
ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Tome XIX; 1890.

H. LESCOEUR. — Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues, p. 35-67 (2^e Mémoire).

L'auteur applique la méthode décrite dans son premier Mémoire ⁽¹⁾ à l'étude de la dissociation des hydrates formés par les acides iodique, borique, arsénique, oxalique ainsi que par les oxydes de baryum et de strontium.

Les composés examinés se partagent en deux groupes :

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XVI, p. 378; 1889. — *Journal de Physique*, 2^e série, t. IX, p. 391.

I. Ceux qui possèdent, à la température ordinaire, une tension de dissociation voisine de la tension maximum de la vapeur d'eau. Ils sont, par suite, efflorescents. Ils cessent d'exister lorsque la température s'élève. Ce sont :

L'hydrate borique.....	$\text{Bo}^2(3 + x)\text{H}^2\text{O}$
L'hydrate oxalique.....	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4(2 + x)\text{H}^2\text{O}$
L'hydrate de baryte.....	$\text{BaO}(9 + x)\text{H}^2\text{O}$
L'hydrate de strontiane.....	$\text{SrO}(9 + x)\text{H}^2\text{O}$

II. Ceux qui ont, à la température ordinaire, des tensions relativement faibles. Ils ne s'effleurissent pas. Ils se divisent en deux classes :

1° Les uns possèdent, à 100°, des tensions de dissociation plus ou moins fortes, mais sensibles. Cette classe comprend :

L'hydrate oxalique.....	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$
Les hydrates de baryte.....	$\text{BaO}, 9\text{H}^2\text{O}$ et $\text{BaO}, 2\text{H}^2\text{O}$
Les hydrates de strontiane.....	$\text{SrO}, 9\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SrO}, 2\text{H}^2\text{O}$
L'acide iodique hydraté.....	$\text{I}^2\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$
L'acide borique ordinaire.....	$\text{Bo}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$

2° Les autres ne commencent à s'effleurir qu'à des températures supérieures. Ce sont :

L'hydrate de baryte.....	$\text{BaO}, \text{H}^2\text{O}$
L'hydrate de strontiane.....	$\text{SrO}, \text{H}^2\text{O}$
L'acide borique monohydraté.....	$\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$
L'hydrate arsénique.....	$\text{As}^2\text{O}^5, \frac{3}{2}\text{H}^2\text{O}$

E. BICHAT et A. GUNTZ. — Étude sur la production de l'ozone par les décharges électriques, p. 131-144.

MM. Bichat et Güntz ont étudié soigneusement les diverses circonstances qui influent sur la production de l'ozone par les décharges disruptives.

I. On fait passer un courant lent d'oxygène sous pression constante dans un appareil formé d'un fil de platine de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre tendu suivant l'axe d'un cylindre de même métal. Le fil est réuni à l'un des pôles d'une machine de Holtz et avec un électromètre absolu ; le cylindre est mis en communication

avec la Terre par l'intermédiaire d'un galvanomètre; enfin un *trop-plein* de M. Mascart permet d'obtenir un débit constant.

L'ozone était dosé en le faisant barboter dans une solution titrée formée par un mélange d'arsénite de soude, d'iodure de potassium et d'un excès de bicarbonate de soude. L'ozone est absorbé instantanément; il suffisait alors de titrer l'acide arsénieux restant en dissolution par une solution d'iode équivalente en présence de l'empois d'amidon.

On a obtenu les résultats suivants :

Déviation galvanométrique.	Effluve			
	positif.		négatif.	
	Potentiel (C.G.S.).	Ozone produit.	Potentiel (C.G.S.).	Ozone produit.
20	14,6	0 ^{mm} , 2	12,68	2 ^{mm} , 05

On voit donc que, pour un même *débit*, l'effluve négatif fournit une quantité d'ozone dix fois plus grande que l'effluve positif.

On obtient un résultat analogue en faisant agir sur l'oxygène l'effluve produit entre une pointe de platine et un disque du même métal. La différence entre les poids d'ozone produits quand la pointe est successivement positive et négative est moins grande que dans le cas du fil, mais elle est encore très nette; elle augmente d'ailleurs avec la distance de la pointe au disque.

Si l'on admet que la production de l'ozone est due à une élévation de température produite par l'effluve, et non au passage dans l'oxygène d'une certaine quantité d'électricité, ce résultat s'explique : l'effluve négatif est en effet plus chaud que l'effluve positif.

Si, dans cet appareil simple, on fait varier le débit ou le potentiel, on constate que le poids d'ozone formé, par une même vitesse de courant d'oxygène, augmente avec le débit et le potentiel; mais il n'y a aucune relation simple entre ces divers éléments. Ce poids d'ozone varie d'abord proportionnellement au carré du potentiel, mais cette loi n'est vraie que pour des potentiels inférieurs à 20 (C.G.S.). La loi de Faraday, en particulier, n'est pas applicable.

