105.762 3

DISSERTATION

SUR LES ACIDES PHOSPHOREUX, SULFUREUX ET NITREUX;

Ou sur quelques Acides à Radicaux simples dont les terminaisons sont en eux, *et sur quelques-unes de leurs combinaisons avec différentes bases.*

Présentée et soutenue à l'École de Pharmacie de Montpellier le 7 Thermidor an 13, à la suite de l'examen pratique sur le même sujet; (26 Juillet 1805).

PAR MARC-JACQUES COT, *de Toulouse, Département de la Haute-Garonne.*

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN.

Quærere et optare pars scientiæ est. BACON.

A MONTPELLIER,
DE L'IMPRIMERIE DE TOURNEL PÈRE ET FILS,
RUE AIGUILLERIE, N.° 43.

Donné par l'auteur à M.r Auguste Larrey aide major au 3.me régiment du corps impérial d'artillerie à pied.

A Monsieur G. G. LAFONT-GOUZI de Toulouse, Docteur en médecine de l'École de médecine de Montpellier, Membre de plusieurs Sociétés savantes.

Ceux qui perdront quelques instans à me lire, penseront sans doute avec moi, que cet ouvrage est peu digne de vous être offert. Ce motif aurait certainement été assez puissant pour m'empêcher de mettre votre nom à la tête de cette dissertation, si je n'eusse été persuadé que votre indulgence, fruit de votre réflexion, de votre raison et de votre expérience, ne vous fit aisément supporter mes défauts et mes faiblesses. Mais indépendamment de cette heureuse disposition qui émane de vos vertus, ce qui m'a le plus autorisé à vous faire cet hommage, c'est la reconnaissance que je dois à la sincère amitié que vos sages conseils m'ont si souvent témoignée. Recevez-le, je vous prie, comme une preuve d'une gratitude que se plait à publier le cœur de celui qui aime tant à se dire votre meilleur ami.

M. J. COT.

DISSERTATION

SUR LES ACIDES PHOSPHOREUX, SULFUREUX ET NITREUX;

Ou sur quelques Acides à Radicaux simples dont les terminaisons sont en eux, *et sur quelques-unes de leurs combinaisons avec différentes bases.*

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES DONT LES TERMINAISONS SONT EN *EUX.*

CHAPITRE I.

De l'action de l'oxigène sur les diverses bases qui fournissent des acides en eux, *et des motifs qui ont engagé les auteurs de la nouvelle nomenclature à donner cette terminaison à certains acides.*

Depuis les époques marquantes et à jamais mémorables auxquelles les Savans qui cultivaient la chimie ont fait de

grandes et belles découvertes, on a établi des principes exacts et clairs qui ont mieux fait connaître le fonds de cette science, et on lui a donné une forme pour ainsi dire nouvelle. L'heureuse application de ces mêmes principes aux acides sur lesquels on n'avait avant ces temps que des données erronées et fausses, a porté la connaissance de ces corps à un degré tel, qu'on ne doit pas craindre d'avancer que c'est une des parties de la chimie qui ont suivi de plus près le perfectionnement de cette utile et belle science, dont l'étendue embrasse l'ensemble des corps de la nature. Je me dispenserai d'exposer ici les opinions incohérentes et hypothétiques que les anciens chimistes avaient sur la composition ou la nature intime des acides, puisque l'expérience a montré que ce produit de leur imagination ne mérite d'autre nom que celui de roman chimique. Je me tairai donc sur les opinions des chimistes de ces siècles, et entr'autres sur celles de Paracelse (1), de Becker (2), de Stahl (3), de Meyer (4), de Kunckel (5), de Sage

---

(1) Voy. l'édition latine que Bitiskius a donné des traités de philip. théophr. Paracelse; Genève, 1638, *in-folio*, 3 vol.

(2) *Vid. actorum laboratorii chimici monacensis seu physica subterranea.* Édition à laquelle Stahl a joint son *specimen; Lipsiæ*, 1738, *in*-4°.

(3) *Vid. fundamenta chimiæ dogmatico-rationalis et experimentalis; Noribergæ*, 1747, *in*-4°. Voy. aussi son traité du soufre trad. de l'allemand par le Baron d'Olbach. Paris, 1766, in-12.

(4) Voy. essai sur la chaux vive traduit de l'allemand par M. Dreux. Paris, 1766, in-12, 2 vol.

(5) Cit. par De Lamétherie, voy. essai analytique sur l'air pur etc. 1785, pag. 365.

(1), de Vallerius (2), de Landriani (3), etc. dont le peu de fondement prouve évidemment que leurs systèmes sur la nature intime des acides en général, reposait sur des bases purement illusoires. Je me bornerai seulement à rappeler qu'on ne doit avoir sur la composition et la nature intime des acides, d'autre opinion que celle qui a été introduite dans la science par les expériences que l'on a faites sur ces corps, depuis l'établissement de la chimie pneumatique. C'est alors qu'une des propriétés de l'oxigène fit pressentir à quelques chimistes la nature intime des acides en général ; cette propriété consiste dans la faculté bien constante qu'a la base du gaz oxigène, de porter un grand nombre de substances avec lesquelles elle s'unit à l'état d'acide ; d'où il est naturel de conclure que cette base paraît être en général un élément nécessaire à l'acidité. Cette opinion qu'on n'avait fait qu'entrevoir à l'époque de la découverte du gaz oxigène, a été portée au dernier degré de démonstration par les expériences exactes, variées et soutenues de Lavoisier, de Guyton, de Maret et de Durande qui se sont assurés que le gaz oxigène entre comme partie constituante dans la composition de la majeure partie des acides. Parvenus à cet heureux résultat ils ont cru en méditant profondément sur la métaphysique des

---

(1) Cit. dans l'encyclopédie méthod. chimie et tom. 1, rédigée par Guyton de Morveau, pag. 29.

(2) Voy. traité de l'origine du monde.

(3) Vid opuscoli Scelti, etc.

langues et sur le rapport des idées avec les mots, devoir donner à l'oxigène le nom de principe acidifiant et celui de base acidifiable au principe radical des acides, à la substance, qui par sa combinaison avec cet élément a la faculté de donner naissance à cette classe de corps.

Lorsque ces chimistes eurent fourni des preuves suffisantes pour convaincre que la formation des acides s'opérait par l'oxigénation d'une substance quelconque, et qu'en général l'oxigène était un principe commun à tous et qui en constituait l'acidité; ils étendirent leurs recherches et reconnurent 1.° que la variété des acides dérivait de la variété et du nombre des bases sur lesquelles le principe acidifiant se fixe; 2°. que les radicaux des acides n'étaient pas toujours des substances simples, puisque les corps organisés leur ont présenté des acides qui dans les végétaux sont composés d'un radical binaire, l'hidrogène et le carbone, et dans les animaux d'un radical ternaire, savoir l'hidrogène, le carbone et l'azote. Ces travaux sur la nature intime des acides en nous faisant connaître leur composition d'une manière exacte, nous ont irrévocablement démontré que les espèces des acides connus doivent d'abord différer suivant la nature et le nombre des bases acidifiables.

Après qu'on eut montré cette grande différence qui existe entre les divers acides, on a encore prouvé que les corps combustibles ou les bases qui se transforment en acides, sont susceptibles de divers degrés de saturation; et que les acides qui en proviennent, quoique constitués par la combinaison des deux mêmes substances, ont des propriétés

qui varient et qui dépendent de la différence qui existe dans la proportion de leurs principes ; cette différence de proportion a fait donner à ces acides une terminaison qui diffère également, et qui désigne à l'esprit d'une manière claire et facile leur état particulier. Les acides qui recoivent une juste application de ces principes qu'on a introduits dans la chimie depuis qu'on a fixé dans cette science la valeur des termes en y créant une nouvelle langue, sont ceux qui résultent de la combinaison de l'oxigène avec le carbone, l'arsenic, le phosphore, le soufre et l'azote. L'oxigénation de ces bases fournissent deux degrés de saturation ; les acides qui en sont le résultat conservent leur stabilité de constitution, et sont doués de propriétés différentes : cette particularité dépend, comme nous l'avons dit, de la différence des proportions du principe acidifiant. La combinaison des radicaux que nous venons de nommer avec une petite dose d'oxigène, fournira donc des acides dont les propriétés différeront de ceux qui résultent de la fixation d'une plus forte dose de ces mêmes principes sur les mêmes bases acidifiables. Pour désigner exactement les deux constitutions de ces acides formés néanmoins par les mêmes substances, les auteurs de la nouvelle nomenclature ont ingénieusement imaginé de désigner leurs variétés par de simples variations dans leurs terminaisons. La langue qu'ils ont créé pour cet objet est une véritable méthode analytique qui sert avantageusement à faciliter les opérations de l'esprit en abrégeant la marche du raisonnement. C'est en partant de ces données qu'on a exprimé les deux états de ces acides, par des mots qui font naître des idées qui peignent la série des faits.

C'est ainsi qu'on a fait terminer en *Eux* les noms des acides qui sont moins chargés d'oxigène; et on a adopté la terminaison en *Ique* pour exprimer ceux qui contiennent ce principe dans de plus grandes proportions.

Ces préceptes étant posés, je crois qu'il importe pour traiter avec régularité le sujet de ma dissertation, d'en faire l'application aux diverses bases capables de fournir des acides dont la terminaison est en *Eux*. Celles qui ont cette propriété sont le carbone, l'arsenic, le phosphore, le soufre et l'azote, qui combinés avec l'oxigène peuvent former des acides qui présentent deux degrés de saturation.

Lorsqu'on a fait agir le gaz oxigène sur le carbone, celui-ci se brûle, et son oxigénation avant d'être portée à son terme, offre dans son cours plusieurs modes d'être qui chacun d'eux peuvent conserver leur stabilité de constitution. Le premier degré de combustion que fournit cette combinaison, est un oxide de carbone; le second donne naissance à un corps qui pendant long-temps, même depuis les nouvelles découvertes chimiques, est resté ignoré, et dont nous devons la connaissance au Professeur Virenque, qui par des expériences exactes et concluantes en a prouvé incontestablement l'existence (1); c'est le gaz acide carboneux dont les propriétés et les combinaisons ont encore été peu étudiées; le troisième degré d'oxigénation est le gaz acide carbonique connu depuis très-long-temps, et qui n'est que le carbone conduit au plus haut degré de saturation d'oxigène dont ce corps soit susceptible.

---

(1) Voyez essai sur l'asphyxie par P. H, Golfin.

