226 STATISTIQUE MINERALOGIQUE, etc.

qui le séparent d'avec la Lozère, d'une part, et de l'autre, entre l'extrémité Sud-Ouest de cette même chaîne, et la rive gauche de la Selve, depuis la Guyole jusqu'à Bahnars: c'est ce ruisseau qui sert à raccorder le bassin du Lot avec celui de la Truyère, ainsi que nous aurons occasion de le faire voir.

(La Suite au Numéro prochain.)

## THÉORIE

De la fabrication de l'Acide sulfurique.

Mémoire lu à la Classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut national de France, le 20 janvier 1806, par MM. DESORMES et CLÉMENT.

On a diverses opinions sur l'utilité du nitrate de potasse dans la fabrication ordinaire de l'acide sulfurique; les uns croient que c'est la haute température que sa déflagration produit, qui détermine la formation de l'acide sulfurique; d'autres pensent que c'est au nitrate qu'est due la quantité d'oxygène nécessaire au complément de la combustion, que l'air atmosphérique a commencée; quelques personnes ont encore supposé qu'il pouvait y avoir de l'eau décomposée, etc. Nous ne nous occuperons que de la réfutation des deux premières hypothèses, qui paraissent d'abord les plus probables.

La première n'est pas soutenable; car en même tems que l'on ajoute du nitrate de potasse au soufre, on y mêle souvent de l'argile et de l'eau, qui toutes deux ont l'effet de diminuer la température; l'une, en rendant la combustion plus lente, l'autre, en enlevant à chaque instant, pour devenir vapeur, une grande quantité du calorique dégagé; on sait de plus que le soufre brûlé seul à une température très-élevée, par exemple, de 1000 degrés

du thermomètre centigrade, ne donne aucunes traces d'acide sulfurique.

L'autre hypothèse, qui ne semble pas aussi éloignée de la vérité, est cependant également erronnée. Elle admet que l'oxygène dégagé du nitrate de potasse suffit pour la conversion de tout le gaz acide sulfureux produit, en acide sulfurique; or, il est aisé de s'assurer du contraire. Les quantités des élémens des substances qui concourent à l'opération ou en résultent, ne sont pas rigoureusement connues, cependant nous regardons celles que nous allons adopter, comme suffisamment approchées, pour servir à la réfutation de la seconde hypothèse.

Le nitrate de potasse contient à peu près  $\frac{30}{100}$  d'acide nitrique qui contient lui-même  $\frac{70}{100}$  d'oxygène (Davy); ainsi dans ce nitrate il y a  $\frac{70}{100} \times \frac{30}{100}$  =  $\frac{21}{100}$  d'oxygène. L'acide sulfureux est composé d'à peu près  $\frac{50}{100}$  de soufre et 41 d'oxygène, et l'acide sulfurique de  $\frac{52}{100}$  du premier et de 48 du second. Or, en employant un très-grand récipient, ou un très-long séjour dans un petit où l'air peut entrer, on convertit en acide sulfurique tout le soufre qu'on brûle avec  $\frac{1}{9}$  de son poids de nitrate de potasse; donc si on opère sur 90 de soufre et 10 de nitrate de potasse, on doit produire  $\frac{90 \times 100}{59} = 152$  d'acide sulfureux qui donneront  $\frac{90 \times 100}{52} = 173$  d'acide sulfurique, et par conséquent exigent 173 - 152 = 21 d'oxygène;

gêne; cependant les 10 de nitrate de potasse qui ont servi à cette opération, n'ont pu fournir que 2,1 d'oxygène, c'est-à-dire, 1 de la quantité nécessaire à la saturation. Quelques fabricans portent jusqu'à 1/5 du soufre le nitrate de potasse qu'ils ajoutent; dans ce cas, le plus favorable à l'hypothèse que nous combattons, le nitrate n'est que 55 de celui qui pourrait rigoureusement suffire d'après les proportions admises; donc ce n'est pas, comme on l'a imaginé, que le nitre qui sert à la production de l'acide sulfurique. Si son oxygène ne suffit pas pour la conversion de l'acide sulfureux en acide sulfurique, à plus forte raison il ne pourrait saturer le soufre d'oxygène sans être aidé par l'air atmosphérique, et il est remarquable que l'acide coutenu dans le sulfate de potasse, résidu de la combustion, contient plus d'oxygene que le nitre n'en aurait pu fournir.

Si on a encore quelques doutes sur la solidité de ces raisonnemens, à cause de l'incertitude des proportions des substances en actions, ils seront bientôt dissipés quand la vraie théorie viendra contraster par sa clarté avec le vague de ces premières opinions.