II. En employant un appareil plus complexe, celui de M. Berthelot, par exemple, dans lequel deux diélectriques, le verre et l'oxygène, séparent les conducteurs entre lesquels doit se produire la décharge disruptive, on constate qu'il y a, à chaque décharge, illumination de l'appareil pourvu que l'étincelle soit suffisamment longue. Il se produit, dans l'oxygène, entre les deux surfaces vitreuses en regard, une infinité d'étincelles constituant le phénomène connu sous le nom de *pluie de feu*. Elles sont d'autant plus brillantes que la résistance du circuit est plus faible. On constate en même temps que le poids d'ozone produit varie avec cette résistance et qu'il est d'autant plus faible que l'étincelle est moins lumineuse ou moins chaude.

Si, entre les deux armatures d'un tube à ozone de M. Berthelot, reliées à une machine de Holtz, on maintient une différence de potentiel constante, on n'obtient que des traces d'ozone. En même temps, on constate dans l'obscurité qu'il ne se produit que de maigres étincelles, d'une manière fort irrégulière et à de rares intervalles.

En réunissant les armatures du même tube, à un excitateur muni de boules de 1^{cm} de diamètre, on ne commence à apercevoir la pluie de feu que si la distance explosive est supérieure à 1^{mm},75. C'est la valeur en air de l'intervalle qui sépare les armatures, en admettant le nombre 6 comme pouvoir inducteur spécifique du verre par rapport à l'air. Tant que les étincelles ne sont pas visibles dans l'appareil, il ne se produit pas d'ozone. Donc la production d'ozone n'est pas due à la polarisation du diélectrique oxygène ou à l'état de déformation qui l'accompagne.

Enfin de nombreuses expériences faites avec l'appareil de M. Berthelot ont montré qu'il n'y a aucune relation simple entre le poids d'ozone formé et la différence de potentiel aux armatures.

Ces résultats montrent que la formation de l'ozone est surtout liée à l'élévation plus ou moins considérable de la température de l'oxygène sous l'action des décharges électriques.

L'oxygène se trouve placé dans des conditions analogues à celles que l'on obtient dans le tube chaud-froid de M. H. Sainte-Claire Deville. MM. Troost et Hautefeuille ont montré, en effet, qu'en employant cet ingénieux appareil, on pouvait obtenir de l'ozone sans faire intervenir l'électricité en aucune façon.

III. Les mesures électriques, faites dans le cas de l'appareil simple (pointe et disque), permettaient d'évaluer en valeur absolue l'énergie mise en jeu. Le galvanomètre mesure le débit, l'électromètre donne le potentiel. D'autre part, du poids d'ozone obtenu, on pouvait déduire la chaleur absorbée par sa formation. Des mesures calorimétriques ont montré que, sur 250 petites calories fournies par les décharges, sous un potentiel correspondant à une distance explosive d'environ 9^{mm} , une seule était employée à produire de l'ozone. Le rendement de l'appareil est donc très faible.

Il n'en est pas de même avec l'appareil de M. Berthelot. En mesurant la capacité d'un tube à ozone et en s'arrangeant de manière que les décharges se produisent comme précédemment pour une distance explosive de 9^{mm} , on trouve un rendement considérable. Ainsi, dans un tube de 37^{cc} de capacité, sur 29 petites calories fournies par les décharges, 26 sont employées à produire l'ozone, l'expérience étant faite à -20° .

L.-F. NILSON et O. PETERSSON. — Sur le poids moléculaire du chlorure d'aluminium, p. 145-171.

C. FRIEDEL. — Remarques à l'occasion du Mémoire précédent, p. 171-173.

MM. Nilson et Pettersson ont étudié la vapeur du chlorure d'aluminium aux températures élevées à l'aide du procédé Dulong et aux températures basses à l'aide du procédé Dumas.

Ces auteurs tirent de leurs expériences les conclusions suivantes :

1° A partir du point d'ébullition, le chlorure d'aluminium se trouve en continuelle dissociation avec la température croissante et n'atteint l'état gazeux parfait qu'au delà de 800°C. , où le poids spécifique de sa vapeur $\sigma = 4,55$ correspond parfaitement à la formule moléculaire $\text{AlCl}_3 = 133,15 (\sigma = 4,6)$ et n'en diffère que très légèrement, même aux températures les plus hautes que l'on puisse produire.

2° Il faut considérer l'aluminium comme un élément actuellement trivalent.

M. Friedel fait observer que ces conclusions sont trop absolues et que, selon toutes probabilités, le chlorure d'aluminium a une

densité de vapeur correspondant à la formule Al^2Cl^6 entre 200° et 400° ; il en a une deuxième correspondant à la formule AlCl^3 au-dessus de 800° .

M. MASCART. — Sur la mesure du champ magnétique terrestre, p. 289-305.

M. Mascart examine dans tous ses détails la méthode de Gauss généralement en usage pour l'étude du magnétisme terrestre et les corrections qu'elle comporte.