Il est évident, d'après ce que je viens de dire sur la fixation de l'oxigène sur le carbone, que cette base présente trois états d'oxigénation, le premier fournissant un oxide, et les deux autres deux acides. Je ne parle ici de l'oxide de carbone que pour donner une idée plus lumineuse du mode d'action de l'oxigène sur cette base, et pour tracer plus complettement l'histoire de cette opération. J'abandonne les détails qui lui sont relatifs pour m'occuper uniquement des rapports qu'ont les terminaisons des noms des acides qui proviennent de cette combustion, avec l'état particulier des principes qui les constituent, et pour faire connaître les idées qu'elles expriment. La combinaison de l'oxigène avec le carbone produit un acide. Il est naturel que pour conserver l'idée de cette origine, et pour désigner clairement sa composition, le nom de cet acide doit être un dérivé du nom de sa base ; et l'on doit par conséquent l'appeler acide carboneux ou carbonique suivant le degré de saturation. Ils doivent être différemment désignés à l'esprit, puisque ces deux acides ont des propriétés différentes. Les auteurs du système de nomenclature ont imaginé que pour ne pas confondre les acides qui offrent ces modifications, il fallait affecter à chacun de ces états un nom qui conservant toujours la racine primitive, marquât néanmoins cette différence. C'est ainsi que M. Virenque, d'après ces règles, a appelé acide carboneux le carbone uni à une certaine quantité d'oxigène ; l'on avait déjà nommé auparavant acide carbonique cette même base saturée d'oxigène autant qu'elle peut l'être. Tout le monde reconnaîtra que ces mots sont de véritables instrumens qui facilitent extrême-

ment les opérations de l'esprit. Si l'on réfléchit un moment sur la manière dont nos connaissances s'acquièrent, et sur les succès que l'on obtient dans l'étude d'une science, l'on sentira les avantages d'une pareille nomenclature, qui en même temps qu'elle indique les diverses substances les définit, présente à l'esprit leurs parties constituantes, range leur composition dans l'ordre qui leur convient le mieux, et détermine en quelque sorte jusqu'aux proportions qui causent les variétés de leurs propriétés. En adoptant une pareille méthode de dénommer, celui qui sait connaît mieux, et celui qui ignore apprend avec plus de facilité. Quelle idée avions-nous en effet de la composition de l'acide carbonique, lorsqu'on le nommait *gaz silvestre*, *gaz du mout*, *de la vendange*, *air fixe*, *acide aérien*, *acide méphitique*, *acide crayeux*? Ces noms désignaient seulement l'état sous lequel il se trouve, son effet délétère, ou les matières d'où il se dégage, ou celles avec lesquelles il se trouve combiné. Ils ne transmettaient en effet aucune idée juste, au lieu que celui d'acide carbonique est un miroir fidèle qui fait naître à l'esprit des idées qui nous représentent les élémens de sa constitution.

Tels sont les fondemens sur lesquels repose la nomenclature méthodique des acides. L'exemple que nous avons tiré du carbone est aussi applicable à l'arsenic, au phosphore, au soufre et à l'azote, qui sont des radicaux susceptibles de se transformer en acides qui conservent leur stabilité de constitution à des degrés différens de leur oxigénation. On a donné aux acides qui résultent de la combustion de ces bases portées au premier degré de saturation, les dénominations

d'acides arsenieux, phosphoreux, sulfureux et nitreux. Les deux premiers de ces acides ont des noms qui les différencient dans le langage, comme ils le sont dans la nature, d'abord par le nom générique d'acide et par le nom spécifique de leur base ou de leur radical. Le dernier n'a point reçu l'application des principes simples et méthodiques du système de la nouvelle nomenclature, puisqu'il n'exprime aucune idée sur sa nature intime, mais seulement celle d'un nitrate où il est contenu et d'où on l'extrait par les moyens que l'analyse chimique fournit. Il eût été mieux sans doute, en suivant les règles que nous avons posées, de lui donner un nom qui eut fait naître l'idée de sa base, et sous ce rapport l'appeler acide *azoteux*.

Dans le nombre des radicaux simples, j'ai désigné une substance métallique qui par sa combinaison avec l'oxigène est susceptible de former deux acides qui ont deux degrés différens et stables de saturation; c'est l'arsenic, duquel on obtient par l'oxigénation de l'acide arsenieux qu'on a pendant fort long-temps regardé comme un oxide, qu'on nommait arsenic blanc ou oxide blanc d'arsenic; le second acide qui résulte de l'union d'une plus grande quantité du principe acidifiant avec ce métal, constitue l'acide arsenique dont nous devons la découverte de la composition artificielle et de ses principales propriétés à Schéele.

Quoique l'acide carboneux et l'acide arsenieux comptent parmi les acides que cette savante École m'a désignés pour sujet de ma dissertation, puisqu'elle a pour objet de traiter des acides dont la terminaison est en *eux*,

j'ai des raisons suffisantes et légitimes pour ne point m'en occuper. Je me contente d'en dire un mot parce qu'ils font partie des acides qui présentent deux degrés de saturation, mais je me tais sur ce qui concerne les détails qui leur sont relatifs; 1.° parce que l'acide carboneux ne fournit encore pour son histoire physique et chimique, que des connaissances étroites; cet acide, comme tous les corps peu connus, n'offre effectivement que l'intérêt de le connaître davantage; 2.° quant à l'acide arsenieux, si je ne m'en occupe pas non plus, c'est par la raison que j'ai trop de défiance de mes talens, pour me flatter que le traité que je ferai sur cet objet peut s'élever au niveau de celui qui a déjà été présenté dans une dissertation sur les acides métalliques, dans laquelle la description de cet acide est aussi remarquable par l'étendue des connaissances que l'auteur y a montrées, que par la méthode, la netteté et l'élégante simplicité avec lesquelles il les a développées (1).

Ces raisons m'autorisent à retrancher de cet ouvrage les acides carboneux et arsenieux; ce qui en réduit le sujet aux acides phosphoreux, sulfureux, et nitreux. Pour les traiter avec méthode, je les examinerai dans l'ordre suivant. J'adopterai dans ce travail la classification des acides donnée par M. le Prof. Virenque, et dont le tableau a été présenté dans une thèse, sur cette matière, dans cette école de pharmacie (2). L'auteur de cette classification pénétré

---

(1). Voy. dissertation sur les acides métalliques par J. A. Guerin, soutenue à l'école de pharmacie de Montpellier le 3 ventôse an 13.

(2). Voyez essai sur les acides en général par Antoine Monguilhem.

de cette vérité, que la logique des sciences est essentiellement liée à la manière dont on présente à l'esprit les faits qui la composent, a classé les acides d'après la connaissance de leur composition intime ; ce qui transmet aux sens des impressions qui font naître à l'entendement l'idée des élémens qui constituent ce genre de corps. Il a divisé cette classification méthodique en trois classes : la première renferme les acides à radicaux connus ayant l'oxigène pour principe acidifiant. Cette classe est divisée en trois ordres ; dans le premier se trouvent les acides à radicaux simples non métalliques, ou métalliques ; le second ordre contient les acides à radicaux binaires, ce sont les acides végétaux ; le troisième offre les acides à radicaux ternaires, ce sont les acides animaux. Certains acides de ce dernier ordre sont quelquefois composés d'un quatrième radical qui est le phosphore. La seconde classe renferme les acides inconnus dans leur composition, et qui existent tous formés dans la nature ; la troisième présente les acides dont les principes constituans sont connus et dans lesquels rien n'a encore démontré la présence de l'oxigène. Je renvoie à ce tableau de classification déjà cité, pour avoir une connaissance plus lumineuse des bases sur lesquelles l'auteur a fondé les subdivisions des classes en ordres, genres, et espèces. Il me suffira d'exposer ici que les acides phosphoreux, sulfureux et nitreux sur lesquels cet ouvrage roule, sont rangés parmi les huit espèces du premier genre, du premier ordre, de la première classe. Le premier des acides dont la terminaison est en *eux* que l'on remarque au nombre de ces espèces, est l'acide phospho-

reux ; c'est par cette raison que je commençerai par celui-là, l'exposition détaillée et raisonnée de ces acides. Je donnerai dans l'examen de chacun d'eux des généralités sur leur radical ; je décrirai avec toute l'exactitude dont je serai capable l'histoire de ces acides, les procédés qu'il convient d'employer pour les obtenir ; j'exposerai leurs propriétés physiques et chimiques, et je terminerai leur examen par l'exposé de leurs usages. Cette méthode me paraît la meilleure pour réunir dans ce traité tout ce qu'il est important d'y placer.

SECTION SECONDE.

Des Acides Phosphoreux, Sulfureux, Et Nitreux.

CHAPITRE I.

DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Vues générales sur le phosphore ; combinaison de l'oxigène avec cette base constituant l'acide phosphoreux ; propriétés physiques et chimiques de cet acide, ses usages.

I.

Le phosphore radical de l'acide phosphoreux est une substance combustible, simple, dont les anciens chimistes

n'avaient aucune notion, malgré les prétentions de ceux qui disent avoir trouvé des traces de la connaissance de ce corps dans les plus anciens ouvrages de chimie; mais ce qu'il y a de plus certain, c'est que cette découverte est due à Brandt qui fit un secret du procédé dont il se servait pour l'extraire de l'urine. Kunckel sachant qu'on employait cette humeur dans cette opération, parvint à l'en retirer; ce savant animé d'un dévouement généreux pour la chimie publia son procédé, et la reconnaissance qu'il éleva dans les cœurs de ceux qui pratiquaient cette science, lui fut témoignée par le nom de *phosphore de Kunckel* que l'on donna à la substance qu'il découvrit. Le procédé usité pour obtenir le phosphore, fut décrit dans divers ouvrages et entr'autres dans un mémoire donné par Homberg sur cet objet (1): malgré la description de ces procédés, l'Europe a été pendant long-temps tributaire de l'Angleterre relativement à cette substance, et ce n'a été qu'en 1737 (2) qu'un étranger prépara à Paris cette substance dans le laboratoire du jardin des plantes. Margraaf fit connaître une nouvelle manière de la préparer et sa méthode fut exclusivement pratiquée jusqu'à l'époque à laquelle Schéele, Gahn, Rouelle nous enseignèrent à l'extraire des os, etc.

On rencontre le radical de l'acide phosphoreux dans les trois règnes de la nature, il existe constamment dans chacun d'eux à l'état de phosphate.

---

(1). Voyez mémoires de l'académie des sciences, année 1792.

(2). Voy. mémoires de l'académie des sciences, année 1737.

II.

Ces considérations générales sur le phosphore étant exposées, il convient maintenant d'examiner la nature et les propriétés du corps que fournit l'action d'une certaine dose d'oxigène sur cette substance.

On combine le phosphore avec l'oxigène de différentes manières.

Cette opération peut s'exécuter soit par la déflagration ou combustion rapide, soit par la combustion lente, soit enfin par la voie humide et particulièrement lorsque pour suivre ce procédé on fait décomposer l'acide nitrique sur cette substance.

