constitue à un état particulier sous lequel on l'a nommé ozone, et qu'alors il possède la propriété de décomposer immédiatement à froid l'iodure de potassium. Du papier imprégné d'une eau amidonnée tenant en dissolution un peu d'iodure de potassium doit donc, en présence de l'ozone, donner lieu, par l'abandon d'iode libre, au phénomène de coloration que ce corps simple produit avec l'amidon : tel est le papier ozonométrique offert aux observateurs par M. Schönbein, auteur de la remarquable découverte de l'ozone.

A Lyon, malgré des soins fort attentifs et un renouvellement très-fréquent du papier d'épreuve, celui-ci exposé à l'air qui circule avec tant de liberté sur le quai que baigne notre large fleuve, ne m'a annoncé qu'une seule fois la présence de l'ozone; encore la nuance accusatrice fut-

elle assez médiocrement prononcée. C'était un jour de fort orage.

Me trouvais-je aux environs de Lyon , séjournant en des points placés à la fois en dehors des influences de la ville et des émanations marécageuses , comme par exemple à Saint-Cyr-au-Mont-d'Or, à Francheville, ou même seulement à Caluire : si je suspendais à l'air un petit fragment de papier ozonométrique , je le voyais le plus ordinairement acquérir du jour au lendemain , et souvent même en deux ou trois heures , une coloration très-marquée.

Des observations analogues aux miennes ont été faites par M. Lortet et par M. Fournet. Tous les deux , à de nombreuses reprises , l'un sur les hauteurs de la Croix-Rousse , l'autre sur la place du Jardin-des-Plantes , ont vainement essayé de faire révéler l'ozone dans l'atmosphère intérieure de l'agglomération lyonnaise. Mais à Oullins , M. Lortet a vu le papier de M. Schönbein se colorer fréquemment.

Dans les derniers mois de 1854 , des observations régulières sur l'apparition de l'ozone ont été faites , à ma prière , d'une part au fort Lamotte par M. le garde du génie Job , d'autre part à la Saulsaie , par M. le professeur Pouriau. Celles de la Saulsaie ont constaté des indices presque quotidiens d'ozone , et à fort peu d'exceptions près ces indices ont même été très-prononcés. Au fort Lamotte le réactif de l'ozone est assez souvent resté sans varier ; mais le plus ordinairement il s'est coloré , et parfois brusquement.

Se demandera-t-on pourquoi l'oxygène amené à l'état d'ozone n'a pas une fois sur cent annoncé sa présence dans l'atmosphère au centre de Lyon , malgré l'emploi du réactif qui l'indiquait si bien à 1 ou 2 lieues plus loin , et déjà même très-fréquemment à une extrémité de la ville ? Il est aisé d'en trouver une explication. L'atmosphère qui pèse sur le sol lyonnais n'a pas besoin des essais de laboratoire pour se distinguer de l'atmosphère normale. L'ana-

lyse chimique, il est vrai, n'y accuse rien d'insolite dans les proportions d'azote, d'oxygène, d'acide carbonique, de vapeur aqueuse; mais il suffit de l'observer à distance pour être frappé de sa dissemblance avec l'air qui s'étend sur les campagnes avoisinantes. On voit en effet des fuliginosités roussâtres en troubler très-notablement la transparence; de telle façon que si, en se promenant dans les environs de la ville, on perd de vue ses édifices et ses coteaux, et qu'on aperçoive seulement les couches aériennes qui planent au-dessus de ses habitants, la place où s'étend la cité est annoncée aux regards par la vaste colonne ou nappe de fumée qui lui correspond dans l'atmosphère. Parmi les corpuscules flottant au sein de l'air qui circule audevant et au-dessus de Lyon, il en est certainement qui sont très-facilement attaquables par l'oxygène froid. Telles sont diverses matières empyreumatiques.

A leur rencontre, l'ozone, c'est-à-dire la petite portion d'oxygène où se trouve exaltée l'aptitude aux combinaisons, doit se prêter à une réaction immédiate, et l'on conçoit sans peine qu'alors il y ait disparition totale de l'oxygène qui arrivait ozonisé. Aux lieux où d'abondantes fermentations jettent dans l'air de fortes émanations faciles à se métamorphoser par absorption d'oxygène, un résultat semblable doit se produire encore. Mais qu'il n'y ait nulle source pour verser des productions aériformes ou vaporeuses capables de réagir sur l'oxygène : l'ozone enfanté par les météores électriques ou par toute autre cause et apporté par les vents persistera, et conséquemment décèlera à l'observateur ses propriétés caractéristiques.

Que l'ammoniaque ait pris naissance dans la distillation partielle qui accompagne la plupart de nos combustions, ou qu'elle soit un produit de décomposition spontanée, elle sera, pour ainsi dire, inévitablement dans l'un ou l'autre cas, accompagnée de matières aisément altérables par l'oxygène, capables par suite de détruire l'ozone en quantité

corrélative à la leur. De là il suit que probablement on trouvera en général un affaiblissement dans les indications ozonométriques aux localités où surabondera l'ammoniaque atmosphérique.

Supposons une atmosphère recevant avec une abondance insolite et l'alcali aérien et son cortège de matières accessoires plus altérables que lui. Il arrivera facilement que l'ozone, portant son action sur ces dernières, s'y épuisera totalement. L'ammoniaque dès lors demeurera à l'abri de ses atteintes et conséquemment n'engendrera point d'acide azotique. L'air restera d'autant plus ammoniacal que l'azote uni à l'hydrogène n'échangera point ce dernier contre de l'oxygène. La formation de l'acide azotique au sein de la masse aérienne sera par là entravée, annulée même hors du cas des explosions électriques du tonnerre, à moins qu'il ne tire sa source de matières organiques azotées excessivement oxygénables contenues dans l'atmosphère. Enfin, inévitablement, en de telles conditions, tout réactif ozonométrique se maintiendra immuable.

Soit actuellement une région atmosphérique placée dans une situation inverse, c'est-à-dire recevant extrêmement peu des émanations développées par les distillations de combustibles ou par les fermentations. L'ozone cessera d'être rapidement absorbé; l'iodure de potassium associé à l'amidon révélera donc sa présence. L'ammoniaque se trouvera exposée à son action; peu abondante déjà par défaut de causes productrices, elle tendra encore à s'amoindrir par suite de sa conversion en acide azotique. Enfin, ce dernier n'attendra plus les éclats de la foudre pour se développer au sein de l'air, et les pluies qui laveront les espaces aériens en emporteront des quantités plus ou moins marquées.

Ce qu'il y a de sûr, c'est qu'au centre de Lyon l'ammoniaque abonde (je parle, on le comprend, d'une manière comparative), l'ammoniaque abonde avec ses accessoires

obligés, l'ozone y est presque toujours impossible à déceler, et les eaux pluviales y sont extrêmement pauvres en acide azotique. Au fort Lamotte, situé à l'une extrémité de la cité lyonnaise, à Oullins, à Caluire, à la Saulsaie, l'air contient beaucoup moins d'ammoniaque; l'ozone y est, sinon presque en permanence, du moins très-fréquente; enfin l'acide azotique s'y est montré moins rare dans les pluies (1).

Il est un autre ordre de considérations qui doivent aussi trouver leur place dans la discussion présente, je veux parler des remarques déjà anciennement faites par Mollet, et développées dans ces derniers temps sous une forme plus large et plus précise par M. Fournet. Leurs observations nous signalent la partie centrale de Lyon comme presque toujours épargnée par la foudre; elles nous montrent les fortes colonnes aériennes orageuses ayant leur cours habituel suivant des directions placées ou à droite ou à gauche de notre observatoire; elles établissent enfin une grande fréquence d'effets électriques atmosphériques sur la zone qui, dans l'enceinte lyonnaise, comprend avec le quartier de Perrache la partie de l'arrondissement de la Guillotière où est situé le fort Lamotte, tandis que ces mêmes phénomènes éclatent fort rarement dans la zone où s'élève l'observatoire. Puisqu'il est acquis à la science que les décharges électriques enfantent l'acide azotique, il y a donc, par suite de la situation si bien exposée par M. Fournet, une cause évidente qui tend au-dessus de l'udomètre du fort Lamotte à

(1) D'après les résultats de M. Barral comparés aux miens, les pluies tombées à l'Observatoire de Paris sont bien moins chargées de matières ammoniacales que celles de l'observatoire de Lyon, et sont bien riches en azotates. Ajoutons que l'état d'ozonisation est de même fort différent. L'atmosphère intérieure de Paris se montre en effet fréquemment ozonisée: M. Pouriau l'a constaté dans le quartier de la Madeleine, et je l'ai moi-même tout récemment observé en une station très-peu favorablement située cependant, et placée entre le Panthéon et le Jardin des Plantes.

produire plus d'acide azotique qu'au-dessus de celui de notre observatoire.