L'auteur a montré, dans un précédent Mémoire ⁽¹⁾, que l'aimantation induite par le champ terrestre sur les barreaux qui servent aux observations apporte, dans la mesure du champ, une incertitude qui affecte le chiffre des millièmes.

Il montre, dans le Mémoire actuel, que la détermination expérimentale du second terme dans la formule de Gauss

$$\text{tang } \delta = \frac{2M}{HR^3}(1 + p + p_1 + \dots)$$

entraîne également une cause d'erreur qui affecte le chiffre des millièmes. Ces causes d'erreur paraissent échapper à la précision des observations.

Quand on tient compte, en outre, de l'aimantation induite sur le barreau dans la mesure des oscillations, on voit finalement que l'emploi des aimants ne permet pas de connaître sûrement la valeur du champ terrestre avec quatre chiffres exacts.

J. VIOLLE et TH. VAUTHIER. — Sur la propagation du son à l'intérieur d'un tuyau cylindrique, p. 306-345.

Les auteurs, utilisant une conduite souterraine destinée à amener dans la ville de Grenoble les eaux de Rochefort, ont repris l'étude de la propagation du son dans un tuyau cylindrique. Ils ont considéré particulièrement les points omis ou laissés en litige par Regnault.

La portion utilisée de la conduite se composait de deux tuyaux parallèles de $0^m,70$ de diamètre, présentant en ligne droite une

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVIII, p. 35; 1889.

longueur de $6^{\text{km}}, 375$ environ. Ces deux tuyaux pouvaient être employés isolément, ouverts ou fermés; on pouvait aussi les réunir à leurs extrémités par un coude demi-circulaire de même diamètre intérieur que les tuyaux

MM. Violle et Vauthier ont employé les appareils qui avaient servi autrefois à Regnault; ils n'ont changé que les membranes qu'ils ont prises beaucoup plus minces et plus sensibles. Ils ont aussi employé avantageusement les tambours manométriques de M. Marey. Enfin l'oreille leur a permis diverses constatations.

L'onde sonore a été produite au moyen de pistolets ou d'instruments de musique.

Ces expériences ont permis d'établir les faits suivants :

1° Quelle que soit la nature de l'ébranlement initial, l'onde sonore, par le fait même de sa propagation, tend vers une forme simple, déterminée.

2° Cette forme une fois atteinte, les différentes parties de l'onde se propagent avec une même vitesse uniforme qui doit être regardée comme la vitesse normale de propagation du son.

3° L'ébranlement provoqué par un coup de pistolet présente d'abord une forme complexe, et les diverses parties se transportent avec des vitesses différentes; mais le sommet de l'onde prend promptement la vitesse normale, tandis que le front, parti avec une vitesse trop grande, ralentit progressivement son allure, en tendant vers cette même vitesse normale.

4° L'intensité du son du pistolet n'a aucune action sur la vitesse normale; mais l'excès de vitesse du front croît avec l'intensité.

5° Dans les limites entre lesquelles varie habituellement l'intensité des sons musicaux, elle ne modifie en rien leur vitesse de propagation, laquelle atteint très vite la valeur normale.

6° Les différences de hauteur des sons musicaux sont également sans influence sur leur vitesse de propagation.

7° Dans un tuyau de $0^{\text{m}}, 7$, le coup d'un pistolet chargé à 3^{gr} de poudre s'entend à plus de 13^{km} , le chant d'une flûte de 16^{pi} frappe encore l'oreille à 6^{km} ; mais l'un et l'autre disparaissent comme son quand l'ébranlement initial s'est fondu en une onde unique, que les membranes suivent aisément au delà de 50^{km} .

8° La vitesse de propagation du son à l'air libre est plus grande

que dans un tuyau, où l'influence des parois amène un retard en raison inverse du diamètre et dépassant $0^m,46$ pour le son du pistolet transmis dans un tuyau de 1^m de diamètre.

9° La vitesse normale de propagation du son dans l'air libre sec et à 0° est par seconde

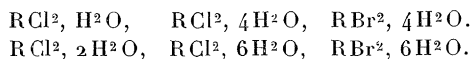
$$331^m,10,$$

l'erreur probable étant inférieure à $0^m,10$.

H. LESCOEUR. — Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (3^e Mémoire), p. 533-556.

Dans ce Mémoire, l'auteur a étudié les hydrates formés par les chlorures de calcium, strontium, baryum, manganèse, nickel, cobalt et par les bromures de sodium et de strontium.

Les combinaisons de ces haloïdes avec l'eau appartient aux types



On n'a pas rencontré les hydrates avec trois ou cinq molécules d'eau de cristallisation.

Les chlorures offrent normalement le type RCl^2 avec 1, 2 et 6 H^2O ; le type $\text{RCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ se produit dans des conditions moins générales. Plus la température à laquelle a lieu la cristallisation est basse, plus les hydrates qui prennent naissance sont riches en eau de cristallisation.