Le mode d'oxigénation par la combustion lente produit cet état d'acidification qu'on a distingué d'un autre, par le nom d'acide phosphoreux, lorsqu'on n'unit au radical de cet acide que les proportions d'oxigène nécessaires à sa constitution. Lorsque au contraire l'on oxigène d'une manière illimitée et que la combustion de ce corps est aussi complète qu'elle puisse l'être, on obtient l'acide phosphorique. Chacun des trois modes d'oxigénation dont nous avons parlé, conduit à leur terme, peut former ce dernier. Les chimistes d'autrefois pensaient que cet acide existait tout formé dans le phosphore, et c'est à l'illustre Lavoisier que la science est redevable d'avoir démontré que cet acide est le produit de la combinaison du phosphore avec l'oxigène. On a pendant long-temps ignoré, que les deux acides qui proviennent de la combustion du phosphore différassent entr'eux:

cette différence notable a été démontrée par l'immortel chimiste que je viens de citer, qui a prouvé par des expériences exactes que le phosphore est un corps combustible susceptible de divers degrés d'oxigénation, et que suivant les diverses proportions d'oxigène qu'on y unissait, on obtenait ou l'acide phosphoreux ou bien l'acide phosphorique. Il a fait voir que lorsqu'on arrêtait à un certain degré la combustion lente du phosphore, on obtenait le premier de ces acides, tandis que le résultat de cette combustion présentait le second, lorsqu'on ne la bornait point ou lorsqu'on brûlait ce corps rapidement par les autres moyens oxigénans. Il est évident de conclure de ces faits que l'acide phosphoreux contient moins d'oxigène que l'acide phosphorique, et qu'il est toujours le produit d'une combustion lente de son radical. Cette vérité va être mise hors de doute par la description que je vais donner de l'acide phosphoreux.

La nature ne présente jamais cet acide tout formé, c'est un produit que l'art prépare dans les laboratoires. La formation de cet acide n'a point lieu par la combinaison directe de son principe acidifiant avec son radical : on sait depuis les nouvelles notions acquises sur sa composition, qu'il faut préalablement que le phosphore soit dissous par le gaz azote et que ce n'est qu'alors que se combinant avec l'oxigène atmosphérique, cet acide se forme. Cette opération se fait dans un appareil qui permet que l'air atmosphérique s'y introduise avec lenteur, et dans les proportions seulement nécessaires pour alimenter la combustion lumineuse de ce corps. A mesure que l'acide se dé-

veloppe, il attire l'eau que l'atmosphère tient en dissolution et il coule en petites gouttes. Pour obtenir celui que j'ai composé, j'ai procédé de la manière suivante. J'ai placé des cylindres de phosphore dans des tubes de verre dont l'extrémité supérieure était ouverte et offrait par ce moyen un accès facile à l'air atmosphérique; ces tubes avaient leurs extrémités inférieures également ouvertes, et construits de manière que leur diamètre était plus étroit vers le bas; la petite ouverture de cette partie était pratiquée pour laisser couler les petites gouttes d'acide à mesure qu'elles se forment. J'ai ensuite placé ces tubes dans un large entonnoir dont le bec était introduit dans un flacon, et je les ai disposés de manière que leurs diamètres plus étroits fussent réunis vers la tige de l'entonnoir. J'ai disposé cet appareil sur une assiette dans laquelle j'avais mis de l'eau, et je l'ai recouvert d'une cloche de verre sur les deux parties latérales, de laquelle se trouvaient deux petites tubelures garnies de bouchons que j'enlevais et que je remettais, lorsque je jugeais qu'il était nécessaire d'introduire de l'air atmosphérique à mesure qu'il s'épuisait par l'absorption continuelle qui avait lieu. La combustion lente de ce radical ainsi opérée produit de l'acide phosphoreux qui se liquéfie au moyen de l'eau dissoute dans l'air, et qui coule sous la forme de gouttelettes dans le flacon placé pour le recevoir. La forme sous laquelle il se manifeste lui avait fait donner le nom d'*acide phosphorique par déliquescence*, avant l'époque à laquelle nous avons rapporté les connaissances qui ont servi à déterminer la différence qui existe entre l'acide phosphoreux et phosphorique. La préparation

de l'acide phosphoreux d'après ce procédé donné par Pelletier, fournit trois fois autant de cet acide que de phosphore employé.

III.

L'acide phosphoreux est doué des propriétés suivantes : c'est un liquide blanc d'une consistance légérement syrupeuse ; elle offre cependant des variétés suivant que l'état de l'air pendant lequel on l'a composé est plus ou moins humide ; sa pesanteur spécifique paraît être plus considérable que celle de l'acide phosphorique ; il prend une odeur fétide et désagréable lorsqu'on le frotte et sur-tout lorsqu'on le chauffe, alors une partie se volatilise sous la forme d'une vapeur blanche très-âcre et très-piquante : ce phénomène prouve qu'il a une volatilité supérieure à celle de l'acide phosphorique ; il a une saveur âcre et piquante, et il produit sur les dents une impression semblable à celle des corps qui les agacent vivement. La sensation qu'il produit sur ces organes est à peu près la même que celle de l'acide phosphorique ; il altère les couleurs bleues végétales d'une manière très-analogue à ce dernier. Il réfracte les rayons lumineux avec plus de force que l'acide phosphorique : on trouve la cause de la réfraction plus marquée de cet acide dans sa densité ; aussi le considère-t-on comme l'acide phosphorique tenant un peu de phosphore en dissolution. Le caractère spécifique qui le distingue le mieux de l'acide phosphorique, est tiré du nombre de ses propriétés chimiques, et particulièrement de l'action que le calorique exerce sur lui. Si on met une certaine quantité de cet acide dans une

cornue de verre, il perd d'abord une partie de l'eau qui le tient en dissolution ; lorsque celle-ci a été soustraite par le calorique dans de grandes proportions, l'acide est plus concentré, et l'on aperçoit instantanément qu'il se dégage des bulles qui font irruption à la surface de la liqueur sous la forme d'une fumée blanche épaisse. Ces bulles s'enflamment quelquefois lorsque dans l'appareil il y a suffisamment d'air. Cette expérience pratiquée dans un vaisseau ouvert présente à l'observateur une vive déflagration qui provient de la combustion rapide que chaque bulle éprouve dans le moment où elle se met en contact avec l'air ; on remarque aussi que ce phénomène est accompagné d'une odeur semblable à celle du gaz hydrogène phosphoré.

En chauffant ainsi l'acide phosphoreux, on le convertit en acide phosphorique, d'où il est facile de conjecturer que les portions de l'acide phosphoreux qui se volatilisent par le calorique sont les moins saturées d'oxigène, les plus faciles à se dégager, et que les bulles brûlées retombent en partie dans l'acide qui reste dans le vase où l'on ne trouve alors que de l'acide phosphorique. La volatilisation du gaz phosphoré n'ayant lieu que lorsque l'acide phosphoreux est bien concentré et bien chaud, laisse aisément penser que le phosphore non saturé d'oxigéne adhère fortement à cet acide.

La forte adhésion qu'a le phosphore avec l'acide phosphoreux fait que l'oxigène a très-peu de tendance à s'unir avec cet acide. On observe que pendant sa longue exposition avec le gaz oxigène, celui-ci n'est absorbé que dans de très-faibles proportions et avec beaucoup de lenteur. On

ne le change même complétement en acide phosphorique que par une longue ébullition. La conversion de l'acide phosphoreux en acide phosphorique, lorsqu'on l'expose à l'air, est très-lente et très-difficile ; elle est plus prompte quand cet acide est étendu de beaucoup d'eau : la difficile altérabilité de cet acide présente un caractère qui l'éloigne de divers autres acides comparables à celui-ci par la surabondance de leur radical, et qui se comportent différemment avec l'air, puisque on voit qu'ils se convertissent entièrement et avec assez de facilité en acide, où l'on trouve le dernier degré de combustion.

Le carbone rougi au feu décompose l'acide phosphoreux. Le soufre n'altère cet acide ni à froid ni à l'aide du calorique, parce que le phosphore plus volatil que le soufre se dégage avant de s'y combiner : si l'on prend des métaux capables de décomposer l'eau aisément, et qu'on les mette en contact avec l'acide phosphoreux affaibli par ce liquide, celui-ci est décomposé et il se volatilise du gaz hydrogène phosphoré. La petite proportion de phosphore qui s'unit dans ce cas au gaz hidrogène, suffit pour rendre ce dernier fétide, mais non pas inflammable à l'air. Cette particularité indique que la combinaison qui a eu lieu entre l'acide qui reste et le métal employé, est celle de l'acide phosphorique, résultat de la soustraction de l'excédant du phosphore qui se trouve dans l'acide phosphoreux, et qui a été enlevé et dissous par le gaz hidrogène à mesure que l'eau se décomposait sur le métal.

L'eau dissout l'acide phosphoreux dans toutes les pro-

portions. Si l'on chauffe cette dissolution pour concentrer le corps dissous, on observe sur la fin de l'opération que le phosphore se volatilise, l'acide perd son caractère distinctif et passe à l'état d'acide phosphorique. Cette expérience prouve qu'on ne peut point obtenir l'acide phosphoreux à l'état de siccité et de solidité.

La force d'attraction de l'acide phosphoreux est plus considérable que celle de l'acide carbonique, et elle l'est moins que celle de l'acide phosphorique; il s'empare et se combine avec plusieurs bases des sels que forme l'acide carbonique, et il n'a aucune action sur celles de sels que forme l'acide phosphorique. Il résulte de ces échanges de principes des substances salines qui conservent leur stabilité de constitution, et qui sont différentes suivant la base combinée avec l'acide phosphoreux.

Si nous portons un instant nos regards sur les substances qui ont la faculté de former des combinaisons avec l'acide phosphoreux, nous verrons que cet acide s'unit à diverses terres, aux alcalis et à quelques oxides métalliques.

Les substances salines que l'on obtient de la combinaison de cet acide avec les diverses bases que je viens de désigner, sont trop nombreuses pour qu'il me soit possible de les examiner avec toute l'étendue et l'attention qu'exige le zèle que les bontés et la bienveillance de mes maîtres m'ont inspiré. Le sentiment de la reconnaissance n'est pas hors de moi, mais ce sont les moyens par lesquels je pourrais les leur témoigner de cette manière. Si mes talens égalaient la force de la gratitude dont je suis pénétré, j'ose me

flatter que mon ouvrage ne leur laisserait rien à desirer. Ce puissant motif, joint aux limites que doit avoir cette thèse, ne me permettent de donner que quelques généralités sur l'histoire et les caractères génériques des phosphites, et d'examiner particulièrement les phosphites de potasse et de soude, comme étant au nombre des composés qui font partie de mes examens pratiques.