Cette différence de position des lieux sous le rapport de l'électricité météorique n'y exerce-t-elle pas aussi une influence sur l'apparition de l'ozone? Il n'est guère permis d'en douter après ce qu'on sait sur l'ozonisation par l'électricité artificielle, et après les observations de M. Schönbein sur le développement de l'ozone à la suite du tonnerre : aux faits observés par M. Schönbein, on pourrait d'ailleurs ajouter les connexions remarquées par M. Job et par moi-même entre les phénomènes orageux et les manifestations ozonométriques. Ne nous étonnons donc plus de voir au milieu de Lyon le réactif de l'ozone rester si habituellement muet. Là en effet les influences qui paraissent les plus capables d'ozoniser naturellement l'air se montrent bien moins fréquentes ou bien moins actives qu'en beaucoup d'autres lieux, tandis que celles qui jouissent du pouvoir de détruire l'ozone y règnent constamment avec intensité.

IV. — *Résumé des observations concernant l'air atmosphérique.*

Ammoniaque. — De grandes variations ont été observées dans les doses d'ammoniaque offertes par l'atmosphère à diverses stations. (*Voir* le tableau de la p. 442.) Ces doses se sont élevées beaucoup plus à la ville que dans la campagne avoisinante.

A la campagne, la proportion de l'alcali aérien a été bien moindre en hiver qu'en été. Dans l'atmosphère centrale de Lyon elle a paru au contraire peu subordonnée aux saisons, les fumées de l'hiver compensant apparemment l'activité estivale des fermentations et des vaporisations.

Cette dissemblance explique l'accroissement survenu en hiver dans la différence des doses d'ammoniaque pluviale, observées comparativement d'une part au centre de la ville, et d'autre part à sa périphérie ou dans ses environs.

La quantité d'ammoniaque dans l'air semble, d'après les observations faites au milieu de la cité, être sujette à varier davantage et à atteindre plus d'élévation dans les stations peu éloignées du sol.

La proportion d'alcali aérien manifestée par l'analyse a diminué d'environ moitié dans quelques recherches où l'air, au lieu d'être pris dans son état naturel d'agitation, le fut dans la situation de calme qui régnait au milieu de pièces inhabitées et closes.

En employant, comme agent d'absorption pour l'ammoniaque atmosphérique (et les corps aptes à en fournir), l'acide sulfurique concentré à la place d'acide très-étendu, il y eut un fort accroissement dans la quantité d'alcali obtenue.

Acide carbonique. — Les dosages d'acide carbonique effectués dans l'atmosphère de Lyon ou de ses environs n'ont rien offert de particulier, sinon la manifestation qui s'observa quelquefois, de variations rapides dans la proportion de ce gaz acide. Si donc le gaz carbonique, ainsi qu'il est vraisemblable, existe en plus forte quantité au sein de la cité qu'à la campagne, la différence, peu considérable par rapport à la dose existante, demanderait pour être établie une série suivie d'études analytiques comparatives.

Ozone. — L'apparition de l'ozone au centre de Lyon n'a lieu que dans des circonstances excessivement rares. Elle est au contraire non-seulement habituelle en une foule de points plus ou moins éloignés de la ville, mais de plus très-fréquente à la périphérie de l'enceinte lyonnaise elle-même.

Les études ozonométriques effectuées à Lyon et aux environs y ont montré (ainsi que M. Schönbein l'a remarqué de son côté) des connexions très-prononcées entre les fortes manifestations de l'ozone et les temps orageux.

Les faits observés, d'accord avec les suggestions de la théorie, portent à croire que l'accroissement de l'azote dans

l'air est en corrélation avec la diminution de l'ammoniaque et des matières organiques qui accompagnent celle-ci après s'être produites avec elle, soit par les distillations des appareils de chauffage, soit par les fermentations. Une corrélation inverse semble exister entre l'intensité des apparitions de l'ozone et le développement des azotates apportés par la pluie.

A la différence considérable des proportions d'acide azotique trouvées à Lyon dans les récoltes udométriques de l'observatoire d'une part, et d'autre part dans celles du fort Lamotte, ont pu contribuer des particularités locales tout à fait restreintes, telles que des mouvements de poudre autour de la seconde station. Mais il semble peu probable que la seule intervention de causes purement accidentelles ait déterminé le résultat signalé avec la constance qui a été observée; et la grande disparité dans les doses comparées d'azotates peut découler simplement de deux circonstances parfaitement établies. L'une est la dissemblance physico-géographique qui, malgré la proximité de deux lieux, amène les éclats de la foudre au-dessus du fort Lamotte bien plus souvent qu'au-dessus de l'observatoire; l'autre est le degré généralement bien supérieur d'ozonisation de l'air à la première des deux stations. Cette supériorité d'ozonisation a elle-même deux raisons d'être bien manifestes : d'abord l'exposition de la première de ces deux stations à de bien plus abondantes communications de l'électricité atmosphérique; secondement la moindre quantité des émanations capables de détruire l'ozone.

Je n'ai pas besoin d'insister sur les faits, fréquemment signalés dans ce Mémoire, qui témoignent de la puissance avec laquelle s'exerce l'influence de la cité lyonnaise sur les divers objets que j'ai eus à étudier. Ils montrent quelles énormes variations les grands centres de population sont capables d'occasionner, soit dans leur intérieur, soit même dans leurs alentours, à l'égard des composés ammoniacaux

ou organiques répandus dans l'atmosphère, de ces mêmes composés accompagnant les météores aqueux, des azotates développés au sein de l'air, et des phénomènes d'ozonisation spontanée. En conséquence, quand il s'agira de considérations agricoles générales à déduire de telles données, il conviendra de les baser principalement sur les observations faites en pleine campagne, loin des agglomérations d'habitations.

Il est fort à désirer que les recherches de météorologie chimique appellent l'attention des savants qui se trouvent en position de s'y livrer dans les conditions que j'indique. On possède déjà, en ce genre, l'important travail que vient d'exécuter M. Boussingault sur l'ammoniaque des eaux tombées à sa campagne du Liebfrauenberg. Mais non-seulement il serait utile que l'on eût des résultats analogues pour des pays variés; il y a en outre, dans ce cercle d'études, d'autres points à considérer. Ainsi, par exemple, dans les lieux où l'analyse décèle les doses les plus faibles d'ammoniaque atmosphérique, l'intérêt qui s'attache à la recherche des azotates apportés par la pluie semble grandir en quelque sorte à proportion.



OBSERVATIONS

Sur la présence de l'arsenic et sa quantité dans les eaux du Mont-Dore, de Saint-Nectaire, de la Bourboule et de Royat (1);

PAR M. THENARD.

En retournant cette année aux eaux du Mont-Dore, j'avais d'abord l'intention d'en faire une analyse exacte, et d'analyser en même temps les sources qui en sont voisines; savoir : celles de Saint-Nectaire, de la Bourboule et de Royat; mais l'état de ma santé ne m'a pas permis d'exécu-

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXIX, page 763.

ter ce projet. Je me suis borné à déterminer de nouveau la quantité d'arsenic contenue dans les eaux du Mont-Dore, à rechercher ensuite si les autres en contenaient aussi, et combien elles en pouvaient contenir. La présence de ce corps dans les eaux minérales doit avoir tant d'influence sur leurs effets, qu'on ne saurait, ce me semble, attacher trop d'importance à le doser exactement.

J'ai toujours agi, dans chaque opération, sur 10 litres d'eau réduite par l'évaporation dans une bassine d'argent à environ 12 à 15 centilitres. Les eaux ainsi concentrées ont été conservées dans autant de petites bouteilles avec les dépôts auxquels elles avaient donné lieu; puis elles ont été transportées au laboratoire de mon fils à Talmay, où, secondé par lui-même et par ses aides, MM. Rommier et Bouilhon, j'ai fait les recherches dont je vais avoir l'honneur de rendre compte.

Nous avons d'abord examiné quels étaient les meilleurs procédés pour doser l'arsenic dans les eaux minérales, quand il s'y trouvait à l'état d'acide.

Trois procédés ont été expérimentés; ils ont donné de bons résultats.

Le premier consiste à transformer l'arsenic en hydrogène arsénié dans l'appareil de Marsh par l'acide sulfurique pur et le zinc distillé, et à décomposer l'hydrogène arsénié par la chaleur. Seulement, il faut que le tube soit de verre vert, assez étroit, protégé contre le feu par une lame de clinquant et porté au rouge naissant; il faut même que l'opération soit conduite lentement: sans cela, une petite partie d'hydrogène arsénié pourrait ne pas être décomposée. Il faut aussi introduire l'acide et la liqueur à analyser par un tube droit qui soit assez large pour que l'air s'en dégage aisément, et qui plonge presque au fond d'un petit tube en verre fermé à sa partie inférieure, d'un diamètre un peu plus grand que l'autre et d'environ $2\frac{1}{2}$ centimètres de haut. Par ce moyen, on est sûr de ne perdre aucune bulle de

gaz, et de pouvoir introduire les liqueurs, quand bien même elles contiendraient un léger dépôt en suspension.

Huit milligrammes d'acide arsénieux bien sec et dissous dans l'acide chlorhydrique nous ont donné 6^{millig},03 d'arsenic; le calcul donne 6^{millig},06.

Le second consiste à introduire dans le tube de verre vert, qui doit être chauffé, une spirale en fil fin de cuivre rouge qu'on pèse avant et après l'expérience à une petite balance, sensible à moins d'un quart de milligramme. Le cuivre contourné en spirale doit être avant tout porté au petit rouge dans un tuyau de fer où sera établi un courant de gaz hydrogène desséché par la potasse caustique; pour être certain qu'il soit bien décapé, on l'y laisse refroidir.