Lorsqu'on observe attentivement brûler le mélange ordinaire de soufre, de nitrate de potasse et d'argile humectée, on remarque que l'acide nitrique n'est pas décomposé complètement, et que beaucoup de gaz acide nitreux rutilant passe dans la chambre de plomb avec l'acide sulfureux. Sa couleur le rend très-visible, et c'est un fait hors de doutes.

Volume 20.

Voilà l'observation qui donne la clef de la vraie théorie, et c'est en en suivant les conséquences qu'on trouve l'explication nette de la production de l'acide sulfurique.

Nous sommes certains que de l'incendie s'exhale un mélange de gaz acide nitreux et acide sulfureux, avec de la vapeur d'eau et de l'azote, provenans de l'air atmosphérique; nous pouvons y supposer encore une portion d'oxygène échappé à l'action du soufre; cette supposition, qui n'a rien que de très-vraisemblable, est la seule chose sur laquelle on puisse avoir quelques doutes; or, d'après une expérience faite dans cette vue, les deux gaz acides sulfureux et nitreux ne peuvent exister en contact, sans décomposition du second, et conversion du premier en acide sulfurique; c'est donc ce qui arrivera lors du passage du mélauge gazeux dans la chambre de plomb. Déjà loin du foyer, ce mélange trouve une température plus basse qui détermine la condensation d'une partie de la vapeur; la pluie qui se forme entraîne avec elle l'acide sulfurique produit, et offre un vide aux différentes substances qui restent; celles - ci s'y précipitent en tourbillonnant, et s'offrent mille points de contact qui favorisent, le jeu de leurs affinités.

Après la première production d'acide sulfurique, il restait du gaz oxyde nitreux, de l'acide sulfureux, et de l'air atmosphérique moins oxygéné. L'oxyde nitreux se convertira nécessairement en acide qui sera de nouveau décomposé au profit d'une seconde portion d'acide sulfureux, et ainsi de suite, jusqu'à coque tout cet acide, ou l'oxygène atmosphérique, ou tous deux, soient épuisés.

Les premières productions d'acide sulfurique, doivent être les plus abondantes et les plus rapides, parce que la condensation de la vapeur d'eau opère un grand mouvement dans le mélange des différens gaz, et que d'ailleurs l'abondance de l'oxygène et de l'acide sulfureux rend le contact plus probable, tandis que quand ils deviennent rares, l'azote, dont la quantité est la même, en rend le rapprochement plus difficile.

Après la conversion de tout l'acide sulfureux en acide sulfurique, les substances restantes sont beaucoup d'azote, le gaz oxyde ou acide nitreux, s'il y avait d'abord plus d'oxygène que celui exigé par l'acide sulfureux, et peut être de l'oxygène excédant la saturation de ces deux acides.

La chose importante à remarquer, c'est la base de l'acide nitrique, dont la quantité n'a pas dû varier, et qui doit être, après la production de tout l'acide sulfurique, aussi grande qu'à son dégagement de nitrate de potasse. Cette quantité d'oxyde ou acide nitreux, est probablement un peu moindre que celle que ce nitrate peut produire, parce que dans l'incendie la température peut s'élever trop haut, et qu'alors la décomposition d'une petite portion d'acide mitrique a lieu complètement. Nous disons une petite portion, parce que l'expérience a appris l'avantage d'entretenir la température fort basse par une humidité convenable.

Ainsi, l'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre, c'est sa base, le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état qui lui convienne.

On voit que l'eau n'est pas immédiatement nécessaire à la production de l'acide sulfurique, seulement son mélange avec celui qui est fait opère le dégagement du gaz nitreux qui a dû se combiner avec lui. Ce gaz, ainsi rendu libre, va de nouveau chercher l'oxygène de l'air atmosphérique qui se trouve dans la capacité du récipient, pour en combiner encore avec de l'acide sulfureux. La vapeur d'eau a le double avantage, d'opérer un grand mouvement dans les gaz restans, et de produire ce dégagement de gaz nitreux; aussi son utilité a-t-elle été sentie, et on en introduit avec les exhalaisons du foyer une quantité autre que celle qui provient de l'humidité du mélange.

Partis de l'existence du gaz acide nitreux avec le gaz acide sulfureux, nous avons suivi les métamorphoses que ces deux corps éprouvent, en nous fondant sur des faits bien certains; nous n'avons fait qu'une seule supposition, celle de l'existence d'une portion d'oxygène encore libre après le passage de l'air sur le soufre. Si cette supposition peut paraître douteuse, au moins cessera-t-elle de l'être quand nous aurons fait voir, par expérience, qu'en l'admettant tout se passe comme nous l'avons deviné.