Pendant assez long-temps les chimistes ont étudié sans s'en douter les sels qui proviennent de la combinaison de l'acide phosphoreux avec les bases alcalines et terreuses. On est fondé à l'avancer en réfléchissant sur la nature des sels qu'ils obtenaient avec l'acide, qu'ils formaient par la combustion lente du phosphore, dont la combinaison avec les alcalis et les terres, au lieu de leur fournir des phosphates, comme ils le croyaient, leur donnaient des phosphites qui en diffèrent essentiellement. Lavoisier a sur-tout prouvé qu'on avait fait sur cet objet avant lui des recherches dont on a méconnu ou confondu les résultats, parce qu'on ne soupçonnait pas l'existence d'un acide différent à l'acide phoshorique. Il a déterminé que la différence des caractères des sels qu'il formait par la combinaison de l'acide provenant de la combustion complète du phosphore avec diverses bases, trouvait sa cause dans la différente nature des acides dont les chimistes qui l'ont précédé se servaient pour composer les sels qu'ils ont examinés. Ceux-ci employaient l'acide phosphoreux, tandis que Lavoisier s'est servi de l'acide phosphorique.

Mais, malgré les notions que l'on avait sur les caractères

des phosphites, que l'on regardait comme des phosphates, on peut dire que ce qu'on savait sur cet objet présentait tellement d'imperfection et d'incertitude, que l'on a été obligé de revenir sur l'examen de la nature de ces sels, pour en éloigner le vague que les premières données présentaient. Ce n'est que depuis que les chimistes modernes ont rectifié ces connaissances, qu'on les a placées au rang des faits que la science possède. Fourcroy et Vauquelin sont ceux qui ont entrepris sur ces sels un travail systématique, dont le fondement repose sur les principes de la chimie expérimentale et raisonnée de ce siècle, et qui conséquemment n'offre aucune prise à celui qui aurait la témérité de douter.

La nature n'a point jusqu'ici présenté de phosphite aux recherches des chimistes; ils sont toujours un produit de l'art. Leur préparation consiste à unir directement l'acide phosphoreux aux bases soit dans l'état solide, soit dans celui de dissolution dans l'eau; on obtient les sels qui résultent de cette union, en faisant évaporer la dissolution, lorsqu'ils ont la propriété de cristalliser, ou en les lavant avec soin lorsqu'ils sont indissolubles. Quelques phosphites se forment au secours des attractions doubles. Pour procéder de cette manière, on doit mêler les phosphites avec les dissolutions de sels nitriques ou muriatiques, dont les bases peuvent se combiner avec l'acide phosphoreux des premiers.

Les deux genres de sels que l'on obtient de la combinaison des acides phosphoreux et phosphorique, ont sans

doute des propriétés très-analogues; chacun d'eux cependant jouissent de certaines propriétés qui les distinguent complétement, ainsi qu'on va le voir par les subséquentes. Les phosphites cristallisables affectent une forme qui diffère notablement de celle des phosphates. Leur saveur est également différente ; celle des premiers produit sur l'organe du goût une sensation âcre, fétide et alliacée, qu'on n'observe point dans les derniers.

Les phosphites chauffés dans des vases clos sont fusibles ; on remarque qu'ils fournissent tous un peu de phosphore, et se changent en phosphates qui n'éprouvent aucune altération par ce mode d'analyse. Si on les expose à la chaleur du chalumeau, ils entrent en fusion et laissent un globule vitreux transparent ou opâque, et répandent un éclat phosphorique accompagné d'une odeur forte d'ail, ce qu'on ne remarque pas dans les phosphates.

Si l'on expose des phosphates au contact de l'air atmosphérique, ils ne changent pas de nature intime, mais ils s'effleurissent ou tombent en déliquescence en perdant leur eau de cristallisation, ou en absorbant celle qui est dissoute dans l'air. Ils offrent cette différence suivant que l'acide phosphoreux est uni à telle ou telle base.

Certains phosphites se dissolvent dans l'eau avec facilité ; d'autres au contraire sont difficilement dissous, et quelques-uns sont entièrement insolubles : il en est qui sont plus dissolubles à froid qu'à chaud, et plus cristallisables. Ces sels réduisent souvent les oxides métalliques soit en les mettant en contact, soit en les chauffant directement; dans

ce cas, ils sont changés en phosphates, parce qu'ils enlèvent l'oxigène à ces oxides.

Presque tous les phosphites sont décomposables par les acides connus jusqu'ici ; circonstance qui prouve que l'acide phosphoreux adhère beaucoup moins aux bases que l'acide phosphorique. Quelques phosphites insolubles acquièrent de la solubilité par l'addition d'une surabondance d'acide phosphoreux; cette addition les change en phosphites acidules. Les phosphites sont changés en phosphates par les acides muriatique oxigéné et nitrique ; cette mutation s'opère au moment de leur union.

Les phosphites sont convertis en phosphates par les nitrates et les muriates suroxigénés avec lesquels ils produisent une détonation à l'aide du calorique. Mêlés avec le muriate suroxigéné de potasse, ils brûlent avec flamme et détonent par la percussion.

Ces sels rapprochent plus ou moins de l'état métallique les oxides dissous dans les acides.

Dans l'état actuel de la science, on connaît onze espèces de phosphites terreux et alcalins, dont l'usage est encore ignoré. Dans le tableau chimique des substances salines, le degré de l'attraction des bases pour l'acide phosphoreux les présente dans l'ordre suivant. Phosphites de chaux, de barite, de strontiane, de magnésie, de potasse, de soude, d'ammoniaque, ammoniaco-magnésien, de glucine, d'alumine et de zircone.

Dans le nombre de ces sels phosphoreux, les seuls dont

je dois faire l'examen sont, le phosphite de potasse et le phosphite de soude, parce qu'ils font partie des compositions chimiques que j'ai préparées dans mes épreuves pratiques. Quant aux autres, il me suffit de les énoncer.

Phosphite de potasse. De la combinaison saturée de l'acide phosphoreux avec la potasse, résulte un sel que l'on a jadis confondu avec celui qui est formé par la même base, unie à l'acide phosphorique. Il existe cependant entre le phosphite et le phosphate de potasse des différences saillantes dans plusieurs de leurs propriétés, et qui établissent une distinction parfaite. La préparation du phosphite de potasse est simple et aisée; il suffit de combiner directement l'acide phosphoreux avec la potasse, On évapore ensuite par un degré de feu modéré, et après avoir filtré la liqueur, on obtient des cristaux très-prononcés.

Voici les propriétés caractéristiques dont ce sel est pourvu. Il cristallise en prismes droits à quatre pans, terminés par un biseau ou sommet dièdre. Sa saveur est piquante et salée.

Si l'on expose du phosphite de potasse sur les charbons ardens, on s'aperçoit qu'il décrépite; examiné au chalumeau, il se boursouffle et se fond, et l'on observe qu'il ne répand pas autant de lumière phosphorique que les autres substances salines du même genre. Sa fusion laisse un globule vitreux, transparent, devenant opâque par le refroidissement. Le résidu de ce sel ainsi traité contient toujours un peu de potasse en excès. Fourcroy pense qu'elle saturait la portion de phosphore qui s'en dégage par l'action du feu.

Ce sel attire l'humidité de l'air. Sa solubilité dans l'eau est très considérable, puisqu'il n'exige que trois parties de ce liquide à dix degrés pour se dissoudre. Lorsqu'il est chaud, il se dissout dans une moindre quantité.

Le phosphite de potasse est complétement décomposé et précipité en phosphites insolubles par la chaux, la barite, la strontiane et la magnésie.

Les proportions des parties composantes de ce sel ont été appréciées par l'analyse de la manière suivante : potasse 0, 49 ½ ; acide phosphoreux 0, 39 ½ ; eau 0, 11.

Phosphite de soude. Ce sel a été confondu comme le précédent avec le phosphate de soude, et on ne les a distingués avec précision que lorsque la théorie a éclairé la pratique par laquelle on obtient les acides phosphoreux et phosphorique. Le procédé que j'ai employé pour le former, est aussi simple que celui dont je me suis servi pour le phosphite de soude. Il consiste à unir directement l'acide phosphoreux à la soude ; lorsque la saturation est parfaite, on filtre la liqueur. On procède ensuite à son évaporation et on la laisse refroidir pour faire cristalliser ce sel.

Le phosphite de soude résultant de cette opération, est quelquefois en prismes à quatre faces irrégulières. Souvent il se présente sous la forme de rhomboïdes alongés. D'autres fois enfin il est cristallisé de manière à représenter comme des barbes de plumes, ou des lames carrées, ou en faisceaux, imitant des aigrettes de plantes composées et qui sont formés par la réunion d'une grande quantité de petits cubes. Il a une saveur douce et fraîche.

Le phosphite de soude traité au chalumeau coule avec facilité ; il bouillonne prodigieusement, exhale une belle lueur phosphorique, et se fond en verre transparent, mais qui devient opâque lorsqu'il est refroidi. Après sa phosphorescence, il passe à l'état de phosphate. Ce sel s'effleurit par l'action de l'air atmosphérique. Il se dissout dans deux parties d'eau à dix degrés. Il n'est guère plus dissoluble dans ce même fluide chauffé.

La chaux, la barite et la magnésie le décomposent aisément, et les nouvelles combinaisons salines qui se forment sont peu ou point dissolubles.

Les sulfates, les nitrates et les muriates de chaux, de barite, de strontiane et de magnésie sont décomposés par le phosphite de soude. L'analyse a démontré que sur cent parties de ce sel, il y a soude 0, $32\frac{2}{3}$; acide phosphoreux 0, $16\frac{1}{3}$; eau 0, 60.

Telle est l'histoire du phosphite de potasse et de soude. Disons un mot, pour terminer les considérations relatives à l'acide phosphoreux, de son mode d'action sur les oxides métalliques. Cet acide s'unit à la plupart de ces oxides avec lesquels il constitue des sels presqu'insolubles. Quelques oxides lui cèdent une portion de son oxigène, se rapprochent de leur état de métal, et l'acide est changé en acide phosphorique.

Je me tairai sur les usages de l'acide phosphoreux, quoique quelques médecins l'aient employé dans diverses affections morbifiques. Attendons encore pour en bien connaître les

propriétés que l'expérience et l'observation nous aient un peu plus instruits sur les changemens qu'ils opèrent lorsqu'on les introduit dans l'économie animale.

Passons maintenant à l'objet du second chapitre, qui sera traité d'après la même méthode.

CHAPITRE II.

De l'Acide sulfureux.

Vues générales sur le soufre ; combinaison de l'oxigène avec cette base formant l'acide sulfureux ; propriétés physiques et chimiques de cet acide ; ses usages.

I.

Le soufre est une substance combustible, élémentaire, d'un jaune citron, sec, fragile, électrique par le frottement, fusible, cristallisable, par la pression il craque sous la main et se réduit en poudre. On le trouve dans les trois règnes de la nature, mais il n'est nullement plus répandu que dans le règne minéral, où il est combiné très-ordinairement avec le cuivre et le fer, avec lesquels il forme des pyrites d'où on le dégage, par des procédés particuliers, comme on peut le voir dans la pyritologie d'Henckel, dans le dictionnaire de chimie de Macquer, art. travaux des mines; dans les voyages métallurgiques de Jars, etc. On en connaît plusieurs variétés décrites avec soin dans les ouvrages de Haüy.