Les hydrates des sels haloïdes peuvent être classés à peu près comme il suit par rapport à leur dissociation :

	Tension de dissociation	
	à $+20^{\circ}$.	à $+100^{\circ}$.
	<small>mm</small>	
Na Br, $4\text{H}^2\text{O}$	7,65	»
Sr Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	5,6	»
Ni Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	4,6	»
Mn Cl ² , $4\text{H}^2\text{O}$	3,8	»
Ba Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	»	623 ^{mm}
Sr Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	»	409
Ca Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	2,3	»
Ba Cl ² , H^2O	»	271
Sr Cl ² , $2\text{H}^2\text{O}$	1,8	235
Mg Cl ² , $6\text{H}^2\text{O}$	»	74
Ca Cl ² , $2\text{H}^2\text{O}$	»	60
Sr Br ² , $6\text{H}^2\text{O}$	1,7	»

Tous les hydrates à une molécule d'eau, à l'exception de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne se dissocient qu'au-dessus de 100° . Plusieurs perdent de l'acide chlorhydrique en même temps que leur dernière molécule d'eau.

Les haloïdes se dissolvent dans l'eau en donnant une solution saturée de tension maximum variable. Quand cette tension est faible, ils sont déliquescents.

Voici classés, suivant leurs grandeurs décroissantes, les tensions maxima à $+20^\circ$ des solutions saturées d'un certain nombre de ces composés. C'est leur échelle de déliquescence.

	Tension maximum à $+20^\circ$.
	mm
Chlorure de baryum.....	15,45
» potassium.....	13,55
» d'ammonium.....	13,14
Bromure de potassium.....	13,1
Chlorure de strontium.....	11,5
Iodure de potassium.....	11,2
Bromure de sodium.....	9,75
» strontium.....	9,1
Chlorure de nickel.....	8,6
» manganèse.....	8,0
» magnésium.....	5,75
» calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	5,4

Tome XX, 1890.

BERTHELOT et P. PETIT. — Recherches thermiques sur les camphres nitrés isomériques et sur le camphre cyané, p. 5-12.

Pour le *camphre nitré* dit α , deux combustions dans la bombe calorimétrique ont fourni pour 1 molécule : $1370^{\text{cal}},5$ à volume constant et $1371^{\text{cal}},4$ à pression constante. On a donc pour sa chaleur de formation à partir de ses éléments : $+89^{\text{cal}},1$. L'action de l'acide nitrique sur le camphre avec production de ce dérivé α développe $+7^{\text{cal}},3$.

Ce nombre est de l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des éthers nitriques : soit $+6^{\text{cal}},2$ pour l'éther nitrique ordinaire, $+4^{\text{cal}},7 + 3$ pour la nitroglycérine. Il fait prévoir l'aptitude explosive dans le composé. En fait, ce composé, projeté en

gouttelettes fines dans le fond d'un tube de verre préalablement chauffé au rouge, détone aussitôt. Le camphre nitré α , broyé avec une solution de soude étendue, se dissout intégralement. La chaleur dégagée a été trouvée égale à $+7^{\text{cal}},46$ à 23° . Elle représente la chaleur de neutralisation diminuée de la chaleur de dissolution, chacune de ces chaleurs étant d'ailleurs inconnue.

Le *nitrocamphre phénol* forme un hydrate à une molécule d'eau et la chaleur de combustion moléculaire de ce composé est $1332^{\text{cal}},8$ à volume constant, $1334^{\text{cal}},3$ à pression constante. La chaleur de formation est égale à $+195^{\text{cal}},2$.

La chaleur de dissolution de l'hydrate est $-2^{\text{cal}},76$, celle du composé anhydre $-1^{\text{cal}},80$. Il en résulte que la chaleur d'hydratation est $+0^{\text{cal}},96$, que la chaleur de combustion du composé anhydre est $1333^{\text{cal}},8$ à volume constant, $1335^{\text{cal}},3$ à pression constante et que sa chaleur de formation est $+135^{\text{cal}},2$.

L'action de l'acide nitrique sur le camphre avec formation de ce dérivé développe $+43^{\text{cal}},4$, nombre qui se rapproche de la chaleur de formation des dérivés nitrés aromatiques.

Il existe donc entre les deux camphres nitrés isomères la même différence qu'entre un corps nitré et un éther nitrique.

Il en résulte encore que le camphre nitré phénol doit être moins explosif que son isomère. C'est ce que l'expérience vérifie.

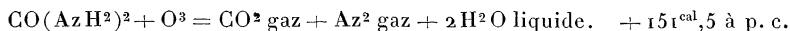
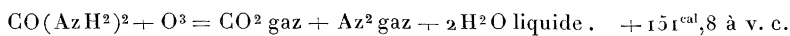
Traité par une solution alcaline (soude) étendue, le dégagement de chaleur $+12^{\text{cal}},7$ est comparable à la chaleur de formation des benzoates. L'addition d'un excès d'alcali ne donne pas lieu à un nouveau dégagement de chaleur. Le camphre phénol nitré se comporte donc sous ce rapport comme le trinitro-phénol; c'est un acide bien caractérisé.

