

OPERE SCELTE
DI
AMEDEO AVOGADRO



OMNIA COMMUTAT
NATURA



UNIONE
TIPOGRAFICO

EDITRICE
TORINESE

OPERE SCELTE

DI

AMEDEO AVOGADRO

ESEMPLARE

OFFERTO

DALLA R. ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO

al Signor
Prof. Dr. Albert Ladenburg
.....

OPERE SCELTE

DI

AMEDEO AVOGADRO

PUBBLICATE

DALLA R. ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO



TORINO

UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE TORINESE

ROMA - MILANO - NAPOLI

1911

PROPRIETÀ LETTERARIA



AMEDEO AVOGADRO appartenne per oltre cinquant'anni alla Reale Accademia delle Scienze; fu in essa Direttore della classe di Scienze fisiche e matematiche; di preclari lavori ne dotò i volumi, e visse nella lunga consuetudine coi consoci sempre onorato per la dottrina insigne e amato per le qualità dell'animo buono. Quando nel 1856 la morte lo tolse agli studi, ai pubblici uffici che valorosamente sostenne, e al consorzio dei colleghi, l'Accademia, con nobile discorso di G. D. Botto, ne commemorò degnamente la vita e le opere.

Ricorre in quest'anno 1911 il centenario dacchè AMEDEO AVOGADRO pubblicò la sua celebre Memoria: Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons.

Avvisò l'Accademia che simile ricordo dovesse andar segnalato mercè solenni onoranze alla memoria dell'Illustre italiano. Nominò all'uopo, nel 1907, una Commissione Esecutiva: la presiedette alacramente Enrico D'Ovidio fino al maggio del 1910, quando, secondo le prescrizioni statutarie, non potè più essere confermato nella Presidenza della Accademia. La Commissione costituì un Comitato Nazionale, che presto divenne Internazionale, al cui invito risposero, liberalmente, Istituti chiarissimi, dotti uomini e zelanti amici del sapere, italiani e stranieri, e devoti estimatori delle patrie glorie.

Giusta le deliberazioni della Commissione esecutiva, Pietro Canonica, scolpi, con genio artistico, il monumento che ritrae AMEDEO AVOGADRO.

Ma volle la Commissione esecutiva rievocare, meglio ancora che la immagine, il pensiero scientifico dell'AVOGADRO, e provvide alla pubblicazione di questo volume, nel quale, oltre la Memoria sovra ricordata, si

offrono i principali lavori scientifici, le opere scelte, possiamo dire, dello eminente nostro accademico.

I chimici e i fisici assai rammentano la Memoria del 1811, a pochi è nota quella del 1814, e sono rarissimi coloro che hanno contezza di molte altre Memorie dell'AVOGADRO che sono direttamente in relazione colla sua legge od espongono anch'esse ricerche importanti e peregrine.

Questo libro, che si desidera giunga gradito ai cultori della scienza, contiene le Memorie concernenti la costituzione molecolare dei gas ed alcune altre Memorie che riguardano l'elettricità, l'elettrochimica e la capillarità, e delle quali può notabilmente giovarsi la storia della scienza.

Fan seguito alle Memorie lunghi frammenti tratti dal grande Trattato dell'AVOGADRO intitolato: Fisica de' corpi ponderabili, ossia Trattato della costituzione generale dei corpi.

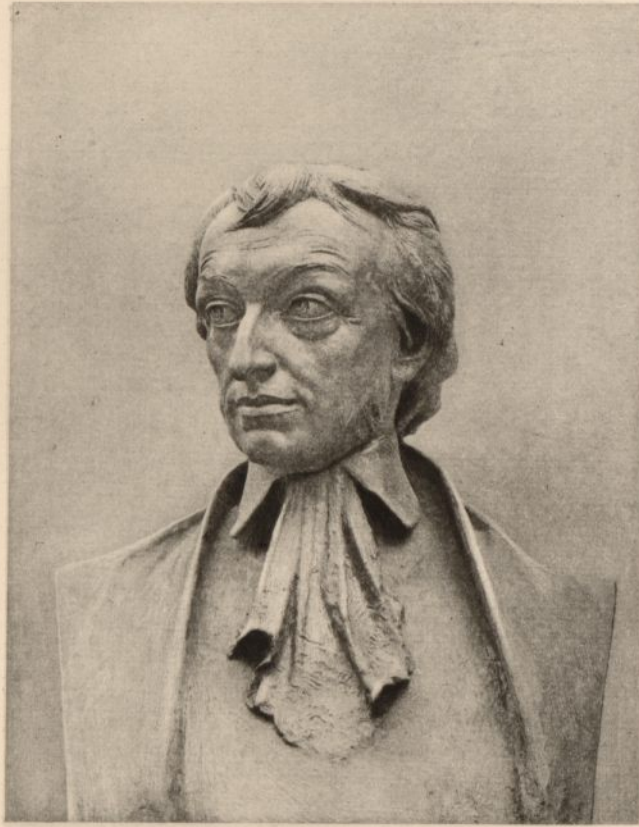
A comporre il presente volume, scegliendo fra gli scritti dell'AVOGADRO, coordinandoli, illustrandoli con acconcie annotazioni, fu designato dalla Commissione esecutiva il socio prof. Icilio Guareschi, ed egli attese allo incarico arduo con diligenza erudita e con animo ardente nel ridestare tutt'intera la figura dell'AVOGADRO, nel ravvivarne compiutamente la rinomanza.