II.

Parmi les propriétés caractéristiques du soufre, on observe sur-tout la faculté qu'il a de s'oxigéner. Les produits que présente cette oxigénation fournissent à la médecine, à la chimie, aux manufactures et à divers arts des ressources précieuses. Examinons rapidement les différens degrés d'oxigénation dont ce corps est susceptible, et spécialement celui qui constitue l'acide sulfureux qui doit faire l'objet direct de ce paragraphe.

La combustion du soufre par le gaz oxigène donne pour résultat trois corps, qui, quoique composés des mêmes principes constituans, offrent cependant des propriétés différentes. Ces variétés dépendent uniquement des diverses proportions de l'oxigène qui se combine avec ce corps pendant cette opération. Le premier degré d'oxigénation forme un oxide de soufre ; les deux autres constituent deux degrés d'acidification, 1.° l'acide sulfureux, 2.° l'acide sulfurique. Le premier de ces acides doit donc être considéré comme étant le résultat de la combinaison d'une certaine dose d'oxigène avec le soufre au second degré d'oxigénation, ou bien au premier degré d'acidification. Le second de ces acides est plus oxigéné ; il offre le terme de la fixation de l'oxigène sur ce corps combustible, c'est-à-dire, le troisième et dernier degré d'oxigénation, et le second et dernier degré d'acidification. Ces trois corps oxigénés conservent leur stabilité de constitution, et chacun d'eux a un mode d'être particulier et des caractères spécifiques

qui les distinguent. Ces préliminaires désignent suffisamment que l'acide sulfureux provenant de l'action limitée de l'oxigène sur le soufre, est à l'acide sulfurique ce que l'acide phosphoreux est à l'acide phosphorique. C'est le soufre moins fortement brûlé qui représente l'état moyen entre l'oxide de soufre et l'acide sulfurique. Avant que les savans auteurs de la nomenclature méthodique et systématique eussent donné à chaque substance un nom qui fit naître à l'esprit l'idée de sa composition intime, on nommait l'acide sulfureux *esprit de soufre* ; on lui avait donné aussi le nom d'*acide sulfureux volatil.*

Le corps volatil et pénétrant que les anciens obtenaient en brûlant du soufre, a excité d'abord l'attention de Stahl ; c'est celui qui l'a examiné le premier dans le commencement du dix-huitième siècle. Ce qu'il nous a dit sur sa nature est conforme à la philosophie chimique de son temps ; mais depuis que celle-ci a été attaquée, éclairée et rectifiée par les nouvelles découvertes, son opinion n'a plus eu de sectateurs. Les recherches exactes de Lavoisier nous ont appris que ce corps était un composé de soufre et d'oxigène. Après ce restaurateur de la chimie, cet acide a fait l'objet des travaux lumineux de Priestley, de Berthollet, de Vauquelin et de Fourcroy, qui nous ont fait connaître tout ce que nous savons aujourd'hui sur sa formation, les divers états sous lesquels il se présente, sa décomposition, sa combinaison, ses propriétés et ses usages.

L'acide sulfureux est un des corps que la nature crée avec assez d'abondance ; il se trouve aux environs des

volcans, et il se dégage des terrains soufrés et chauds. Mais quoique la nature nous le fournisse dans quelques lieux, sa forme de gaz ne permet pas que nous le recueillons où il existe, pour l'approprier à nos usages, parce qu'il s'exhale à mesure qu'il se forme : c'est communément dans nos laboratoires qu'on le prépare. On connaît deux procédés pour le composer, savoir, la combustion lente du soufre, et la désoxigénation incomplète de l'acide sulfurique par un corps combustible.

Les anciens se servaient du premier de ces procédés pour la préparation de cet acide. Il consistait à prendre une grande cloche, sous laquelle on plaçait un petit godet dans lequel on avait mis du soufre sublimé allumé ; on portait ensuite cet appareil sur une assiette où l'on avait mis de l'eau. Pendant la combustion il se dégageait une fumée blanche qui se trouvant en contact avec l'eau s'y dissolvait, et ce liquide devenait acide. C'est à cette liqueur qu'on donnait le nom d'*esprit de soufre par la cloche*. Mais outre que cette opération est très-longue, elle a encore l'inconvénient de ne fournir que très-peu d'acide, parce qu'il se perd beaucoup d'acide sulfureux à l'état de gaz ; l'acide qu'on obtient est même défectueux, en ce qu'il se trouve ordinairement mêlé avec de l'acide sulfurique. Le procédé dont je me suis servi, et qui est généralement usité aujourd'hui, est préférable. J'ai employé l'acide sulfurique auquel j'ai soustrait par un corps combustible la portion d'oxigène qui le constitue tel, et je l'ai ainsi ramené au second degré d'oxigénation, c'est-à-dire, à l'état d'acide sulfureux.

Plusieurs substances combustibles peuvent servir à séparer de l'acide sulfurique la portion du principe acidifiant excédant à la nature d'acide sulfureux. Les plus simples sont les meilleures, et parmi elles j'ai choisi le mercure. En conséquence j'ai pris une partie de mercure coulant et deux parties d'acide sulfurique; j'ai versé ces matières dans une cornue, au bas de laquelle j'ai adapté un tube recourbé que j'ai fait plonger dans l'eau d'un flacon de Woulf; j'ai ajouté à celui-ci un autre tube et un autre flacon que j'ai disposé de la même manière. J'ai chauffé alors légérement la cornue, lorsque l'acide a été porté à l'ébullition, alors il a été décomposé par le métal, qui lui enlève une portion de son oxigène, et cet acide ainsi désoxigéné s'élève à l'état de gaz acide sulfureux; le calorique dont on frappe l'acide sulfurique en dégage aussi une partie; ces deux gaz passent de la cornue dans les flacons; l'acide sulfurique se dissout dans l'eau du premier flacon, et l'acide sulfureux dans celle du second. Lorsque celle-ci est bien saturée elle est acide, c'est ce qui constitue l'acide sulfureux liquide. On peut l'obtenir à l'état de gaz, en le faisant passer à travers l'appareil hydrargiro-pneumatique.

III.

Si l'on examine cet acide à l'état gazeux, on verra qu'il pèse un peu plus du double de l'air atmosphérique. Son odeur est piquante et âcre. Il a une saveur aigre; il altère en rouge les couleurs bleues végétales, et il en détruit même le plus grand nombre; s'il est respiré, il excite la

toux, les larmes, l'asphixie, enfin il tue. On a vu que cent parties de gaz acide sulfureux étaient composées à peu près de 0,85 de soufre, et de 0,15 d'oxigène. Il réfracte avec facilité la lumière sans éprouver la plus faible altération; l'action du calorique le dilate à 28-0 degrés de refroidissement; il se liquéfie. Priestley et Berthollet ont dit que long-temps exposé à l'action du calorique, il dépose du soufre. Fourcroy et Vauquelin rapportent qu'ils n'ont point vu la séparation de la base de ce gaz acide dans leurs nouvelles expériences. Il soustrait l'oxigène à plusieurs substances, et se convertit ainsi en acide sulfurique. Si on fait passer le gaz acide sulfureux avec du gaz hidrogène dans un tube de porcelaine rougi, le soufre en est séparé, et il se forme de l'eau. Si à cette même opération on substitue du charbon au gaz hidrogène, il se dépose également du soufre, et il se forme du gaz acide carbonique. Ce gaz acide décompose le gaz hidrogène phosphoré; le résultat de la réaction de ces gaz est du soufre phosphoré solide et de l'eau. Si l'on mêle du gaz hidrogène sulfuré avec du gaz acide sulfureux, il s'opère instantanément une décomposition qui est l'effet d'une attraction double; il se précipite du soufre solide et de l'eau, et le calorique devenu libre se dissipe. Quelques substances métalliques décomposent ce gaz acide à la faveur de la grande tendance qu'elles ont pour s'unir au soufre. Divers oxides métalliques agissent sur le gaz acide sulfureux, soit par leur attraction pour le soufre, soit parce que l'oxigène y adhère faiblement. Dans le premier comme dans le second cas, ce gaz est changé en acide sulfurique. Les produits cependant offrent

cette différence que dans la dernière circonstance il se forme des sulfates métalliques purs, tandis que dans la première les substances salines sont mêlées de sulfures métalliques.

Le gaz acide sulfureux s'unit à l'eau avec la plus grande facilité; lorsqu'on le mêle avec de la glace, celle-ci se fond sans éprouver presqu'aucun changement de température. Il passe aussi à l'état liquide en le mettant en contact avec l'eau; c'est sous cette forme qu'on le conserve pour l'appliquer aux usages auxquels on le destine dans les expériences chimiques et dans les opérations des manufactures. L'eau absorbe de ce gaz en d'autant plus grande quantité qu'elle est plus froide; à quatre ou cinq degrés + o, ce liquide peut s'en charger dans les proportions du tiers de son poids. Dans cet état de liquidité on lui donne le nom d'acide sulfureux. La pesanteur de l'eau ainsi imprégnée de ce gaz n'augmente pas beaucoup. Bergman dit que l'eau pesant 100, 000, cet acide liquide ne pèse que 100, 246; il se gêle à quelques degrés au-dessous de o, sans qu'il se dégage un atôme de gaz, comme on l'observe relativement à l'acide carbonique; ce phénomène nous montre qu'il a plus d'affinité avec l'eau que ce dernier. Il a quant à l'odeur, à la saveur et à son mode d'action sur les couleurs bleues, les mêmes propriétés que le gaz acide sulfureux. Exposé au contact du gaz oxigène pur ou mêlé avec l'air atmosphérique, il absorbe peu à peu de ce gaz et se convertit en acide sulfurique. Cet acide liquide se comporte avec les substances combustibles de la même

manière que son gaz. Il déplace l'acide carbonique de ses combinaisons salines et de l'eau qui en est chargée. Les acides phosphorique et phosphoreux le chassent des composés qu'il forme. L'acide sulfurique le sépare à l'état de gaz et avec effervescence de ses combinaisons. L'acide sulfureux est absorbé par l'acide sulfurique qui le colore en jaune et en brun, et le rend odorant et fumant. Si l'on soumet à l'action du feu l'acide sulfurique ainsi chargé de gaz acide sulfureux, la première vapeur qui s'en élève, se cristallise en longs prismes blancs aiguillés dans les récipiens ; c'est une combinaison concrète d'acide sulfurique et d'acide sulfureux.

L'acide sulfureux liquide exposé à l'air fume, et lorsque l'atmosphère est très-humide, il s'y dissout avec promptitude en bouillonnant : jeté dans l'eau il y produit le même bruit qu'un fer rouge qui y serait plongé. Si l'on en met considérablement dans de l'eau aérée, il ne fume plus et cesse d'être acide sulfureux.