Il est bon que le tube de verre soit assez long pour le pouvoir chauffer au moins à 450 degrés, là où sera le cuivre, et plus loin au rouge naissant, afin de décomposer à cette haute température les petites quantités d'hydrogène arsénié qui auraient pu ne pas être en contact avec le cuivre et échapper à son action.

En opérant sur 8 milligrammes d'acide arsénieux comme dans l'épreuve précédente, on a trouvé que le poids de la spirale avait augmenté de 6^{millig},07.

Le troisième procédé consiste à verser dans l'eau minérale un excès d'acide chlorhydrique, et à y faire passer un courant d'un grand excès de gaz sulfhydrique pur à la température d'environ 100 degrés, en évitant tout contact avec l'air, puis à remplacer le courant de gaz sulfhydrique par un courant de gaz carbonique pur pour chasser l'hydrogène sulfuré dissous, et enfin à laver le sulfure à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau distillée bouillante. Les dépôts ne se font que lentement, et les liqueurs ne s'éclaircissent tout au plus qu'en vingt-quatre heures. Avec du soin, on parvient à réunir tout le sulfure dans une petite capsule où on le fait dessécher, et qu'on pèse avant et après l'opération. Mais comme la dessiccation pourrait ne pas être

parfaite, il vaudrait mieux transformer le soufre et l'arsenic en acides par l'action de l'eau régale, et estimer ensuite la quantité de soufre par le chlorure de barium, au moyen d'une liqueur titrée.

Dans tous les cas, ceci suppose que l'oxyde de fer que pourrait tenir l'eau minérale ne soit pas peroxydé; car s'il l'était, il serait ramené à l'état de protoxyde par l'hydrogène sulfuré, et il y aurait par cela même dépôt de soufre. Je pense qu'un peu d'acide phosphoreux mis en même temps que l'acide chlorhydrique produirait cet effet.

Ces premiers essais étant faits, chaque espèce d'eau minérale fut successivement examinée; elles sont toutes plus ou moins gazeuses, plus ou moins alcalines et plus ou moins salines.

Eau du Mont-Dore, source de la Madeleine, puisée par moi-même.

C'est l'eau de cette source que l'on boit. Elle présente en se refroidissant un phénomène remarquable. Elle se trouble légèrement, et de styptique qu'elle est devient presque insipide. Le dépôt est d'un blanc légèrement gris. J'en avais recueilli assez pour l'analyser; malheureusement les quelques décigrammes que je m'étais procurés se sont perdus dans le voyage. Des essais antérieurs, mais qu'il faut répéter, me permettent jusqu'à un certain point de le regarder comme un composé de carbonates de chaux et de protoxyde de fer.

La quantité d'arsenic de l'eau du Mont-Dore a été déterminée par les trois procédés ci-dessus décrits. Le second seulement a été appliqué aux autres eaux. Comme l'eau du Mont-Dore contient du bicarbonate de soude, on y a versé d'abord et peu à peu un excès d'acide chlorhydrique pour le décomposer et dissoudre, autant que possible, le dépôt qui s'était formé par l'évaporation.

L'opération, comme je l'ai déjà dit, a été faite sur 10 litres réduits à environ 15 centilitres.

En décomposant l'hydrogène arsénié par la chaleur, on a obtenu 5^{millig},3 d'arsenic, ce qui donne par litre 0^{millig},53 d'arsenic, ou bien 0^{millig},812 d'acide arsénique, ou bien encore 1^{millig},253 d'arséniate de soude, par conséquent plus que je n'en avais trouvé d'abord.

En le décomposant par une spirale de cuivre, on a obtenu 5^{millig},5, ce qui confirme les résultats de l'expérience précédente. La spirale, en effet, pesait 4^{gr},164 avant l'opération et 4^{gr},165 après; elle était devenue d'un gris blanc dans le premier quart de sa longueur; elle avait conservé, au contraire, tout son brillant et sa couleur naturelle dans le reste de sa longueur. Aucune trace d'arsenic ne s'était condensée dans la partie du tube chauffée au rouge; il ne s'en était manifesté non plus aucune, en allumant le gaz à l'extrémité du tube, et exposant le jet enflammé au contact d'une capsule de porcelaine.

Les résultats provenant de l'action de l'hydrogène sulfuré n'ont point été aussi nets que j'en aurais désiré et qu'ils pourraient l'être. La décomposition de l'acide arsenical a bien été complète, car la liqueur, après l'opération, ayant été décantée, concentrée et soumise à l'épreuve de l'appareil de Marsh, n'a donné aucune tache. Le dépôt lui-même a pu être lavé avec soin et recueilli tout entier; mais il n'a pu être qu'incomplètement desséché, même en plaçant la petite capsule qui le contenait déjà sec en apparence dans du sable chauffé à 60 degrés, et l'exposant à l'action d'un vide fait à quelques millimètres. Toutefois une contre-épreuve ayant eu lieu avec 8 milligrammes d'arséniate de potasse parfaitement cristallisé, les résultats ont été sensiblement proportionnels, si ce n'est que le dépôt fait dans l'eau minérale avait un poids relatif un peu plus fort que celui de l'arséniate.

C'est ce qui m'a fait dire précédemment qu'il valait beaucoup mieux transformer le soufre du sulfure en acide sulfurique, et estimer celui-ci par le chlorure de barium au

moyen d'une liqueur titrée, en ramenant d'abord le fer qui serait peroxydé à l'état de protoxyde.

Du moins, de l'expérience faite avec l'hydrogène sulfuré on peut tirer cette conséquence, que l'eau du Mont-Dore contient sans doute l'arsenic à l'état d'acide arsénique, et non point à l'état d'acide arsénieux; car la décomposition n'a pas lieu immédiatement à la température ordinaire, et le dépôt a la couleur du persulfure d'arsenic. D'ailleurs, ce qui corrobore cette conséquence, c'est que, comme je l'ai déjà dit dans mon Mémoire du 5 juin 1853 (*Compte rendu*), on trouve dans les réservoirs où séjournent les eaux un dépôt rouge ocreux qui contient de l'oxyde de fer arséniaté.

Non-seulement les eaux du Mont-Dore s'administrent en boisson, mais encore en bains entiers, en bains de pieds, en douches et en vapeur. C'est même aux bains de vapeur que MM. les D^{rs} Bertrand attachent le plus de prix; c'est avec ces bains qu'ils obtiennent les meilleurs résultats.

L'eau est portée à une forte ébullition dans des chaudières en fer. Des tuyaux conduisent la vapeur dans une grande chambre où se trouvent des gradins élevés les uns au-dessus des autres. C'est sur ces gradins que se placent les patients, les uns sur les plus hauts gradins, où la température est d'environ 35 degrés, les autres sur les plus bas, où elle n'est que d'à peu près 29 degrés. Quelquefois la vapeur est si intense, qu'on se voit à peine à 1 mètre de distance. On lui donne issue par des vasistas pratiqués au haut de deux des trois grandes croisées qui éclairent la salle d'aspiration. Il y a quelquefois aussi soixante à soixante-dix personnes qui respirent en même temps la vapeur. Des dispositions ont été faites, cette année, pour augmenter le nombre des salles de bains. Il serait à souhaiter que les choses fussent disposées de manière que l'on pût donner, dans des cabinets plus ou moins grands, des bains de vapeur à quelques personnes et même à une seule. On y trouverait cet avantage, qu'indépendamment de ce que l'on ne respi-

rerait plus l'air exhalé de la poitrine de ses nombreux voisins, on pourrait n'aspirer la vapeur qu'au degré que l'on voudrait. La durée du bain est d'une demi-heure à une heure.

Quoi qu'il en soit, on ne saurait mettre en doute les effets bienfaisants et quelquefois extraordinaires des bains de vapeur, tels même qu'ils sont administrés actuellement.

Il était donc important de savoir si la vapeur n'entraînait pas avec elle quelques-uns des principes salins de l'eau minérale elle-même.

M. le D^r Bertrand fils m'ayant invité à m'occuper de cette recherche, je fis construire un appareil en fer-blanc propre à condenser et à recueillir une certaine quantité de vapeur.

Cet appareil se composait d'un cylindre en fer-blanc, haut de 50 centimètres et large de 16 à 17 centimètres, fermé en bas et ouvert en haut; une anse en fer servait à le porter; on le remplissait presque entièrement de glace; on le suspendait dans la salle de bain, à une hauteur assez grande pour qu'on ne pût pas l'atteindre, et bientôt la vapeur, se condensant sur les parois extérieures, se réunissait en gouttelettes dans un vase également en fer-blanc, un peu plus large que le précédent et qui s'y agrafait. C'est pendant l'administration même du bain que l'eau vaporisée a été condensée. Je m'en suis procuré ainsi environ 8 décilitres.

Cette eau, au bout d'un mois, fut examinée. Elle sentait le vieux fromage, et avait laissé déposer quelques filaments qui ne purent être étudiés convenablement.

D'ailleurs elle était d'une limpidité parfaite. Essayée par le chlorure de barium, l'oxalate d'ammoniaque, le nitrate d'argent, elle se troubla très-sensiblement. Mise en contact avec le papier de tournesol légèrement rouge, elle le fit revenir au bleu. Elle contenait donc des traces de matières salines.