Al socio Guareschi, al quale è debito riferir vivissime grazie, fu eziandio commesso dalla Commissione esecutiva di dettare il **Discorso storico-critico** che dichiara e valuta l'opera scientifica dell'AVOGADRO.

L'Accademia delle Scienze, nel mandare in luce le opere scelte di AMEDEO AVOGADRO, ne inchina l'alto ingegno e il profondo sapere: e si sente sempre più intimamente congiunta nell'opera delle rivelazioni e delle propagazioni scientifiche con quegli Istituti, con quei maestri e con tutti quei cultori e seguaci della scienza che si associarono in queste onoranze, la cui eccelsa significazione non mira solamente alla gloria di un uomo, ma più ancora a quella della scienza che svela, crea e rinnova indefinitamente i domini dell'intelletto e del lavoro umano.

Torino, 24 settembre 1911.

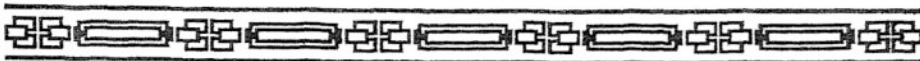
Il Presidente dell'Accademia delle Scienze
PAOLO BOSELLI.



Amedeo Avogadro

DAL BUSTO IN BRONZO DI PIETRO CANONICA

Calog. Felino, Massa & Floris - Torino



AMEDEO AVOGADRO
E
LA SUA OPERA SCIENTIFICA

DISCORSO STORICO-CRITICO

DI
ICILIO GUARESCHI

LORENZO ROMANO AMEDEO CARLO AVOGADRO DI QUAREGNA E DI CERRETO, nacque in Torino il 9 agosto 1776 (1) da Filippo, esimio magistrato, e da Anna Vercellone di Biella, e morì il 9 luglio 1856. Il Padre, conte Filippo, morì nel 1812; G. B. Somis ne scrisse l'orazione funebre: *Delle lodi del cavaliere Filippo Avogadro* (Torino 1813) ed a pag. 61 fa cenno dell'origine del nome di famiglia. Gli avvocati delle chiese che avevano recato dei segnalati servigi erano autorizzati a rendere ereditaria l'avvocazione, e così avvenne che di alcune famiglie l'antico nome passasse in dimenticanza ed altro a loro non si diede che quello *De Advocatis*. Nella progressiva alterazione della lingua questo nome si tramutò in quello di *Advocarii*, *Avogarii*, *Avogadri*. Furono celebri in Italia, scrive il Somis, gli Avogadri trevisani e i vercellesi. Fra i più antichi della famiglia degli Avogadri vercellesi, si ricordano Jacopo e Pietro Avogadri di Quaregna, piccolo

(1) Vedi: *Documenti A*).

paese presso Biella, e Tommaso Avogadro di Casanova che combattè contro la setta della quale era capo il famoso Fra Dolcino (1).

Amedeo Avogadro ottenne nel 1789 la licenza in filosofia, nel 1792 il baccalaureato in giurisprudenza, nel 1795 la laurea in giurisprudenza e nel 1796 la nomina a Dottore in legge ecclesiastica; e poco dopo passava nell'ufficio dell'Avvocato dei Poveri e poi in quello dell'Avvocato Generale. Con lettera 20 floreale, anno IX (1801), del Governo della Repubblica Francese, il cittadino Amedeo Avogadro venne nominato Segretario dell'ufficio di Prefettura del Dipartimento dell'Eridano. Ma negli anni 1800-1805 studiò assiduamente le matematiche e la fisica, per le quali scienze aveva una grande predilezione, e nel 1806 venne nominato ripetitore nel R. Collegio delle Provincie, nel quale Collegio era già stato Prefetto il suo Genitore.

Il primo lavoro originale dell'Avogadro, eseguito insieme al fratello Felice, fu presentato alla R. Accademia delle Scienze di Torino il 20 settembre 1803. Fu nominato Socio corrispondente della detta Accademia il 5 luglio 1804 e Socio effettivo il 21 novembre 1819.