L'acide sulfureux se combine avec les alcalis et diverses terres avec lesquels il donne naissance à des sels qui autrefois étaient appelés *sels sulfureux* et qu'on nomme aujourd'hui sulfites. Décrire ici l'histoire détaillée de chacune de ces substances salines, ce serait outre-passer l'intention que j'ai montrée en présentant ce qui précède avec tout le laconisme possible; je me contenterai donc de tracer succinctement leur histoire. Elle comprendra l'époque où ces sels ont été connus, celle où on les a étudiés avec fruit, et l'exposé de leurs propriétés génériques. Je ferai

connaître le nombre de combinaisons salines que cet acide est susceptible de former ; je m'arrêterai enfin particulièrement sur les sulfites que j'ai présentés dans mes examens pratiques, et dont je rapporterai avec assez d'étendue la préparation et les propriétés pour en avoir une connaissance exacte. Telle est la marche que j'ai adoptée pour les phosphites et que je suivrai également pour les nitrites.

C'est dans le commençement du dix-huitième siècle que l'on a eu quelques notions sur les sulfites. Stahl, qui est le premier qui en a parlé, ne s'est occupé que de celui qui résulte de la combinaison de l'acide sulfureux avec la potasse. Parmi les chimistes modernes Berthollet est celui à qui nous devons les connaissances de plusieurs espèces de sels de ce genre. Vauquelin et Fourcroy les ont examinés avec l'application heureuse et la sagacité rare qui les distingue, et leurs recherches ont enrichi la science de la découverte des caractères génériques et spécifiques qui appartiennent à ces substances salines.

Il faut employer les secours de l'art pour la préparation des sulfites; rien de positif ne nous prouve que la nature les présente tout formés, malgré les assertions de quelques naturalistes qui racontent de les avoir trouvés dans le voisinage des volcans. Leur préparation consiste à disposer un appareil semblable à celui que j'ai décrit pour préparer l'acide sulfureux; la seule modification qu'il faille apporter, c'est celle d'ajouter dans l'eau du second flacon les diverses bases alcalines ou terreuses qu'on dissout ou qu'on suspend suivant qu'elles sont ou ne sont pas susceptibles de solu-

tion. Lorsque la saturation a eu lieu, ils cristallisent par le simple refroidissement de la liqueur.

Les sulfites ainsi préparés sont purs, leur saveur est âpre, désagréable ; ils sont inodores ; la majeure partie affecte dans la cristallisation des formes régulières. L'action du calorique les dessèche, les fond, les sublime différemment suivant qu'on opère sur telle ou telle espèce ; ce réactif longtemps appliqué les décompose de deux manières ; il en sépare l'acide, alors la base reste pure ou bien il en dégage le soufre excédent, et dans ce cas le sulfite est converti en sulfate, on remarque quelquefois qu'une partie de la base est abandonnée dans cette conversion. Lorsqu'on les chauffe, ils changent souvent de couleur. Si on les met en contact avec le gaz oxigène, l'air atmosphérique même, ou avec des corps oxidés, ils l'absorbent et passent à l'état de sulfates. Excepté le sulfite d'ammoniaque, tous les sulfites sont changés en sulfures par l'action réunie du calorique et de quelques corps combustibles. L'hidrogène et le carbone sont ceux qui jouissent du plus haut degré de cette propriété. On ne l'observe point dans le phosphore, le soufre et beaucoup de métaux. Plusieurs de ces sels sont plus ou moins solubles, tandis que quelques-uns ne le sont pas. Les acides sulfurique, muriatique, phosphorique et fluorique, décomposent les sulfites en déplaçant l'acide sulfureux à l'état de gaz; les acides nitrique et muriatique oxigéné sont au contraire décomposés par ces sels qu'ils convertissent en sulfates. Si l'on verse de l'acide sulfureux sur des sulfites indissolubles, ceux-ci se dissolvent sans

devenir acidules. Quelques sulfates sont décomposés par plusieurs sulfites ; tel est, par exemple, le sulfite de potasse qui détermine la décomposition des sulfates de soude, de chaux, d'ammoniaque et de magnésie.

Onze espèces de sulfites sont aujourd'hui connues. Le mode particulier des attractions comparées des diverses bases alcalines et terreuses pour l'acide sulfureux, a fait ranger les sels qui proviennent de ces combinaisons dans l'ordre suivant : sulfites de barite, de chaux, de potasse, de soude, de strontiane, d'ammoniaque, de magnésie, ammoniaco-magnésien, de glucine, d'alumine et de zircone. Parmi ces différens sels, ceux dont je dois m'occuper avec quelques développemens sont, les sulfites de chaux, de potasse et de soude.

1.° *Sulfite de chaux.* Le chimiste qui le premier a parlé de ce sel, est le célèbre Berthollet. On peut le préparer de différentes manières; ou bien en combinant directement l'acide sulfureux avec la chaux ou bien en décomposant tous les sulfites à l'exception de celui de barite par l'eau de chaux. Le procédé que j'ai suivi me paraît digne de préférence en ce qu'il est moins long et moins dispendieux. On dresse l'appareil comme si l'on voulait obtenir l'acide sulfureux en décomposant l'acide sulfurique sur le mercure, avec la différence que l'on ajoute dans le second flacon du carbonate de chaux en poudre et pur. Lorsque le gaz acide sulfureux y parvient, il déplace l'acide carbonique de sa base, avec laquelle il se combine pendant que le spath calcaire se décompose. Les phéno-

mènes qui se produisent pendant cette opération, sont une vive effervescence et un peu de chaleur. Le résultat que l'on obtient, est un sulfite de chaux qui reste d'abord dans le fond du second flacon de l'appareil de Woulf sous forme de poudre. Lorsque l'effervescence a cessé, et à mesure que par la continuation de l'opération la liqueur se charge encore de gaz acide sulfureux, on aperçoit que le sulfite de chaux se dissout et le refroidissement de la dissolution le présente ensuite en beaux cristaux sous la forme de prismes à six pans terminés par des pyramides très-alongées. J'ai bien lavé ces cristaux afin de priver ce sel de l'acide dont il pouvait être enveloppé et je l'ai fait sécher.

Le sulfite de chaux chauffé par degrés perd son eau de cristallisation, il blanchit, devient pulvérulent. Si on le calcine et qu'on l'agite, il s'en sépare du soufre et le sel se convertit en sulfate calcaire. Exposé à l'air il s'effleurit lentement et passe à la longue à l'état de sulfate. Il se dissout dans l'eau moins facilement que le sulfate de chaux. Il exige environ 0, 800 d'eau pour sa dissolution, tandis que 0, 500 suffisent pour dissoudre le sulfate calcaire ; le sulfite de chaux n'est décomposé que par le barite. L'analyse de ce sel a fait voir que ses parties composantes sont dans les proportions suivantes : chaux 0, 47 ; acide sulfureux 0, 48 ; eau 0, 5. Ce sel n'est encore d'aucun usage.

2.° *Sulfite de potasse.* Ce sel a pendant fort long-temps été connu sous le nom de *sel sulfureux de Stahl.* On n'en

connaissait avant la chimie pneumatique que la forme, la saveur, et la propriété qu'il a de se changer en sulfate lorsqu'on l'expose au contact de l'air. Berthollet, Fourcroy et Vauquelin ont de beaucoup accru le domaine de nos connaissances sur les propriétés de ce sel.

On emploie pour préparer ce sulfite le même procédé que pour le précédent. Il n'en diffère qu'en ce que dans l'eau du second flacon de l'appareil, on dissout du carbonate de potassse dont la base s'unit à l'acide sulfureux pendant que celui-ci se porte dans la dissolution alcaline. Quand l'effervescence cesse, alors la saturation est complète, et l'on obtient par le refroidissement du sulfite de potasse en cristaux qu'on lave de la même manière que je l'ai fait pour le sulfite de chaux.

Le sulfite de potasse cristallise ou en petites aiguilles très-alongées, divergentes et rayonnées, ou en lames rhomboïdales, ou en décaèdres formés par deux pyramides tétraèdres réunies et tronquées très-près de leurs bases. Il produit sur l'organe du goût une sensation âcre, piquante et sulfureuse. Il est ordinairement blanc et transparent, quelquefois il est légérement jaune. Ce sel posé sur les charbons ardens décrépite et perd son eau de cristallisation. Si l'on augmente le feu jusqu'à le rougir, il perd une portion d'acide sulfureux, ensuite un peu de soufre; enfin il laisse un peu de sulfate de potasse avec excès d'alcali. Exposé au contact de l'air, il s'y effleurit et se change en sulfate. Cette conversion est plus prompte lorsqu'on le met

avec le gaz oxigène. L'eau à dix degrés dissout ce sel à parties égales. Il est décomposé par le charbon lorsqu'on les chauffe ensemble dans une cornue ; il se forme dans cette opération du gaz hidrogène sulfuré, du gaz acide carbonique ; le résidu est du sulfure de potasse hidrogéné. Lorsqu'on le traite avec les oxides métalliques, on observe quatre genres de phénomènes bien distincts. 1.° Certains n'ont aucune action sur lui ; 2.° ceux qui adhèrent le moins à l'oxigène le lui cèdent et le changent en sulfate ; 3.° quelques autres lui abandonnent seulement une portion de ce principe, et il se forme dans ces deux cas un sulfate plus abondant que n'était le sulfite ; 4.° il en est enfin qui lui enlèvent du soufre et le convertissent en sulfate moins abondant au contraire qu'il ne l'était, et ces oxides passent à l'état de sulfures.

Le sulfite de potasse est décomposé par la chaux et la barite. Comme je l'ai déjà dit en parlant du sulfite de chaux, il opère la décomposition de plusieurs sulfates.

On ignore encore dans quelles proportions se trouvent ses parties constituantes, parce qu'on n'a pu jusqu'ici l'obtenir bien pur et bien sec. On n'en sait pas plus sur ses usages.

3.° *Sulfite de soude.* Ce sel n'est guère connu que depuis que Fourcroy s'en est occupé. Sa préparation se réduit, comme pour les précédens, à recevoir le gaz acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de chaux, placée dans le second flacon de l'appareil décrit ; on poursuit l'opération jusqu'à ce que l'effervescence cesse ; alors la soude est

complétement saturée, et le sulfite de chaux qui a pris naissance se décompose par le refroidissement en cristaux confus. On les redissout dans l'eau pour les faire cristalliser derechef sous une forme régulière. Ce sont des prismes à quatre pans dont deux sont larges et deux étroits, terminés par des sommets dièdres. Ce sulfite est transparent. Il a une saveur fraîche et sulfureuse.