Contenaient-elles des traces d'arsenic? C'était probable. Mais il fallait le démontrer.

On la fit réduire à quelques centilitres. Pendant l'évaporation, il se sépara des flocons rouges, légers, que je recueillis; ils étaient en si petite quantité, que je ne pus en déterminer la nature. Je sais seulement qu'ils contenaient de l'oxyde de fer, qui provenait sans doute du vase lui-même; car il avait été attaqué dans son fond extérieur et était couvert de rouille. Comment l'oxyde avait-il pu se dissoudre? Je l'ignore. C'est chose à revoir et à étudier.

Quoi qu'il en soit, la liqueur réduite fut placée dans un petit appareil de Marsh, et donna des traces très-sensibles d'arsenic.

Que doit-on conclure de là? Que des globules d'eau minérales sont entraînés par l'effet d'une grande ébullition, et par conséquent qu'ils sont portés dans la poitrine des personnes qui respirent la vapeur.

Avant de publier ces faits, j'aurais bien voulu pouvoir les constater de nouveau, d'autant plus que je n'étais pas dans la salle au moment de la condensation de la vapeur. Pour les admettre, il faut donc répéter l'expérience, et recueillir de l'eau au moment où la salle sera vide et lorsqu'elle renfermera un grand nombre de personnes aspirant la vapeur. Mais j'ai cru devoir dire ce que j'ai vu, pour mettre à même ceux qui voudront continuer mes recherches de le faire avec plus de succès.

Il est un autre essai que j'ai tenté : j'ai fait suspendre des écheveaux de fil de fer dans la salle d'aspiration, pensant que si les eaux contenaient un peu d'iodure de sodium, il s'en dégagerait pendant leur ébullition des traces d'iode qui se combindraient au fer. J'ai quitté trop tôt le Mont-Dore pour emporter ces écheveaux; ils seront essayés par M. le Dr Bertrand fils, inspecteur adjoint, qui possède à Clermont un laboratoire où il lui sera facile de reconnaître

si la vapeur d'iode joue quelque rôle dans les effets des bains de vapeur.

Eaux de Saint-Nectaire, situées à environ 20 kilomètres du Mont-Dore.

Ces eaux, qui donnent lieu à des incrustations de carbonate de chaux, si fines, si belles, si délicates, et dont l'action médicale est puissante, se composent de plusieurs sources.

La quantité d'arsenic a été déterminée en employant la spirale de cuivre et en opérant, comme précédemment, sur 10 litres réduits à environ 12 centilitres.

On a trouvé dans l'eau de Saint-Nectaire haut du mont Cornador, 5^{millig},7 d'arsenic, ce qui donne par litre 0^{millig},57 d'arsenic, ou 0^{millig},873 d'acide arsénique, ou bien encore 1^{millig},346 d'arséniate de soude;

Dans l'eau de Saint-Nectaire bas, dite source Gros-Bouillon, 6^{millig},2, ce qui donne par litre 0^{millig},61 d'arsenic, ou bien 0^{millig},934 d'acide arsénique, ou bien encore 1^{millig},441 d'arséniate de soude;

Et dans l'eau de Saint-Nectaire, source Boète, 8^{millig},2 d'arsenic, ce qui donne, par litre, 0^{millig},82 d'arsenic, ou 1^{millig},256 d'acide arsénique, ou bien encore 1^{millig},935 d'arséniate de soude.

Les deux premières me furent remises par M. Vernière, inspecteur des eaux, et la dernière par le propriétaire de la source.

Eau de Royat, puisée par moi-même.

Ces eaux, très-abondantes et situées près de Clermont, ne contiennent que 3^{millig},5 d'arsenic, ce qui donne, par litre, 0^{millig},35 d'arsenic, ou bien 0^{millig},536 d'acide arsénique, ou bien encore 0^{millig},827 d'arséniate de soude.

Eau de la Bourboule, puisée par moi-même.

Les eaux de la Bourboule, situées à environ 4 kilomètres du Mont-Dore, sur la Dordogne, se composent de plusieurs sources peu abondantes. Je n'ai fait de recherches que sur celle que l'on emploie pour les bains; elle ne fournit qu'environ 28 litres par minute, mais sa température est de 52 degrés. J'ai été étonné de la quantité d'arsenic que j'y ai trouvée. Nous en avons retiré d'un seul litre, réduit à quelques centilitres, 8^{millig},5, ce qui donne, par litre, 13^{millig},02 d'acide arsénique, ou bien 20^{millig},09 d'arséniate de soude. L'opération avait d'abord été faite sur 10 litres, réduits à environ 12 centilitres; mais la quantité d'arsenic était telle, qu'il s'en était dégagé à l'extrémité du tube, quoiqu'on fit usage du second procédé, c'est-à-dire plus de quinze fois autant que de celle du Mont-Dore.

Les eaux de la Bourboule ont une très-grande action sur l'économie animale. Il paraît qu'on les emploie avec beaucoup de succès dans les maladies cutanées, et qu'elles sont souveraines contre les affections scrofuleuses. La haute température à laquelle on les administre, et les sels qu'elles contiennent, peuvent avoir une influence marquée sur les résultats obtenus. Mais c'est à l'arséniate de soude qu'elles doivent sans doute les cures remarquables qu'elles opèrent. Il serait important de voir si, en ajoutant une quantité convenable d'arséniate de soude aux eaux du Mont-Dore, on obtiendrait les mêmes résultats. Je suis fort disposé à le croire.

L'arsenic est un si puissant agent, que, même à des doses extrêmement minimes, il doit agir, surtout quand le patient prend pendant dix-huit ou dix-neuf jours consécutifs, comme au Mont-Dore, dans la même journée : un bain entier d'une heure le matin, puis un bain de vapeur de trois quarts d'heure à une heure, ensuite trois à quatre verres d'eau à la température de plus de 40 degrés, enfin

un bain de pied très-chaud, et quelquefois une douche. L'eau pénètre en lui partout : par l'estomac, par les pores, par la poitrine. Si elle contient quelque principe actif, elle ne doit pas être sans effet; elle en doit produire de salutaires ou de nuisibles. Aussi MM. les D^{rs} Bertrand, qui connaissent si bien la valeur médicale de leurs eaux, ne permettent-ils de les prendre qu'après l'examen le plus attentif, et plus d'une fois ils se sont refusés à admettre à leurs bains des personnes qui, de bien loin, venaient s'y rendre.

Il est donc prouvé que l'arsenic existe à l'état d'arséniate de soude dans les sources minérales qui avoisinent le Mont-Dore, comme dans celles du Mont-Dore même, qu'il y existe en quantité diverse, et quelquefois en quantité qu'on peut dire grande, comme dans celle de la Bourboule.

MM. Chevalier et Gobley en ont déjà signalé la présence dans huit espèces d'eaux minérales.

M. Bouquet, dans un Mémoire que je ne connaissais que par extrait des *Comptes rendus* du 14 août 1854, avant la lecture du mien, mais qui me paraît très-remarquable, l'a trouvé dans plusieurs autres; il en a même déterminé la quantité exactement (1).

Quelques autres chimistes l'ont également extrait de sources diverses.

Il suit de là que désormais on devra rechercher avec soin l'arsenic dans les eaux minérales qu'on analysera; il ne se trouvera probablement qu'à l'état d'arséniate dans les eaux salines.

Mais si on le rencontrait dans quelques eaux sulfureuses, il pourrait y être à l'état de sulfure arsenical dissous dans le sulfure alcalin que l'eau contient quelquefois.

Maintenant, si l'on considère qu'il peut exister dans les eaux plusieurs autres substances qu'on ne soupçonnait pas

(1) Le Mémoire de M. Bouquet vient de m'être remis en manuscrit; il sera sans doute incessamment publié.

autrefois ; que quelques-unes d'entre elles sont très-actives, et qu'il serait possible qu'on y en découvrit de nouvelles, on en tirera cette conséquence, qu'il faut refaire l'analyse, du moins des principales eaux minérales, dans l'intérêt de la science médicale. Mais ce travail long, pénible, difficile, ne pourrait être confié qu'à des personnes qui connaissent toutes les ressources de la chimie et de la géologie.

Il serait digne de l'Académie de le provoquer et de s'y associer, et je m'empresserais d'en faire la proposition dans une séance secrète où elle serait discutée, si j'avais l'espérance de la voir appuyée par quelques-uns de mes honorables confrères. On trouverait dans ce travail, exécuté sous les auspices de l'Académie, l'emploi très-utile d'une partie des fonds Montyon ; ils seraient parfaitement appliqués à leur destination.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'acide benzamique; par M. Gerland (1).