Le *camphre cyané* a une chaleur de combustion moléculaire de $+1494^{\text{cal}},8$ à pression constante et $1496^{\text{cal}},3$ à volume constant; sa chaleur de formation est $+58^{\text{cal}},5$.

Un excès de soude étendue le dissout entièrement à 23° avec absorption de $-1^{\text{cal}},24$. Le phénomène thermique est ici la différence entre la dissolution et la neutralisation; mais on peut en induire que la chaleur de neutralisation doit être faible.

BERTHELOT et P. PETIT. — Sur la chaleur animale et sur les chaleurs de formation et de combustion de l'urée, p. 13-20.

La combustion de l'urée eut lieu facilement dans la bombe calorimétrique; la chaleur de combustion pour 1^{gr} fut 2530^{cal},1, soit



La formation de l'urée solide en partant du carbone (diamant) et de ses constituants gazeux dégage +80^{cal},8. La chaleur de dissolution vers 11° est — 3^{cal},58; on en déduit que la chaleur de formation de l'urée dissoute dans l'eau est +77^{cal},2 et que sa chaleur de combustion est +160^{cal},9.

La formation d'urée solide et d'eau liquide en partant de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque dégage +31^{cal},1 et la formation de l'urée dissoute en partant de l'acide carbonique dissous et de l'ammoniaque dégage +4^{cal},3.

La formation de l'urée en partant du carbonate d'ammoniaque dissous absorbe de — 6^{cal},4 à — 8^{cal},0, ce qui explique pourquoi elle n'a pas lieu directement. Au contraire, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque dissous dégage +6^{cal},4 à +8^{cal},0; aussi a-t-elle lieu aisément sous l'influence de ferments spéciaux.

La transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque en urée dégage environ +7^{cal},1.

L'oxydation complète de l'urée dégage une quantité de chaleur inférieure de 11^{cal},8 à celle de ses éléments combustibles supposés libres; mais cette oxydation complète n'a lieu que dans des circonstances exceptionnelles.

Il semble que l'azote amidé qui a concouru à constituer les principes immédiats des êtres vivants est brûlé bien plus difficilement que leur carbone et leur hydrogène. Cet azote est susceptible d'être converti en ammoniaque et, lorsqu'il est introduit dans l'organisme par les aliments, il est éliminé avec une perte très faible de son énergie.

BERTHELOT et PETIT. — Sur les différents états des carbones graphites et sur les dérivés chimiques qui leur correspondent, p. 20-45.

Les graphites obtenus par différents procédés ont été convertis en les oxydes graphitiques correspondants d'après la méthode décrite antérieurement ⁽¹⁾.

I. GRAPHITE DE LA FONTE. — *L'oxyde graphitique* a la composition suivante : C, 62,7 ; H, 1,3 ; O, 36,0 qui correspond à la formule empirique $C^7H^2O^3$ ou son multiple $C^{28}H^8O^{12}$ employée comme terme de comparaison. La saturation au moyen de l'eau de baryte indique la monobasicité pour la formule empirique ou la tétrabasicité pour la formule rationnelle.

Ce composé déflagre subitement lorsqu'il est porté à une certaine température. Sa décomposition, effectuée dans un tube scellé, par un échauffement régulier, produit de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; ces deux derniers dans le rapport de deux volumes du premier gaz pour trois du second.

L'oxyde pyrographitique est noir. — Il a fourni à l'analyse (cendres déduites) : C, 86,55 ; H, 0,70 ; O, 12,75. Il peut être représenté par la formule $C^{46}H^6O^5$.

II. GRAPHITE AMORPHE OU PLOMBAGINE. — L'oxyde graphitique a la composition suivante : C, 56,2 ; H, 1,5 ; O, 42,1 ; Az, 0,1 qui correspond à la formule $C^{56}H^{22}O^{31}$ ou $C^{22}H^8O^{12}$. La décomposition en vase scellé a fourni de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, dans des rapports voisins de 3 : 2. *L'acide pyrographitique* contenait : C, 83,85 ; H, 0,72 ; O, 15,43 pour 100 ; il peut être représenté par la formule $C^{44}H^6O^6$.

III. GRAPHITE ÉLECTRIQUE. — Le carbone converti en graphite dans l'arc électrique fournit un *oxyde graphitique* de composition C, 51,95 ; H, 1,55 ; O, 46,35 ; Az, 0,25 correspondant à la formule $C^{28}H^8O^{19}$ ou $C^{16}H^6O^{11}$.