Si l'on applique quelques degrés de calorique au sulfite de soude, il se fond dans son eau de cristallisation presque de la même manière que son sulfate. L'action continuée du calorique le dessèche, en dégage du soufre et le change en sulfate. Exposé à l'air, il n'est pas autant efflorescent que ce dernier, et la poudre qui le recouvre se convertit en sulfate; ce n'est que fort lentement que son intérieur subit le même changement. Quatre parties d'eau suffisent pour en dissoudre une. L'eau portée au degré de l'ébullition en prend plus que son poids. Le sulfite de soude est décomposé par la barite, la chaux et la potasse, ainsi que par les sulfates de chaux, d'ammoniaque et de magnésie. Ce sel contient, d'après l'analyse qui en a été faite, soude 0,18; acide sulfureux 0,31; eau 0,51.

IV.

L'usage de l'acide sulfureux n'est pas encore très-répandu. Il est employé dans les arts, il est utile pour quelques recherches de chimie et quelques expériences de démonstration dans les laboratoires. A l'état de gaz il sert à décolorer et blanchir sur-tout la soie et la laine; il détruit complétement les couleurs végétales et le fer de dessus le linge.

CHAPITRE III.

DE L'ACIDE NITREUX.

Vues générales sur l'Azote ; combinaison de l'oxigène avec cette base constituant l'acide nitrique ; formation de l'acide nitreux ; propriétés physiques et chimiques de cet acide ; ses usages.

I.

La base du gaz azote est comme le phosphore et le soufre un corps combustible, qui pendant long-temps a été confondu avec le résidu de l'air atmosphérique qui avait servi à la combustion et à la respiration. Avant la nouvelle nomenclature on appelait ce gaz *air phlogistiqué*, *air méphitique*, *mofette atmosphérique*. On l'a nommé gaz azote, parce que sa base détruit la vie des animaux qui le respirent. Chaptal lui avait donné le nom de gaz *nitro-gène ;* quelques autres enfin l'ont appelé *septon*. Cette base se trouve dans les trois règnes, de chacun desquels on peut l'extraire par divers procédés.

Le gaz azote est insipide, son odeur est fade, comme animale ; il pèse un peu moins que l'air atmosphérique. Les végétaux peuvent se nourrir dans cet air. Il se mêle avec les autres substances gazeuses sans s'y combiner. Il est impropre à la combustion et à la respiration. Ce gaz est un des principes constituans de l'atmosphère.

II.

La base du gaz azote est une matière élémentaire, combustible et radical de l'acide dont je m'occupe dans ce chapitre. Elle est susceptible de se combiner à l'oxigène. Le résultat de la combinaison de ces deux corps dans des proportions convenables, constitue l'acide nitreux. Cet acide n'existe point tout formé dans la nature, on sait que l'art le prépare dans les laboratoires, en faisant agir l'acide nitrique sur des substances oxidables. Avant la doctrine pneumatique, on confondait l'acide nitrique avec l'acide nitreux, que l'on désignait en général sous le nom d'*esprit de nitre*. En 1776 les chimistes modernes firent des recherches sur la nature de l'acide nitrique qui se forme continuellement dans la nature, et son histoire exacte n'est bien connue que depuis cette époque. L'analyse a appris que formé par le radical azote uni à l'oxigène jusqu'à saturation complète, il est composé de 0,20 du premier principe, et de 0,80 du second.

La nature travaille sans cesse à la formation de l'acide nitrique en combinant l'azote à l'oxigène ; c'est sur-tout parmi les matières animales et végétales qui se pourrissent lentement que cet acide se produit. Il est évident d'après cela que l'azote et l'oxigène sont les deux élémens qui composent l'acide nitrique. Ces deux principes sont assurément très-répandus dans la nature, puisque 0,100 d'air atmosphérique contiennent 0,72 de gaz azote, 0,27 de gaz d'oxigène, et $0\frac{1}{100}$ de gaz acide carbonique. Mais ces deux élémens que l'air dans lequel nous vivons présente dans

les plus grandes proportions, et qui forment aussi les parties constituantes de l'acide nitrique, à la vérité dans des proportions différentes, sont constamment mêlés à l'état gazeux, et sous cette forme ils ne sauraient nulle part se combiner ; nous ne connaissons encore que l'étincelle électrique qui ait pu en opérer la combinaison. Cette belle expérience est due à Cawendish, qui a découvert qu'en électrisant un mélange de ces deux gaz dans les proportions indiquées, leurs bases abandonnaient à un certain degré de leur électrisation le calorique, entraient en union intime, et formaient l'acide nitrique que des dissolutions alcalines absorbaient promptement, de telle sorte que le volume des deux fluides élastiques disparaissait par gradation. La combinaison de ces deux principes à l'état aériforme étant impossible, examinons comment la nature procède à la formation de l'acide nitrique, et pénétrons, s'il se peut, le voile obscur à travers lequel elle cache cette opération afin de déterminer les moyens dont elle se sert pour fournir ce résultat.

Il paraît que lorsque ces deux principes sont réduits et réunis à l'état gazeux, l'azote est celui qui se refuse à se combiner ; nous sommes autorisés à le penser, et cela parce que le gaz oxigène s'unit assez facilement à la majeure partie des corps avec lesquels on le met en contact. Il faut pour que la combinaison intime de l'azote avec l'oxigène ait lieu, présenter à ce dernier le premier de ces gaz au moment où il sort des autres principes auxquels il était retenu, et desquels il se sépare dans un état de condensation ou de rapprochement considérable de ses molécules,

pendant l'altération ou la fermentation putride qu'éprouvent les matières où il se trouve en combinaison. A peine est-il isolé et prêt à passer à l'état de gaz par sa dissolutiou dans le calorique, qu'il se combine avec le gaz oxigène de l'air avec lequel il forme de suite l'acide nitrique. Dès que cet acide a pris naissance, il se combine avec la potasse, qui est la base la plus ordinaire avec laquelle la nature nous présente les nitrates, et forme un sel communément appelé salpêtre d'où l'on extrait l'acide nitrique. Telle est la théorie générale des nitrières naturelles et artificielles.

On sépare l'acide nitrique à l'aide des attractions chimiques des combinaisons salines où il est engagé, et sur-tout de celle que je viens de désigner; pour cela on emploie un acide dont la force d'attraction pour la potasse est supérieure à celle de l'acide nitrique. L'acide sulfurique est la puissance que l'on met en action ordinairement pour produire cet effet; il s'empare de sa base et dégage cet acide sous la forme de vapeurs qui se condensent dans un récipient.

On sent, puisque l'acide nitreux n'est pas un produit direct de l'art, que ces préliminaires sur la création de l'acide nitrique devenaient indispensables, afin de montrer quels sont les moyens par lesquels la nature procède à sa formation, et les proportions dans lesquelles l'azote et l'oxigène se trouvaient dans cet acide, qui est celui avec lequel l'art forme l'acide nitreux.

III.

L'acide nitreux, avons-nous dit, est un produit de l'art composé d'azote et d'oxigène, et que l'on obtient par la décomposition de l'acide nitrique sur des corps combustibles. C'est en enlevant à celui-ci une portion de son oxigène, qu'on parvient à le former. Nous verrons en faisant agir l'acide nitrique sur diverses substances capables de lui soustraire plus ou moins d'oxigène, que sa base est susceptible de donner naissance à deux corps qui présentent deux degrés différens d'oxigénation qui conservent parfaitement leur stabilité de constitution. Ces corps sont le gaz oxide d'azote ou gaz nitreux, et l'acide nitreux.

L'acide nitrique est rapidement décomposé par les corps combustibles mis en contact avec lui à une haute température. Ces corps absorbent son oxigène, et l'acide est réduit à l'état de son radical pur, ou à l'état de gaz azote. Mais le plus grand nombre de corps combustibles ne le privent pas complétement de son oxigène. Ils ne lui en enlèvent que la portion qui le constitue acide, et lui laissent la quantité qui le porte à l'état d'oxide d'azote. Lavoisier a prouvé d'après les expériences de Priestley, et celles qui lui sont propres, que les métaux enlevaient près de la moitié de l'oxigène de l'acide nitrique, et qu'alors celui-ci n'était plus que du gaz oxide d'azote ou du gaz nitreux, qui est un composé de 0,32 d'azote, et de 0,68 d'oxigène. Quoique ce gaz contienne d'oxigène une quantité qui surpasse le double de son radical, il n'a point les propriétés

des acides; ce qui prouve que sa base est beaucoup moins acidifiable que la majeure partie des autres corps combustibles.

Le gaz oxide d'azote a des caractères spécifiques qui le distinguent essentiellement des autres substances gazeuses; il n'en sera point fait mention ici, afin d'éloigner autant que possible tout ce qui pourroit me rendre prolixe. On consultera à cet égard les ouvrages de chimie de nos jours.

Nous voici parvenus à l'examen de l'acide nitreux, qui peut être regardé comme de l'acide nitrique privé de la portion d'oxigène qui le constituait tel, et comme ne contenant que celle qui le rendant moins acide et moins fort, lui a fait donner la terminaison en *eux*. Cette finale indique qu'il est à l'acide nitrique ce que l'acide phosphoreux est à l'acide phosphorique. Avant l'établissement de la doctrine pneumatique et de la nouvelle nomenclature chimique, on ne connaissait l'acide nitrique qu'à l'état d'acide nitreux; c'est pour cela qu'on le nommait indifféremment *esprit de nitre* et *acide nitreux*. Les auteurs de cette nomenclature méthodique eussent sans doute mieux prouvé qu'ils suivaient parfaitement les bases sur lesquelles ils faisaient reposer leur nouveau langage, si l'on eut appelé l'acide nitreux, ainsi que je l'ai déjà dit, *acide azoteux*, et l'acide nitrique, *acide azotique*, qui auraient exprimé l'idée du radical de ces acides; mais ils ont voulu conserver des noms consacrés par l'usage. Nous ne les désignerons donc point différemment qu'ils l'ont fait.

Pour préparer l'acide nitreux, il suffit de dissoudre de l'oxide d'azote dans l'acide nitrique. On peut opérer cette dissolution de deux manières; 1.° en faisant passer direc-

tement ce gaz dans cet acide, 2.° ou en décomposant lentement cet acide par un corps combustible avec lequel on l'a mis en contact; il se dégage dans cette opération du gaz nitreux qui se fixe et se dissout dans les couches supérieures de cet acide, et constitue ainsi l'acide nitreux. L'acide nitrique blanc, que l'on a ainsi converti en acide nitreux, perd sa couleur et devient d'un bleu verdâtre. La conversion de cet acide trouve sa cause dans la propriété qu'a le corps combustible de décomposer l'acide nitrique en lui enlevant une portion de son oxigène. On se sert ordinairement d'un métal pour opérer cette décomposition. On obtient le même résultat, si l'on expose l'acide nitrique à l'action de la lumière; cet acide se colore, devient jaune à mesure que la lumière en sépare du gaz oxigène. La production de l'acide nitreux dans cette circonstance a lieu de la même manière que dans le cas précédent. L'oxide d'azote qui se sépare pendant que l'acide se décompose, se dissout et constitue cet acide.