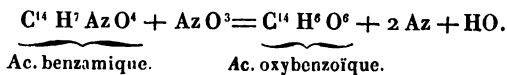
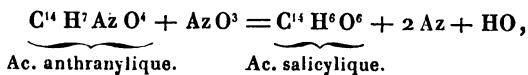
L'acide benzamique $C^{14}H^6(AzH^3)O^4$ est, comme on sait, un dérivé de l'acide nitrobenzoïque $C^{14}H^6(AzO^4)O^4$. La meilleure manière de préparer ce dernier acide consiste à broyer une partie d'acide benzoïque avec deux parties de nitre et à ajouter à ce mélange une partie d'acide sulfurique en remuant continuellement. On sépare l'acide nitrobenzoïque formé du bisulfate de potasse, en le faisant cristalliser dans l'eau. Lorsqu'on dirige de l'hydrogène sulfuré dans sa solution aqueuse et bouillante, il se transforme facilement en acide benzamique. Ainsi préparé, ce dernier acide forme des masses dures et cristallines, ou encore,

(1) *Annalen der Chemie and Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 185.

lorsque la solution se refroidit lentement, de beaux cristaux transparents, analogues à ceux que forme l'acide carbanilique. De sa solution alcoolique l'acide benzamique se sépare au contraire à l'état amorphe. D'après cela cet acide est une substance dimorphe, et l'acide carbanilique de M. Chancel, que l'on regardait comme isomérique avec l'acide benzamique de M. Zinin, est en réalité identique avec lui.

Sous l'influence de l'acide nitreux, l'acide benzamique se transforme d'abord en une matière rouge résineuse. Mais par l'action prolongée du réactif, les flocons de cette substance disparaissent peu à peu et l'on obtient finalement une solution colorée en rouge. Pour que la réaction soit bien complète, il est bon d'opérer sur une solution concentrée et bouillante d'acide benzamique. Par le refroidissement de la liqueur il se dépose une substance cristalline, acide, colorée, peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, et qu'on parvient à purifier facilement à l'aide du charbon animal.

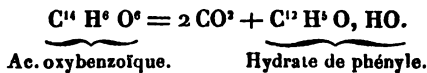
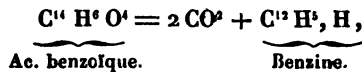
A l'état de pureté, cette substance est une poudre cristalline incolore ou faiblement colorée en jaune. Elle est inaltérable à l'air et ne change pas de poids à 100 degrés. C'est un acide capable de déplacer l'acide carbonique et de neutraliser les alcalis. A une température supérieure à 100 degrés il fond et distille sans altération; il se volatilise déjà avec les vapeurs d'eau. Sa composition est exprimée par la formule $C^{14}H^6O^6$. Il est par conséquent isomérique avec l'acide salicylique. D'après cela, l'acide nitreux réagit sur l'acide benzamique comme sur son isomère l'acide anthranalique :



On peut appeler ce nouveau dérivé de l'acide benzamique acide oxybenzoïque. Il se distingue d'une manière très-nette de son isomère l'acide salicylique. Jamais il ne forme comme ce dernier des cristaux bien définis, et ne se colore pas en violet sous l'influence du perchlorure de fer.

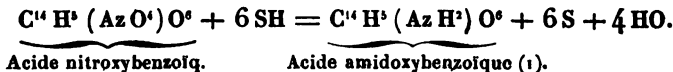
Les solutions de l'acide oxybenzoïque possèdent une réaction fortement acide. Il forme avec les alcalis des combinaisons solubles et difficilement cristallisables; avec les terres alcalines, des sels cristallisables; les autres sels sont insolubles; celui de plomb renferme $\text{Pb O}, \text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^5$.

Brusquement chauffé, l'acide oxybenzoïque se décompose en hydrate d'oxyde de phényle et en acide carbonique. On sait que l'acide benzoïque donne de la benzine dans ces circonstances.



L'acide oxybenzoïque est attaqué beaucoup plus facilement par l'acide azotique que l'acide benzoïque lui-même. Il se forme dans cette réaction de l'acide nitroxybenzoïque $\text{C}^{14} \text{H}^6 (\text{Az O}^3) \text{O}^6$.

Le sulfhydrate d'ammoniaque décompose l'acide nitroxybenzoïque comme il décompose l'acide nitrobenzoïque lui-même, et il se forme un nouvel acide amidé



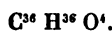
En traitant ce produit par l'acide nitreux, on pourrait obtenir probablement l'acide $\text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^8$, et en répétant sur ce nouvel acide le même cercle d'opérations, on conçoit qu'on puisse y ajouter de nouveaux équivalents d'oxygène et obtenir le corps $\text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^{10}$, etc.

(1) Qu'on devrait nommer plutôt acide oxybenzamique.

L'acide benzoïque peut être régénéré avec l'acide benzamique. Il suffit pour cela de faire bouillir une solution de ce dernier acide avec des réactifs oxydants tels que le peroxyde de manganèse, ou de le traiter par le permanganate de potasse, ou par un courant de chlore à chaud.

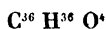
Sur la composition de l'acide Stéarique; par M. Pebal (1).

On sait que M. Heintz a proposé pour l'acide stéarique la formule



Cette formule vient d'être confirmée par les analyses de M. Pebal.

Comme M. Chevreul, ce chimiste a obtenu l'acide stéarique par la saponification du suif de mouton. Le mélange des acides gras convenablement exprimé a été dissous dans l'alcool et précipité à plusieurs reprises par une solution alcoolique d'acétate de plomb. A chaque précipitation on n'ajoutait qu'une quantité d'acétate de plomb très-insuffisante pour précipiter complètement tous les acides gras contenus en dissolution. Naturellement les acides à équivalents et à points de fusion élevés se précipitaient d'abord. En poursuivant cette série de précipitations fractionnées, on a fini par obtenir des portions d'acides faibles à 69°, 1 et 69°, 2 et renfermant 75,67, 75,85 et 76,08 pour 100 de charbon et 12,81 et 12,74 d'hydrogène. Ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule



qui exige C... 76,05 et H... 12,68.

Lorsqu'on mélange l'acide stéarique avec un excès d'aniline et qu'on distille au bain d'huile à 230 degrés, le résidu

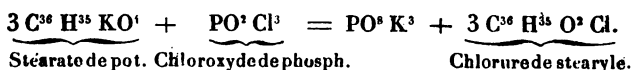
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 138

est formé par l'anilide stéarique

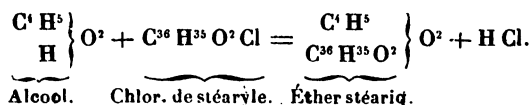


Ce corps se cristallise en aiguilles fines du sein de l'alcool bouillant.

En traitant l'acide stéarique par un excès de chloroxyde de phosphore, on obtient le chlorure de stéaryle qui se forme en vertu de la réaction suivante :



Dissous dans l'éther renfermant un peu d'alcool, ce composé a formé de l'éther stéarique :



Faits pour servir à l'histoire de la Leucine; par M. Gössmann (1).

Comme son homologue, le glyocolle, la leucine peut former des combinaisons avec les oxydes.

Lorsqu'on fait bouillir de la leucine avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre, il se forme une combinaison insoluble et peu stable des deux corps, et une combinaison soluble et colorée en bleu d'azur. Par l'évaporation de cette solution on obtient une poudre grenue d'un bleu foncé et qui renferme $\text{C}^{12} \text{H}^{13} \text{Az O}^4$, Cu O . La leucine forme aussi des combinaisons avec l'oxyde de mercure et l'oxyde de plomb. Lorsqu'on mélange une solution bouillante de leucine avec de l'acétate de plomb et qu'on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, il se précipite, d'après M. Strecker, une combinaison cristalline de 1 équivalent de leucine avec 1 équivalent d'oxyde de plomb.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, tome XV, page 129.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur un cas particulier de l'équilibre des liquides;
par M. F. Duprez (1).

Si l'on plonge verticalement dans un liquide un tube étroit ouvert par les deux bouts et qu'on le retire après en avoir bouché l'orifice supérieur, on sait que la colonne liquide enlevée par le tube y demeure suspendue tant que l'orifice supérieur demeure fermé; on sait également que cette expérience ne réussit plus lorsqu'on fait usage d'un tube large; la colonne liquide tombe, et l'air s'introduit dans le tube. On a généralement expliqué cette expérience par l'action de la pression atmosphérique; on a fait remarquer, à l'appui de cette explication, qu'une colonne liquide peut aussi demeurer suspendue à l'intérieur d'un tube large, si l'on applique sur l'ouverture de ce tube un disque de papier qui ne permet pas à l'air de diviser la colonne liquide. M. Duprez n'a pas jugé satisfaisante l'analogie des deux expériences, et il a entrepris une étude complète de la question.

Il a d'abord démontré, par une expérience très-simple, que la suspension d'une colonne liquide dans un tube était également compatible avec une forme plane, convexe ou concave de la surface inférieure. A cet effet il a disposé un appareil où le tube de verre demeurant fixe et fermé par en haut, le vase contenant le liquide pouvait être abaissé graduellement et séparé du tube aussi vite ou aussi lentement qu'on le désirait. Si la séparation a lieu lentement, la surface inférieure est sensiblement plane, mais on peut la rendre convexe en déposant à l'extérieur du tube et près de son

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XXVI.

bord inférieur une ou deux gouttes d'eau qui vont s'ajouter à l'eau de la colonne; on peut aussi la rendre concave en absorbant une petite partie du liquide inférieur, à l'aide d'un morceau de papier à filtre. Or il est visible que la pression atmosphérique et la pesanteur du liquide, agissant seules, ne peuvent maintenir l'équilibre que dans le cas d'une surface terminale plane et horizontale; il faut donc nécessairement faire intervenir les forces capillaires dans l'explication des phénomènes (1).