La différence entre les trois oxydes graphitiques s'explique si

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Physique*, 4^e série, t. XIX, p. 409.

l'on regarde l'hydrogène comme existant à l'état d'eau et le carbone comme existant à la même dose dans tous les cas. On obtient ainsi :

Oxyde de la fonte	$C^{56}O^{16} + 4H^2O$
Oxyde de la plombagine . . .	$C^{56}O^{20} + 5H^2O$ ou $C^{14}O^{16} + 4H^2O$
Oxyde électrique	$C^{56}O^{28} + 5H^2O$ ou $C^{32}O^{16} + 3H^2O$

Les comparaisons peuvent être faites aisément en admettant qu'une même dose d'oxygène est unie, dans ces trois corps, à des carbones différemment condensés, à savoir C^{56} dans le premier, C^{14} dans le deuxième et C^{32} dans le troisième oxyde, ces condensations croissant suivant une progression régulière.

Les oxydes graphitiques et pyrographitiques furent brûlés dans l'oxygène comprimé à 25^{atm} , au sein de la bombe calorimétrique.

Oxyde graphitique de la fonte. — La chaleur de combustion moléculaire fut $2530^{cal},0$ à volume constant et $2527^{cal},7$ à pression constante.

Chaleur de formation à partir du carbone diamant . . .	$+388^{cal},7$
Chaleur de formation à partir du carbone graphite . . .	$+412^{cal},7$

La chaleur de combustion moléculaire de l'*oxyde pyrographitique* fut $4479^{cal},4$ à volume constant et $4478^{cal},8$ à pression constante. La chaleur de formation est

Depuis le carbone diamant	$+66^{cal},0$
Depuis le carbone graphite	$+89^{cal},0$

Ces chiffres ne donnent pas une idée exacte du phénomène, une portion de l'oxygène du composé ayant été fixée sous forme d'eau, au moment de sa formation, et, par conséquent, répondant à une perte d'énergie qu'on ne peut évaluer exactement. Mais, si l'on déduit la valeur maxima de cette perte, on voit que la chaleur développée pour chaque atome d'oxygène qui entre en combinaison est seulement $+15^{cal},3$, chiffre inférieur à la chaleur de formation de l'oxyde de carbone et, *a fortiori*, à celle de l'acide carbonique. Ce fait explique comment l'oxyde graphitique peut dégager de la chaleur en produisant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, par sa transformation pyrogénée, et même pourquoi l'excès d'énergie ainsi développé s'emmagine en partie

dans l'oxyde pyrographitique de façon à en former un composé endothermique.

La conversion de l'oxyde graphitique en oxyde pyrographitique dégage $+162^{\text{cal}},6$. Si l'on prend $0,25$ pour la chaleur spécifique moyenne des produits de la réaction, la température de décomposition est environ 600° .

Oxyde graphitique de la plombagine. — Chaleur de combustion moléculaire : $2637^{\text{cal}},7$ à volume constant; $2633^{\text{cal}},8$ à pression constante.

Chaleur de formation depuis le diamant, $+351^{\text{cal}},6$; depuis le graphite, $+365^{\text{cal}},6$.

Oxyde pyrographitique de la plombagine. — Chaleur de combustion à volume constant, $4157^{\text{cal}},0$; à pression constante, $4156^{\text{cal}},1$.

Chaleur de formation depuis le diamant, $+200^{\text{cal}},1$; depuis le graphite, $+222^{\text{cal}},1$.

Oxyde du graphite électrique. — Chaleur de combustion à volume constant, $2606^{\text{cal}},03$; à pression constante, $2602^{\text{cal}},0$.

Chaleur de formation depuis le diamant, $+383^{\text{cal}}$; depuis le graphite, $+397^{\text{cal}}$.

Les chaleurs de formation des oxydes graphitiques sont très différentes et caractérisent les différentes espèces. Ces chaleurs de formation rapportées à un même poids de carbone sont représentées par les nombres respectifs : $13,9$, $12,5$, $13,7$; nombres fort voisins malgré la différence considérable des doses d'oxygène fixées, lesquelles varient comme les nombres $4,5$ et 7 . Cette similitude dans la chaleur dégagée par des oxydations aussi inégales caractérise plus profondément la spécialité des divers radicaux graphites et celle des oxydes qui en dérivent.

BERTHELOT. — Sur la chaleur animale. Chaleur dégagée par l'action de l'oxygène sur le sang, p. 177-202.

Les expériences furent faites avec du sang de mouton défibriné recueilli dans un flacon qui a été complètement rempli et clos aussitôt. On l'a laissé reposer vingt-quatre heures. Ce sang, rutilant au moment où on l'a recueilli, a pris au bout des vingt-quatre

heures, la teinte brune du sang veineux. Sa densité était 1,057 à 9° et sa chaleur spécifique 0,872.

Le sang fut placé dans un calorimètre et l'on y fit passer pendant quinze minutes un courant d'azote saturé d'humidité. On fait ensuite passer un courant d'oxygène sec en observant la température à des intervalles très rapprochés. Avant de peser le calorimètre, on chasse l'oxygène contenu dans l'espace vide au moyen d'un courant d'azote.