J'ai obtenu cet acide par le procédé suivant. J'ai mis dans un flacon de la limaille de cuivre et de l'acide nitrique blanc, il s'est bientôt dégagé du gaz oxide d'azote, que j'ai fait passer, au moyen d'un tube convenablement disposé, dans un autre flacon où j'avais placé de l'acide nitrique concentré; celui-ci a dissous le gaz oxide d'azote, et sa saturation complète m'a fourni l'acide nitreux.

La dissolution du gaz oxide d'azote est arrivée à son terme, lorsque l'acide nitrique est converti en une vapeur rouge dont la condensation et l'union avec l'eau sont très-

difficiles. Dans cet état les principes constituans de l'acide nitreux sont, ainsi que Lavoisier l'a démontré, dans les proportions suivantes : azote, 0,20, et oxigène, 0,80. Les expériences de Priestley ont fait voir que 0,100 d'acide nitrique à 14 de pesanteur, l'eau étant à 10, absorbaient 0,90 de gaz oxide d'azote pour passer à l'état de vapeur rouge nitreuse.

IV.

L'acide nitreux est caractérisé par les propriétés suivantes : cet acide à l'état de gaz présente une couleur rouge foncée, tient de l'eau en dissolution, et se condense difficilement si on en fait passer ou qu'on l'agite dans ce liquide. Lorsqu'on distille de l'acide nitrique qui contient du gaz acide nitreux, quelque légère que soit la proportion de ce dernier, il s'en élève et entraîne avec lui un peu d'acide nitrique. Dès qu'il est séparé, il paraît vaporeux, rutilant; il conserve son état gazeux, tandis que l'acide nitrique pur se condense. L'acide nitreux ne souffre aucune altération de la part de la lumière ni du calorique. Il ne se forme point de combinaison entre cet acide à l'état de gaz et le gaz oxigène. La majeure partie des substances combustibles, mises en contact avec l'acide nitreux, éprouvent les mêmes changemens qu'avec l'acide nitrique. Ils diffèrent cependant en ce que les variétés de ce premier acide enflamment plus aisément et plus promptement certains corps combustibles, que ne le fait l'acide nitrique. L'acide nitreux est peu soluble dans l'eau ; il s'y dissout cependant à la longue avec production de calorique et dégagement d'une

portion de gaz oxide d'azote. Cette dissolution offre différentes nuances, telles que le bleu, le vert, le jaune, l'orangé et le rouge brun, suivant les diverses proportions dont elle s'en charge. Les oxides métalliques qui sont le moins oxigénés, s'unissent à la portion d'acide nitrique qu'il contient, et le gaz acide nitreux s'en dégage. Ceux qui sont le plus oxidés lui cèdent au contraire de l'oxigène, et le convertissent en acide nitrique. Si l'on verse de l'acide nitreux sur les carbonates et les phosphates, il arrive que par un long contact, la portion d'acide nitrique contenue dans l'acide nitreux, déplace les acides de ces sels, et l'on observe que pendant ce déplacement, il y a dégagement d'oxide d'azote. L'acide nitreux fait passer l'acide phosphoreux à l'état d'acide phosphorique, et au moment où celui-ci se forme, le gaz nitreux s'exhale. Cet acide se comporte de la même manière avec l'acide sulfureux qu'il change en sulfurique. Si l'on mêle de l'acide sulfurique avec de l'acide nitreux, il se produit pendant ce mélange du calorique qui donne lieu au dégagement du gaz oxide d'azote, et le premier de ces acides s'empare de l'eau qui était unie au dernier.

V.

Une des opérations que j'ai faites dans mes examens pratiques étant prise parmi les nitrites, je dois ici exposer quelques généralités sur ces sels, et ne m'arrêter avec détail qu'au nitrite de potasse, le seul que j'aie composé.

Ce n'est que depuis que les chimistes ont montré la différence qui existe entre les acides nitrique et nitreux,

que l'on connait les nitrites. On lit cependant dans les ouvrages de Bergman, qu'en 1775 ce chimiste avait soupçonné l'existence de l'acide nitreux, qu'il nommait acide du nitre phlogistiqué, et il a donné dans ses attractions électives le nom de nitrites phlogistiqués aux sels qui proviennent de la combinaison de cet acide avec diverses bases. Les nitrites ne s'obtiennent point, comme la plupart des sels, en unissant directement l'acide nitreux aux bases alcalines et terreuses, parce que lorsqu'on présente une de ces bases à l'acide nitreux, cette base le décompose, s'empare de la portion d'acide nitrique qu'il contient et le gaz nitreux ou l'oxide d'azote devenant libre se dégage, de telle sorte qu'on n'obtient ainsi que des nitrates. L'impossibilité de cette combinaison vient de ce que l'acide nitrique a plus d'affinité pour les bases, qu'il n'en a avec l'oxide d'azote.

On ne se procure les nitrites qu'en décomposant les nitrates au secours du calorique et en lui enlevant ainsi une partie de leur oxigène nitrique : par ce procédé on obtient les nitrites pourvu toutefois qu'on n'applique point un trop fort degré de calorique, parce qu'on en dégagerait la vapeur nitreuse. On ne parvient pas non plus à former des nitrites en faisant passer dans la dissolution des nitrates, un excès d'oxide d'azote ou de gaz nitreux qui ne peut se combiner avec leur acide.

Le procédé par lequel on peut préparer les nitrites, consiste à traiter les nitrates dans des vaisseaux distillatoires pour en séparer une portion de gaz oxigène et à

les pousser ainsi jusqu'à ce que par le contact d'un acide concentré, même de l'acide nitrique, on en chasse une vapeur rutilante avec effervescence : considéré sous leur vrai point de vue les nitrites d'après cela ne sont que des modifications des nitrates, modifications cependant que présentent leur acide comme un acide *sui generis* et diffèrent de celui qui constituait les nitrates.

Les nitrites ont été fort peu examinés jusqu'ici ; leur étude les a cependant manifestement montrés doués des propriétés suivantes. Ces sels sont plus ou moins cristallisables, leur saveur est fraîche, elle est plus âcre et plus nitreuse que celle des nitrates. Si on les soumet à l'action du calorique, certains d'entr'eux se décomposent en entier et fournissent le gaz oxigène et le gaz azote de leur acide, d'autres perdent simplement leur acide nitreux. Ces sels absorbent très-difficilement l'oxigène soit à l'état de gaz, soit sous la forme liquide, et ne se convertissent en nitrates que par un grand laps de temps et avec beaucoup de peine. On soupçonne que dans tous les cas de nitrification naturelle les nitrates ne se forment qu'après s'être présentés sous la forme de nitrites. Ces sels sont déliquescens. Ils sont moins combustibles que les nitrates. Cette propriété rend raison de la faiblesse de leur détonation avec les substances combustibles.

Les nitrites se dissolvent aisément dans l'eau, surtout lorsque ce fluide est chaud. Il se produit du froid pendant leur dissolution. Leur action sur les oxides métalliques fournit les mêmes résultats que celle des nitrates.

Tous les acides, excepté l'acide carbonique, décomposent les nitrites et en dégagent l'acide nitreux. On n'a point encore assez étudié ces sels pour connaître les divers degrés de l'attraction de l'acide nitreux pour les différentes bases, afin de présenter le tableau des nitrites dans l'ordre qui doit naître du rapport des affinités de leurs parties constituantes. En attendant que nous soyons plus instruits sur ce genre de combinaisons salines, nous les offrirons ici comme les nitrates. C'est ainsi qu'en adoptant pour les nitrites le même ordre de l'attraction élective des bases pour l'acide nitrique, nous les rangerons comme il suit. Nous admettrons comme pour les nitrates onze espèces de nitrites, ce sont, les nitrites de barite, de potasse, de soude, de strontiane, de chaux, d'ammoniaque, de magnésie, ammoniaco-magnésien, de glucine, d'alumine et de zircone.

Nitrite de potasse. Le nitrite de potasse, ai-je dit, est le seul que j'ai préparé. Je vais décrire le procédé que j'ai employé pour l'obtenir. Ce procédé se réduit à introduire dans une cornue une certaine quantité de nitrate de potasse, à placer cette cornue sur un assez fort degré de feu; lorsque ce sel a bouilli pendant quelque temps, on le verse dans un vase pour le laisser refroidir. On obtient ainsi le nitrite de potasse qui est un résidu déliquescent et âcre. Ce sel verdit les couleurs bleues végétales, attire l'humidité de l'air; sa détonation avec les corps combustibles est faible; les acides sulfurique, nitrique, muriatique, phosphorique et fluorique versés sur ce sel, en dé-

gagent des vapeurs rouges épaisses. On voit d'après ce procédé que dans la préparation du cristal minéral qui se fabrique de la même manière, il doit se former du nitrite de potasse si l'on tient long-temps le nitrate en fusion. On ignore encore les principales propriétés, les usages et les proportions des parties constituantes de ce sel.

Tel est, savans Professeurs, le résultat de mes recherches et de mes réflexions sur les sujets dont cette dissertation se compose. Je ne me suis pas dissimulé, en entreprenant ce travail, combien il était au-dessus de mes forces, et si j'en ai eu suffisamment pour m'y livrer, c'est parce que j'ai pleinement compté sur votre indulgence; si je n'avais espéré de l'obtenir, je n'aurais jamais eu le courage de me présenter à un acte qui ne peut être digne de vous que lorsqu'on a le bonheur d'avoir étudié sous vos préceptes. Vos rares talens me donnent la conviction que celui-là qui a guidé ses premiers pas dans sa carrière scolastique à la lueur du flambeau de votre génie, est le seul qui puisse tout oser dans la science que vous illustrez, sans craindre de tomber dans les imperfections et les erreurs dont on n'est réellement à l'abri, que lorsqu'on sait ce que vous enseignez.

Fin.

TABLEAU des Opérations faites et déposées à l'École de Pharmacie.

Acide phosphoreux.
Phosphite de Potasse.
Phosphite de Soude.
Acide sulfureux.
Sulfite de Chaux.
Sulfite de Potasse.
Sulfite de Soude.
Acide nitreux.
Nitrite de Potasse.

ÉCOLE
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER.

PROFESSEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

Guill. Jos. VIRENQUE. . . *Directeur.*
Pierre FIGUIER. . . . . *Chimie.*
Joseph-François REY. . . *Pharmacie.*
Cesar-Hugues POUZIN. . . *Botanique, hist. naturelle des Médicamens.*
Jean-Antoine BLANC. . . *Professeur adjoint.*
Jean-Étienne SALETTES. *Trésorier.*

PROFESSEURS DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, EXAMINATEURS.

Antoine GOUAN. Auguste BROUSSONET.