Ce n'est évidemment qu'en vertu des forces capillaires que l'équilibre est possible, la surface inférieure du liquide étant courbe. La forme de cette surface est alors telle, que la différence des pressions capillaires en deux points soit égale et de signe contraire à la différence des pressions dues à la pesanteur des liquides. Mais les forces capillaires sont nécessairement à considérer, même dans le cas où la surface inférieure est plane; en effet, l'action combinée de la pesanteur et de la pression atmosphérique ne saurait produire dans ce cas un équilibre stable, puisque la moindre déformation de la surface inférieure amènerait des différences de niveau qui seraient suivies d'un écoulement de liquide, si les forces capillaires n'existaient pas. En réalité, dès que la surface est déformée, il se développe sur les portions convexes des pressions de bas en haut, et sur les portions concaves des pressions de haut en bas qui tendent à rétablir la forme plane de la surface; cette tendance sera satisfaite, et par conséquent l'équilibre sera stable, si la différence algébrique des pressions capillaires en deux points de la surface déformée est supérieure à la différence des pressions dues au poids du liquide. Or ces pressions capillaires sont évidemment d'autant plus grandes que le diamètre du tube est plus étroit, la différence de niveau du point le plus haut et du point le plus bas de la surface déformée étant supposée constante. La stabilité de l'équilibre est donc

(1) M. Duprez déclare que la vraie théorie des phénomènes lui a d'abord été suggérée par M. Plateau.

mieux assurée dans un tube étroit que dans un tube large.

Ainsi la pression atmosphérique n'a d'autre rôle, dans l'expérience dont il s'agit, que de soutenir le poids de la colonne liquide, mais à la condition que la surface libre de celle-ci soit une surface d'équilibre stable. Si l'équilibre de la surface est instable, la colonne s'écoulera malgré la pression atmosphérique; si l'équilibre de la surface est stable, et qu'on supprime la pression atmosphérique, le liquide devra tomber tout d'une pièce, à moins qu'il ne soit soutenu par d'autres forces. Or on reconnaît aisément que la pression atmosphérique n'est pas nécessaire et qu'elle peut être remplacée par la cohésion du liquide, pourvu que le liquide soit entièrement purgé d'air, comme dans les expériences connues de M. Donny. Voici de quelle manière M. Duprez a réalisé cette condition. Il a pris un tube de verre de 44 centimètres de longueur et 7 millimètres de diamètre intérieur, il l'a rempli d'eau presque entièrement, et a soumis cette eau plusieurs fois à l'ébullition, de manière à la purger d'air presque entièrement; ensuite il y a réuni, au moyen d'un petit tuyau en caoutchouc, une allonge de verre à renflement sphérique, et il a versé de l'eau récemment bouillie, de manière que le niveau du liquide s'élevât jusqu'au milieu du renflement sphérique. Il a chauffé de nouveau tout le système et l'a introduit sous la machine pneumatique; la raréfaction de l'air a déterminé une ébullition qu'on a laissée se prolonger aussi longtemps qu'il s'est formé des bulles dans le liquide. Alors, l'allonge et le tuyau de caoutchouc ayant été détachés, le grand tube s'est trouvé rempli d'une eau entièrement purgée d'air. Le tube ayant été renversé, la colonne liquide est demeurée tout entière suspendue, et la suspension s'est maintenue sous le récipient de la machine pneumatique, même lorsque la pression a été réduite à 8 millimètres de mercure (11 centimètres d'eau).

Les considérations précédentes font également bien comprendre quelle est l'utilité du disque de papier dans les

expériences citées plus haut. Ce n'est pas précisément d'empêcher la colonne liquide de se diviser, mais d'empêcher toute déformation de la surface plane dans le cas où la stabilité de l'équilibre de la surface est très-peu assurée.

En séparant très-lentement, comme il a été dit plus haut, le tube de la masse d'eau où il est plongé, on observe quelques phénomènes intéressants. Lorsque l'orifice du tube commence à s'élever un peu au-dessus du niveau général de l'eau du vase, une portion de cette eau se soulève et établit la communication entre la colonne contenue dans le tube et la masse inférieure; à mesure qu'on abaisse le vase, cette portion intermédiaire s'amincit et finit par se rompre spontanément. Si le diamètre intérieur du tube est un peu grand, mais inférieur à $11^{\text{mm}},5$, la surface inférieure du liquide, après la rupture, est fortement concave. Si le diamètre du tube est compris entre $11^{\text{mm}},5$ et $12^{\text{mm}},5$, au moment de la rupture il s'introduit une bulle d'air qui va se loger à la partie supérieure du tube, et la surface inférieure est ordinairement convexe. Si le diamètre du tube est inférieur à $12^{\text{mm}},5$, la suspension de la colonne liquide ne peut être obtenue par une séparation lente; on peut l'obtenir par une séparation rapide dans des tubes de 16 millimètres de diamètre intérieur. Dans ce cas, la surface inférieure présente souvent la forme mi-partie concave et convexe de la figure ci-contre, *fig. 1.*

Fig. 1.



La surface inférieure d'une colonne liquide suspendue peut être non-seulement plane, concave ou convexe, mais sa convexité et sa concavité peuvent varier entre des limites assez étendues, qui dépendent du diamètre du tube. Pour se faire une idée de ces limites, M. Duprez a pris des tubes de différents diamètres, dans lesquels il a suspendu une colonne liquide; il a fait varier, par des moyens qui vont être indiqués, la convexité ou la concavité de la surface inférieure, et il a mesuré la flèche de cette surface au moment où l'équilibre a été détruit. M. Duprez donne à cette flèche le nom de *flèche de rupture*.

Les tubes employés dans ces expériences étaient fermés en haut par un bouchon de liège, à travers lequel passait une vis en cuivre, longue de 8 centimètres et épaisse de 3 millimètres. On les remplissait incomplètement d'eau distillée, et on les renversait dans un vase plein d'eau, de façon que la colonne soulevée n'atteignait pas la pointe inférieure de la vis. On séparait rapidement le vase du tube, ce qui donnait toujours une forme convexe à la surface inférieure de la colonne suspendue. On dirigeait alors la lunette d'un cathétomètre de manière que le fil horizontal du réticule fût tangent au point le plus bas de la surface convexe, et on faisait monter ou descendre la vis. Ce mouvement était accompagné du déplacement d'une partie de l'air et par conséquent de la colonne liquide, mais sans qu'aucun ébranlement brusque fût donné à cette colonne; les changements de forme de la surface inférieure s'opéraient donc graduellement, et l'on pouvait les observer à l'aide du cathétomètre jusqu'à l'instant de la rupture. Cette rupture n'était suivie de l'écoulement du liquide que dans les tubes larges; dans les tubes étroits, il y avait simplement pénétration d'une bulle d'air qui s'élevait jusqu'au haut du tube.

M. Duprez a fait usage de six tubes différents, dont il a déterminé avec soin les diamètres intérieurs et extérieurs,

en mesurant au cathétomètre deux diamètres rectangulaires ou quatre diamètres à 45 degrés les uns des autres, suivant la régularité plus ou moins grande du tube, et prenant la moyenne de ces diverses mesures. Dans les deux tubes les plus étroits, la surface convexe de rupture s'appuyait sur le bord extérieur, et l'observation de la surface concave présentait des difficultés qui seront signalées plus loin. Dans les quatre autres tubes, les surfaces convexes de rupture s'appuyaient, comme les surfaces concaves, sur le bord intérieur. Le tableau suivant contient les résultats des expériences; chacun des nombres qui y sont inscrits est la moyenne de trois observations, dont les différences n'excédaient pas $\frac{2}{10}$ de millimètre.

DIAMÈTRE DES TUBES		FLÈCHES DE RUPTURE	
extérieur.	Intérieur.	de la surface convexe.	de la surface concave.
mm	mm	mm	mm
2,46	"	5,32	"
3,75	"	6,01	"
"	7,34	7,04	7,03
"	10,50	6,94	7,10
"	12,34	6,59	6,78
"	15,82	5,70	5,79

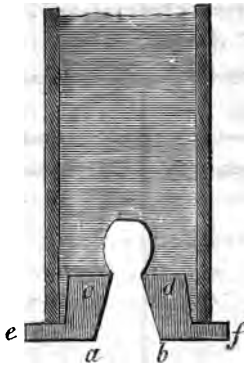
Dans les deux premiers tubes, la surface convexe de rupture s'appuyait sur le bord extérieur, et présentait un renflement qui dépassait le diamètre extérieur du tube, *fig. 2.*



Fig. 2.

La surface concave n'offrait jamais le phénomène de la rupture, et ne faisait que s'élever dans le tube avec la colonne liquide elle-même à mesure qu'on soulevait la vis. M. Duprez a pensé que la surface concave de rupture, si elle existait, devait avoir une forme renflée comme la surface convexe, et ne pouvait, par conséquent, s'observer dans un tube cylindrique; mais une modification fort simple de l'expérience lui a permis de l'obtenir. Il a mastiqué, à la partie inférieure d'un tube de verre, une pièce de cuivre percée d'un orifice conique *abcd*, fig. 3, et munie d'un

Fig. 3.



rebord extérieur *ef*, et il a expérimenté avec ce tube comme avec les précédents. La surface concave inférieure du liquide s'appuyait alors sur le bord *cd*, et à l'instant de la rupture elle présentait la forme renflée qui est indiquée sur la figure. La flèche de rupture a été de $4^{\text{mm}},50$, le diamètre de l'orifice *cd* étant de $1^{\text{mm}},44$.