En mélangeant dans un vase transparent les différentes substances que nous avons regardées comme essentielles à l'opération, nous pouvons voir si la succession des combinaisons est telle que nous l'avons conçue. C'est ce qui se vérifie en mettant dans un ballon de verre du gaz acide

sulfureux, de l'air et du gaz oxyde nitreux en petite quantité, par exemple du poids de l'acide sulfureux. On voit l'oxyde rougir, s'étendre dans tout l'espace, puis des fumées blanches comme des nuages, roulent au travers du ballon, et se déposent sur les parois en cristaux brillans et étoilés. La clarté succède à ces tourbillons épais d'acide sulfurique, et si à ce moment on ajoute un peu d'eau, les cristaux d'acide se fondent avec chaleur, et le gaz oxyde nitreux redevenant libre, se change de nouveau en acide rutilant, et les mêmes phénomènes recommencent jusqu'à ce que tout l'oxygène atmosphérique soit employé ou tout l'acide sulfureux brûlé.

Les gaz restans sont bien ceux que nous avons cités dans nos conjectures, car la couleur de l'acide nitreux paraît avec presque toute sa force première après la combustion complète; il n'y a plus d'odeur d'acide sulfureux, mais beaucoup d'azote, et de l'acide sulfurique onctueux sur les parois du ballon.

Si dans cette combustion de l'acide sulfureux, il y avait un trop grand contact entre l'eau et les gaz, soit par l'agitation d'une petite quantité, soit par la présence d'une grande quantité d'eau, l'opération serait lente et incomplète, parce qu'il se formerait de l'acide nitrique liquide, qui, conservant son état, aurait très-peu d'action sur le gaz qu'il faut brûler (1).

<sup>(1)</sup> Il arrive quelquesois que la décomposition du gaz acide nitreux est portée jusqu'à l'état de gaz oxydule d'azote; MM. Berthollet et Guyton ont attribué le non-succès de l'expérience qui a lieu dans ce cas, à une trop grande action de l'eau sur la vapeur nitreuse.

234

Cette expérience, la seule de ce genre, ne laisse pas place au doute sur la Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, que nous avons présentée, et qui n'est que le simple développement des faits. Si on réfléchit à la série d'idées qu'il aurait fallu embrasser pour arriver au procédé actuellement en usage, et au peu de rapport de cette opération avec toutes celles connues, on trouvera bien heureux que le hasard ait en quelque sorte fait seul les frais de la découverte, et qu'on se soit ainsi trouvé, sans le savoir, en possession du seul procédé peutêtre capable de fournir l'acide sulfurique par la combustion du soufre dans l'air.

Cette théorie, en nous offrant les moyens de perfectionner nos connaissances sur la proportion des élémens de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, nous donne l'espoir de retrouver le même mode d'action dans d'autres opérations chimiques, probablement mal conçues; elle nous permet aussi d'ajouter au procédé actuel des perfectionnemens raisonnés; l'étendue, la forme des chambres de plomb, la conduite du feu, seront nécessairement influencés par cette théorie, mais son premier bienfait doit être l'économie presque complète du nitrate de potasse.

Nota. Dans sa séance du premier septembre 1806, la Classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut national, a ordonné l'impression de ce Mémoire dans le Recueil de ceux des Savans étrangers.

the periodical grain is dear data, co care a min trop grante do

tion do l'end our le vertur nivense.

## TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE PHYSIQUE.

Par M. l'Abbé HAüy,

Chanoine Honoraire de l'Eglise Métropolitaine de Paris, Membre de la Légion, d'Honneur, de l'Institut des Sciences et Arts; Professeur de Minéralogie au Muséum d'Histoire naturelle; de l'Académie Royale des Sciences et de la Société des Scrutateurs de la Nature, de Berlin; de l'Université Impériale de Wilna; de la Société Minéralogique d'Iena; de la Société Italienne des Sciences; de la Société Batave des Sciences de Harlem, etc.

Seconde Edition, revue et considérablement augmentée (1).

Extrait par M. TREMERY, Ingénieur des Mines.

En annonçant la première édition de ce Traité, nous avons fait connaître les motifs qui en avaient déterminé la publication. Nous rappellerons ici, que le Gouvernement ayant voulu mettre entre les mains des jeunes Français, admis dans les Lycées, un livre sur la physique, dans lequel les principes de cette science se trouvassent développés, nou plus d'une manière vague, mais avec cette méthode, cette

<sup>(1)</sup> A Paris, chez Courcier, Imprimeur-Libraire pour les mathématiques, quai des Augustins, vo. 57.