Dans une expérience, 100 volumes de sang ont absorbé 20^{vol}, 2 d'oxygène; dans une autre, 18^{vol}, 5. La chaleur dégagée pour 32^{gr} d'oxygène était 14^{cal}, 63 dans le premier cas, 14^{cal}, 9 dans le second; en moyenne 14^{cal}, 77. La formation de l'oxyde d'argent développe +14^{cal}, 0; celle du bioxyde de baryum, 24^{cal}, 2; celle du bioxyde de plomb, 24^{cal}, 5 pour 32^{gr} d'oxygène. On voit donc que la chaleur dégagée dans la formation de l'oxyhémoglobine est du même ordre de grandeur que la chaleur de formation de plusieurs oxydes véritables.

La combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine développe +18^{cal}, 0 et 19^{cal}, 4, en moyenne +18^{cal}, 7 pour 28^{gr}. Ce chiffre est du même ordre que celui observé avec l'oxygène, mais un peu plus grand.

La chaleur développée par l'action de l'oxygène sur le sang est à peu près le $\frac{1}{7}$ de la chaleur d'oxydation du carbone par le même poids d'oxygène; il en résulte que la chaleur animale peut être décomposée en deux parties : une première portion, le $\frac{4}{7}$ environ, se dégagerait dans le poumon même, par la fixation de l'oxygène; tandis que les $\frac{6}{7}$ restants se développeraient au sein de l'économie, par les réactions proprement dites d'*oxydation* et d'*hydratation*.

Le développement de chaleur dans les poumons est presque exactement compensé par l'absorption de chaleur due à la réduction de l'acide carbonique à l'état gazeux et à celle de la vapeur d'eau. Le sang peut être tantôt refroidi, tantôt réchauffé dans le poumon, suivant les conditions de température et d'état hygrométrique du milieu ambiant, et, sans doute aussi, suivant les conditions normales ou pathologiques du milieu intérieur; mais ces échauffements, aussi bien que ces refroidissements, ne sauraient, dans l'état normal, s'écarter beaucoup de $\frac{1}{10}$ de degré.

P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET. — Sur la décomposition de la vapeur d'eau; Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique, p. 416-432.

Les auteurs se sont proposé de préciser les circonstances susceptibles de modifier la décomposition de la vapeur d'eau par les corps simples et de faire connaître les données numériques qui permettent d'exprimer la loi du phénomène dans chaque cas particulier.

Des mélanges d'oxygène et d'hydrogène en proportions exigées pour la formation de l'eau et contenant des proportions variables de chlore, ainsi que des mélanges d'hydrogène et de chlore en proportions exigées pour former de l'acide chlorhydrique avec des quantités variables d'oxygène furent soumis à l'action de l'étincelle électrique et le chlore résiduel dosé au moyen d'une solution titrée d'arsénite de soude. Si p représente la totalité de l'hydrogène qui entre en combinaison, p' la quantité qui se combine au chlore, le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ est indépendant de la pression initiale et de la nature de l'étincelle. Il est toujours plus petit que l'unité si le volume de chlore est supérieur à la moitié de l'hydrogène contenu dans le mélange et il diminue rapidement à mesure que la proportion de chlore augmente. Lorsque le volume de chlore est double de celui de l'hydrogène, la proportion d'eau déterminée par le passage de l'étincelle cesse d'être appréciable. Ces résultats sont en contradiction avec la loi de Bunsen.

Avec des volumes égaux d'hydrogène et de chlore et des proportions variables d'oxygène, le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ est toujours plus petit que l'unité et ne varie que dans des limites très restreintes lorsque l'on fait croître le rapport des volumes de l'oxygène et de l'hydrogène de 0,25 à 3.

Avec des volumes égaux des trois gaz, l'équilibre peut être représenté par la formule suivante



A. CROVA. — Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel, p. 480-504.

L'auteur a comparé, à l'aide d'un spectrophotomètre, pour

cinq longueurs d'onde différentes, l'intensité de la lumière diffusée par le ciel avec l'intensité de la lumière d'un carcel. Les mesures furent faites à des époques différentes, soit au sommet du mont Ventoux, soit à Montpellier, en se bornant à l'étude de la lumière zénithale. Ces mesures montrent clairement la prépondérance des rayons bleus dans la lumière du ciel. Si l'on représente par 100 l'intensité pour la longueur d'onde $0^{\mu},565$, on trouve, pour l'intensité de la lumière diffusée par le ciel :

	$\lambda = 0^{\mu},600.$	$\lambda = 0^{\mu},530.$
Au mont Ventoux.....	57	200
A Montpellier.....	65	167
A la lumière directe du Soleil..	74	147

Cette prépondérance des rayons bleus diminue à partir du matin jusqu'à midi, puis augmente de nouveau sans toutefois atteindre, l'après-midi, une valeur aussi grande que dans la matinée. Ces valeurs diffèrent d'ailleurs beaucoup d'une journée à l'autre.

Tome XXI, 1890.