On voit, par le tableau précédent, que la flèche de rupture de la surface concave ou de la surface convexe augmente d'abord avec le diamètre du tube, mais qu'elle atteint bientôt son maximum, et devient assez rapidement décroissante. Il résulte de là que, dans des tubes un peu larges, les surfaces d'équilibre stable sont toujours très-peu différentes

d'une surface plane (1). On voit également que les flèches de rupture diffèrent très-peu l'une de l'autre, dans le cas de la surface convexe et dans le cas de la surface concave. M. Duprez pense qu'on peut regarder ces deux flèches comme égales, leur différence étant de l'ordre des erreurs d'observation.

Enfin, M. Duprez est parvenu à suspendre une colonne liquide dans un tube de près de 20 millimètres de diamètre intérieur (2), en maintenant d'abord l'orifice du tube fermé par une plaque solide et horizontale, et faisant ensuite glisser cette plaque dans le sens horizontal. Avec un tube de 19^{mm},14 de diamètre intérieur, on a même pu déterminer les flèches de rupture; on a trouvé 3^{mm},76 pour la surface convexe, et 3^{mm},95 dans le cas de la surface concave.

(1) M. Duprez pense que dans un tube très-large l'équilibre serait instable, même avec une surface inférieure plane; mais les raisons qu'il donne à l'appui de cette opinion ne nous paraissent pas bien concluantes. L'expérience montre seulement que la stabilité de l'équilibre est d'autant moins assurée que le diamètre du tube est plus large, et que, pour un certain diamètre, les limites de la stabilité sont si resserrées que, dans la pratique, l'équilibre devient impossible à observer. Mais une théorie mathématique rigoureuse pourrait seule nous apprendre si l'équilibre devient jamais absolument instable. M. Duprez annonce que cette théorie fera l'objet d'un second Mémoire. (V.)

(2) Ce diamètre est égal ou supérieur à celui de l'orifice des bouteilles ordinaires. La suspension de l'eau dans une bouteille renversée serait donc possible à obtenir, à l'aide de précautions convenables.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. exter. fixe et corrige	Therm. inter- naut.	Barom. à 0°.	Therm. exter. fixe et corrige	Therm. inter- naut.	Barom. à 0°.	Therm. exter. fixe et corrige	Therm. inter- naut.	Barom. à 0°.	Therm. exter. fixe et corrige	Therm. inter- naut.	Maxima.	Minima.		
1	763,27	18,1	18,6	761,64	22,2	22,1	761,45	21,0	24,0	762,68	19,1	18,9	24,1	14,8	Brou : vapeurs.	N. E.
2	764,67	17,4	17,7	764,33	22,1	22,7	764,03	23,5	23,4	764,58	19,1	19,1	24,7	13,4	Vapeurs épaissies.	N. E.
3	764,80	18,7	18,6	764,31	22,4	22,5	763,55	21,1	23,9	764,01	18,8	18,9	24,1	13,0	Brou.	N. N. E.
4	764,93	18,0	17,7	763,13	21,3	21,2	762,55	22,1	23,2	762,86	19,1	19,4	24,9	13,0	Brou.	N. E.
5	764,11	18,3	18,3	762,58	22,9	22,1	764,02	23,3	23,2	762,80	18,2	18,9	24,6	13,0	Brou.	N. E.
6	760,93	18,7	14,9	762,58	21,6	24,3	762,56	22,6	22,6	762,07	17,8	17,4	23,0	13,9	Brou.	N. E.
7	760,38	14,5	13,9	759,76	16,1	16,2	758,50	17,3	17,3	759,36	13,2	13,7	17,7	12,6	Brou.	N. E.
8	759,87	13,9	13,0	759,26	16,5	16,8	758,45	17,7	17,8	759,50	13,5	14,0	17,9	8,9	Brou.	N. fort.
9	761,48	13,5	13,5	761,13	16,9	17,3	760,46	18,1	18,2	761,14	13,6	12,5	18,3	8,2	Brou.	N. fort.
10	761,72	17,3	15,1	761,00	19,1	19,2	760,27	20,5	20,3	760,02	13,7	15,0	20,7	6,6	Brou.	N. N. E.
11	760,95	16,4	16,5	759,80	23,5	23,6	759,15	25,0	25,5	758,51	17,7	19,1	25,6	10,3	Brou.	N. E.
12	759,18	18,1	17,7	759,25	21,5	21,5	758,55	21,1	20,7	758,51	18,3	21,9	25,9	13,3	ouvert.	N. E.
13	758,48	20,0	19,9	758,25	20,0	23,2	758,78	26,7	27,0	758,04	21,7	21,9	27,4	17,2	ouvert.	N. fort.
14	758,48	20,7	20,8	758,25	21,2	23,0	758,78	26,7	27,0	758,04	21,7	21,9	27,4	17,2	ouvert.	N. fort.
15	759,47	20,2	20,8	758,55	21,0	23,0	758,78	26,7	27,0	758,04	21,7	21,9	27,4	17,2	ouvert.	N. fort.
16	759,47	21,8	21,0	758,55	21,0	23,0	758,78	26,7	27,0	758,04	21,7	21,9	27,4	17,2	ouvert.	N. fort.
17	753,49	24,8	21,0	753,55	19,0	20,0	753,42	20,9	20,5	752,72	15,6	15,8	22,6	17,2	ouvert.	N. fort.
18	752,60	17,3	16,3	763,35	16,0	14,5	761,27	13,6	13,3	762,73	12,8	13,8	20,4	18,7	ouvert.	N. fort.
19	752,60	17,6	17,0	762,25	15,7	20,0	761,48	22,4	22,4	761,92	15,5	13,9	22,6	11,6	Nuageux ; éclairc. au S.	N. fort.
20	750,21	19,0	18,0	758,26	22,5	22,4	757,06	23,4	23,7	758,00	17,5	17,5	22,6	10,5	Nuageux ; éclairc. au S.	N. fort.
21	751,18	15,5	15,3	760,91	17,1	17,6	760,75	17,3	17,4	761,86	11,5	11,8	19,0	9,2	Nuageux ; sol. par inst.	N. fort.
22	764,39	13,2	13,0	764,17	14,5	14,5	763,75	14,3	14,3	763,56	8,7	9,2	15,2	10,5	ouvert.	N. fort.
23	764,70	10,7	10,9	764,08	11,7	11,6	763,14	13,3	13,3	763,56	13,2	13,6	14,9	7,5	ouvert.	N. fort.
24	764,72	11,2	11,0	763,58	11,3	11,3	763,14	13,3	13,3	763,56	13,2	13,6	14,9	7,5	ouvert.	N. fort.
25	764,72	11,2	11,0	763,58	11,3	11,3	763,14	13,3	13,3	763,56	13,2	13,6	14,9	7,5	ouvert.	N. fort.
26	766,35	11,7	11,5	766,01	15,0	13,0	765,18	15,7	14,8	765,80	12,0	12,4	16,3	5,8	Nuageux ; sol. et au S.	N. E.
27	761,93	13,1	12,6	761,08	17,1	17,2	760,48	18,3	18,0	762,47	13,0	13,0	18,8	6,9	Nuageux ; nu halo	N. E.
28	761,93	12,3	12,0	761,35	17,1	17,2	760,48	18,3	18,0	762,47	13,0	13,0	18,8	6,9	Nuageux ; nu halo	N. E.
29	760,51	14,7	14,0	759,71	19,3	19,0	758,96	20,7	20,7	759,89	14,4	14,8	19,5	7,1	Brou.	N. E.
30	761,08	14,7	14,0	760,80	18,9	19,0	760,34	20,7	20,5	761,88	13,7	15,0	19,1	8,7	Brou.	N. E.
31	761,08	13,5	13,5	760,80	18,9	19,0	760,34	20,7	20,5	761,88	13,7	15,0	19,1	8,7	Brou.	N. E.