CROVA et HOUDAILLE. — Observations faites au sommet du mont Ventoux, sur l'intensité calorifique de la radiation solaire, p. 188-205.

Les observations ont été faites simultanément au sommet du mont Ventoux à 1900^m d'altitude, au village de Bedoin dont l'altitude est de 300^m et la distance horizontale au sommet du Ventoux de 10^{km} et enfin à Montpellier. Les auteurs se sont servis de l'actinomètre enregistreur de Crova légèrement modifié.

Les courbes obtenues ont montré que :

1° Les oscillations continuelles de la courbe solaire, déjà observées à Montpellier, se produisent aussi au sommet du Ventoux, mais avec une amplitude moindre, et sans synchronisme avec elles.

2° La dépression de midi, observée presque constamment à Montpellier, s'accuse très nettement au Ventoux où elle est au moins aussi prononcée qu'à Montpellier; il est donc évident qu'elle est bien due à la migration verticale diurne de la vapeur d'eau, et non à l'influence du voisinage de la mer.

3° La constante solaire peut atteindre, à l'altitude de 1900^m, une valeur très voisine de 3^{cal}, à laquelle conduisent les travaux de M. Langley sur le mont Whitney. Il y a lieu de croire que, à des altitudes plus grandes, la méthode de l'enregistrement pourrait donner des valeurs un peu supérieures même à 3^{cal}.

4° Le degré de polarisation de la lumière diffusée par le ciel paraît augmenter avec la constante solaire, avec la pureté du ciel et la transparence calorifique de l'atmosphère.

5° La transmissibilité des radiations à travers l'atmosphère varie en sens inverse de l'absorption qu'elle a déjà subie; elle diminue quand la constante solaire augmente, et est moindre à de grandes altitudes qu'au niveau de la mer.

BERTHELOT et ENGEL. — Recherches thermiques sur les états allotropiques de l'arsenic, p. 284-288.

De l'arsenic cristallisé et de l'arsenic amorphe obtenus par la réduction de l'acide arsénieux au moyen de l'acide hypophosphoreux furent dissous dans de l'eau de brome placée dans un calorimètre. Les quantités de chaleur développées à 7° ($A_s = 75^{\text{gr}}$) furent :

Arsenic cristallisé.....	+83 ^{cal} ,0
Arsenic amorphe	+84 ^{cal} ,1

Ces chiffres ne s'écartent guère du nombre +83^{cal},7 observé par Thomsen à 18°.

Les deux variétés d'arsenic dégagent donc des quantités de chaleur presque identiques, en formant une même combinaison. Ces relations sont du même ordre que celles qui existent entre le graphite et le diamant, le soufre cristallisé et le soufre amorphe.

H. LESCOEUR. — Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (4^e Mémoire), p. 511-565.

L'auteur étudie la dissociation des hydrates des sels suivants : carbonate neutre de soude, nitrate de chaux, sulfates de soude, de chaux, de magnésie, de zinc, de cuivre, phosphate, arséniate et acétate de soude.

Un petit nombre seulement d'hydrates salins ne présentent pas de dissociation notable à 100°. Ce sont :

Le sulfate de chaux.....	$\text{SO}^4\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$
Le sulfate de zinc.....	$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{H}^2\text{O}$
Le sulfate de cuivre.....	$\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$
Le phosphate de soude.....	$\text{Ph}^2\text{O}^5, 2\text{Na}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$
L'arséniate de soude.....	$\text{As}^2\text{O}^5, 2\text{Na}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$

Tous les autres émettent partiellement ou totalement leur vapeur d'eau au-dessous de 100°, et quelques-uns dès la température ordinaire. Ceux dont la tension de dissociation est supérieure à la force élastique moyenne de l'humidité atmosphérique sont dits *efflorescents* :

L'arséniate de soude.....	au maximum d'hydratation
Le phosphate de soude.....	au maximum d'hydratation
Le sulfate de soude.....	$\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$
Le carbonate de soude.....	$\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$
Le sulfate de magnésie.....	$\text{SO}^4\text{Mg}(7+x)\text{H}^2\text{O}$

M. Lescœur signale des *hydrates anormaux* ou *accidentels*, caractérisés par la propriété qu'ils possèdent de fournir des solutions saturées qui se trouvent en sursaturation, par rapport aux poussières de l'air et aux hydrates normaux. Ce groupe paraît nombreux. L'auteur a seulement examiné :

Le sulfate de soude de M. Lœwel.....	$\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$
Le nitrate de chaux de M. Gernez.....	$(\text{Az O}^3)^2\text{Ca}, 3\text{H}^2\text{O}$
Le nitrate de chaux.....	$(\text{Az O}^3)^2\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$
L'acétate de soude de M. Gernez.....	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}, 3\text{H}^2\text{O}$

Tous ces composés et les solutions saturées qu'ils forment offrent une tension de dissociation ou une tension maximum inférieures aux tensions correspondantes des hydrates normaux ou de leurs solutions saturées.

RENÉ PAILLOT.