(*) Une observation a été faite à 3 h. 30^m : baromètre corrigé = 763^m,12 ; thermomètre tournant = 18° 6. Quantité d'eau recueillie pendant le mois : Cour, 13^m,65 ; terrasse, 12^m,48.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — OCTOBRE 1854.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MATIN. Temps vrai.		MIDI. Temps vrai.		3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.		9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.		THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL. à midi	VENTS à midi.
	Therm. extér. fixe et corrigé.	Therm. extér. mouvant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé.	Therm. extér. mouvant.	Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corrigé.	Therm. extér. mouvant.	Maxima.	Minima.		
1	762,60	(1)16,7	762,35	19,3	19,2	761,51	20,1	20,4	761,49	20,7	8,8	E.
2	759,88	15,0	758,27	17,3	17,3	755,93	19,5	19,5	756,52	21,4	6,8	S. E.
3	753,92	13,5	753,23	20,7	20,3	753,09	20,3	20,3	753,31	21,4	13,7	S. N. O.
4	753,46	15,6	754,48	17,9	17,9	753,98	16,3	16,3	753,41	19,9	13,7	O.
5	752,95	17,7	752,78	19,7	19,7	751,31	19,0	19,0	750,52	20,9	13,7	N. O. fort.
6	747,96	16,6	747,31	20,9	20,4	748,12	22,2	21,6	746,83	16,5	15,6	O.
7	750,38	18,7	749,72	20,3	20,1	755,00	16,3	16,5	755,89	21,0	14,5	N. O. fort.
8	757,61	14,2	756,55	19,6	20,0	754,79	22,1	22,0	752,81	21,7	14,5	S. O.
9	751,13	17,9	751,63	19,2	19,0	751,20	17,7	17,8	753,87	22,3	10,2	S. E.
10	758,94	16,5	758,75	17,2	17,0	755,70	18,4	18,3	752,03	22,1	11,9	N. O.
11	758,99	16,5	758,75	17,2	17,0	755,70	18,4	18,3	752,03	22,1	12,8	N. O.
12	756,37	11,7	756,37	13,8	13,2	755,38	13,9	13,8	757,13	20,6	7,8	N. O.
13	763,64	8,5	766,04	11,6	11,5	755,38	13,9	13,8	757,13	20,6	7,8	N. N. E.
14	763,43	9,2	764,98	12,7	12,7	753,53	12,3	13,2	759,81	17,6	9,4	N. N. E.
15	761,04	9,6	760,40	12,0	12,0	753,33	11,6	11,5	751,53	10,9	11,7	N. O.
16	758,89	9,5	756,55	11,2	11,0	753,55	9,4	9,4	735,40	7,2	10,4	S. E.
17	743,68	8,6	739,79	9,5	8,6	735,50	9,4	9,0	746,59	8,8	8,5	S. E.
18	751,72	6,7	742,94	9,9	9,8	744,58	10,4	10,0	746,59	8,8	8,5	O.
19	752,99	10,2	752,34	10,5	10,0	753,37	10,0	9,8	754,58	8,2	8,3	O.
20	752,99	8,5	752,34	12,3	11,8	745,35	9,1	8,5	744,23	11,4	6,7	S. O.
21	746,56	8,0	747,36	13,4	13,2	746,77	11,1	11,1	750,58	9,2	9,2	S. O.
22	748,09	10,0	746,67	13,4	13,2	746,77	11,1	11,1	750,58	9,2	9,2	S. O.
23	748,09	9,6	743,85	11,9	11,7	743,92	11,9	12,5	745,45	8,8	8,6	S. O.
24	748,93	7,5	748,10	11,5	11,4	746,91	11,2	11,1	738,45	9,1	8,8	S. O.
25	737,22	13,3	735,70	14,0	13,7	734,93	13,9	13,8	737,75	9,8	9,5	S. O.
26	762,42	8,1	762,86	11,1	10,8	753,09	10,9	10,6	756,21	6,2	6,8	S. O.
27	763,81	6,4	765,20	10,4	10,3	765,71	11,4	11,2	768,32	5,3	5,7	S. O.
28	769,18	4,6	769,38	9,7	9,8	766,71	11,7	11,8	768,32	6,5	6,8	S. O.
29	765,89	6,3	765,30	12,2	12,8	763,24	16,0	16,1	763,87	10,1	10,5	S. E.
30	762,56	12,2	763,21	15,7	15,2	763,21	16,0	16,1	762,01	9,0	10,3	S. E.
31	762,56	8,6	761,70	15,7	14,0	761,56	16,9	17,2	761,07	11,2	11,2	S. E.

(1) Le soleil donnait sur le thermomètre, — (2) Cette observation a été faite à 9 h. 10'. — (3) Cette observation a été faite à 9 h. 14'.
 (4) Cette observation a été faite à 9 h. 16'. — (5) Cette observation a été faite à 9 h. 18'.
 Quantités d'eau de pluie recueillies pendant le mois : 106,66 millimètres; thermomètre tournant = 9° 6'.
 Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XLII. (3^e Série.)

	Pages.
Du rôle électrochimique de l'oxygène; par M. VIARD.....	5
Mémoire sur plusieurs sulfites nouveaux à base d'oxydes mercurique et cuivreux; par M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.	23
Mémoire sur les éthers cyaniques et cyanuriques, et sur la constitution des amides; par M. ADOLPHE WÜRTZ.....	43
Sur la coloration des sels manganoux; par M. GORGEU.....	70
Nouvelles recherches sur les impressions colorées produites lors de l'action chimique de la lumière; par M. EDMOND BECQUEREL.....	81
Mémoire sur l'alcool butylique; par M. ADOLPHE WÜRTZ...	129
Description de quelques appareils qui facilitent les expé- riences de l'électricité dynamique, avec quelques expé- riences à l'appui; par M. BILLET.....	168
De l'action des protosels de fer sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine. Nouvelle méthode de formation des bases organiques artificielles de Zinin; par M. A. BÉCHAMP....	186
Note sur la conversion du protoxyde de plomb en minium, à la température ordinaire; par M. A. LEVOL.....	196
Sur les huiles et leurs falsifications; par M. C. CALVERT (de Manchester).....	199
Mémoire sur la décomposition des sels de cuivre par la pile et la loi des équivalents électrochimiques; par M. L. SORET.....	257
Étude chimique des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive et Saint-Yorre; analyses des eaux minérales de Médague, Châteldon, Brugheas et Seuillet; par M. BOUQUET.....	278
Observations météorologiques du mois de juillet 1854....	383
Observations météorologiques du mois d'août 1854.....	384

	Pages.
*Nouvelles recherches sur les principes qui régissent le dégagement de l'électricité dans les actions chimiques; par M. BECQUEREL	385
Sur le dimorphisme dans les substances actives. Tétartoédrerie; par M. L. PASTEUR	418
Études chimiques sur les eaux pluviales et sur l'atmosphère de Lyon et de quelques points des environs, pendant les années 1852 et 1853; par M. A. BINEAU	428
Observations sur la présence de l'arsenic et sa quantité dans les eaux du Mont-Dore, de Saint-Nectaire, de la Bourboule et de Royat; par M. THENARD	485
Observations météorologiques du mois de septembre 1854.	508
Observations météorologiques du mois d'octobre 1854	509
Mémoires sur la chimie publiés à l'étranger.	
Extraits par M. WURTZ.	
Sur l'influence de l'eau dans les décompositions chimiques; par M. H. ROSE	106
Sur la composition du suif de mouton, de la graisse d'homme et du blanc de baleine; par M. W. HEINTZ	113
Sur la stéarine; par M. DUFFY	118
Sur l'huile essentielle d' <i>Osmitopsis asteriscoïdes</i> ; par M. DE GORUP-BESANEZ	121
Recherches sur l'acétone; par M. STADELER	226
Recherches sur l'acide tannique de la noix de galle; par M. ADOLPHE STECKER	231
Note sur une nouvelle série d'acides organiques sulfurés; par M. A. KÉKULÉ	240
Sur le pyrotartrate d'ammoniaque et la bipyrotartramide; par M. ARPPE	242
Sur la quercitrine; par M. L. RIGAUD	244
Sur un nouveau mode de formation de l'éthyliaque; par M. GÖSSMANN	246
Sur la formation artificielle de la taurine; par M. AD. STRECKER	363
Sur la décomposition de la brucine par l'acide nitrique; par M. AD. STRECKER	366

	Pages.
Recherches sur la constitution de la quinine; par M. AD. STRECKER.....	369
Action de l'iode et du chlore sur le nitrate d'argent; par M. WELTZIEN.....	373
Sur l'acide benzamique; par M. GERLAND.....	495
Faits pour servir à l'histoire de la leucine; par M. GOSSEL.....	39

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Mémoire sur la chaleur dégagée par les courants électriques; par M. CLAUSIUS.....	122
Mémoire sur la conductibilité électrique du verre échauffé; par M. BUFF.....	125
Mémoire sur la conductibilité électrique développée par la chaleur dans les corps mauvais conducteurs; par M. BEETZ.....	247
Mémoire sur les rapports de la couleur intérieure et de la couleur superficielle des corps; par M. HÄIDINGER.....	249
Note sur l'électricité dissimulée; par M. RIESS.....	373
Mémoire sur l'électrisation par influence et la théorie du condensateur; par M. RIESS.....	376
Mémoire sur un cas particulier de l'équilibre des liquides; par M. F. DUPREZ.....	500
Table des matières du tome XLII.....	510

PLANCHES.

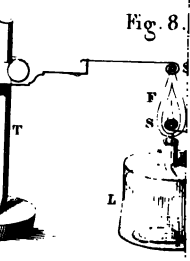
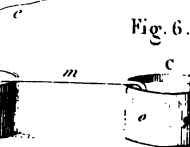
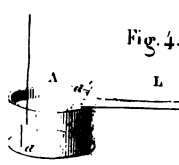
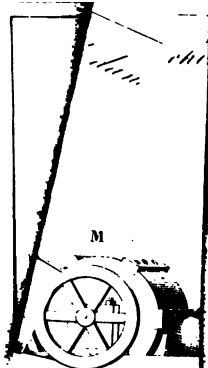
Pl. I. — Appareils pour l'électricité dynamique.

Pl. II. — Recherches sur les principes qui régissent le développement de l'électricité dans les actions chimiques. — Sur le dimorphisme dans les substances actives.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-DEUXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

Rue du Jardinnet, n° 12.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L





1

1

MAY 6 1939

1