Avogadro il 7 ottobre 1809 fu nominato Professore di filosofia positiva nel R. Collegio (Liceo) di Vercelli, o, come si diceva anche, Professore di matematica e di fisica. Egli infatti nelle sue memorie di quel tempo soleva chiamarsi: Professore di fisica a Vercelli (2).

(1) Sulla vita di Avogadro l'HÖFFER nella *Nouvelle Bibliothèque universelle*, t. III, pag. 878, scrive: « Avogadro, une des plus anciennes familles de Lombardie, établies depuis des siècles dans le Verceillois. Elle reçut le nom d'Avogadro (Avocal) (a) parce qu'elle était, dès le douzième siècle, chargée des affaires contentieuses du clergé et qu'elle descendait de Gualonis de Avocatis. Une branche eut le titre de comte ».

(2) Vedi: *Documenti B*).

(a) A Venezia gli *Avogadori* o *Avvogadori* erano giudici ed inquisitori che costituivano una speciale magistratura e che avevano sede nel Palazzo del Doge; erano nominati dal Gran Consiglio ed incaricati di far mantenere l'osservanza delle leggi civili e criminali, rivedevano i titoli di cittadinanza e di nobiltà. Quest'ufficio fu istituito nel secolo IX e secondo altri nel XII. Erano tanto potenti che avevano facoltà di porre per un mese il *veto* alle deliberazioni del Gran Consiglio se a loro sembravano illegali.

Di origine veneta è pure il nome di famiglia *Avogrado*, nome col quale talora si è designato erroneamente il nostro Avogadro. Un conte Luigi Avogrado di Brescia promosse nel 1512 una insurrezione dei bresciani, contro i francesi che si erano impadroniti di Brescia, per dare Brescia ai veneziani; Gastone di Foix soffocò nel sangue la rivolta e Avogrado fu preso e squartato.

Il re Vittorio Emanuele I con decreto 6 novembre 1820 (1) istituì nella Università di Torino la prima cattedra italiana di *Fisica Sublime* che fu poi denominata *Fisica Superiore e Fisica Matematica*; l'Avogadro tenne questa cattedra sino alla fine del 1822. Dopo i moti del 1821 il Governo molto reazionario d'allora credette bene di abolire alcune cattedre universitarie che furono infatti soppresse con decreto del 31 luglio 1822 e fra queste vi era anche la cattedra di Fisica Sublime (2). Nel 1823 all'Avogadro fu conferito il titolo di Professore emerito di fisica sublime ed il 24 febbraio 1824 venne nominato Mastro Uditore soprannumerario nella R. Camera dei Conti, ed effettivo il 24 luglio

(1) Vedi: *Documenti C*).

Tra le carte manoscritte inedite dell'Avogadro ho avuto la fortuna di trovare, in foglio volante, la minuta di una lettera, probabilmente della fine del 1819, diretta al Ministro d'allora e relativa al nuovo Gabinetto di Fisica, annesso alla sua cattedra, che si doveva allora creare nella Università di Torino. Riproduco alla pagina seguente il *fac-simile* della prima pagina di questa lettera, che intera, si troverà fra i *Documenti C*), alla fine di questo discorso.

(2) Vedi: *Documenti D*).

Con lettera in data 24 luglio 1822 « si informa il professore Amedeo Avogadro che il Re nell'ordinare la soppressione della cattedra di Fisica Sublime, gli concede l'annuo assegno di lire 600 sulla cassa dell'Università, fino a nuova destinazione ».

Ecco il decreto che riguarda la soppressione della cattedra d'Avogadro:

« Il 24 luglio 1822.

« S. M. avendo nell'udienza di ieri soppresso le cattedre di Paleografia, Archeologia, Fisica Sublime e di Pubblica Economia, egualmente che l'Azienda economica dell'Università coll'impiego di Direttore della medesima, ed il Collegio delle Provincie, ha determinato:

« Che il Sig. Conte Franchi di Pont, già prof. di Archeologia e Sacerdote « Migliore, già direttore di detta Azienda abbiano a godere lo stipendio che prima avevano, il primo in qualità di Condirettore del Museo di Antichità, il secondo di Vice-Bibliotecario, impiegandoli in tale qualità nella Biblioteca.

« Che il Sig. Cav. Avogadro, già professore di Fisica Sublime abbia a godere « dell'annuo trattenimento di lire seicento sulla cassa della R. Università, sino « a che sia destinato ad altro impiego.
«

« sott. ROGET DE CHOLER.

« Il Primo Segretario di Stato Ministro degli Interni
« a S. E. il Sig. Vice-Capo del Magistrato della Riforma ».

1824(1). Ciò nondimeno il nostro fisico e chimico continuò ad occuparsi delle sue scienze predilette; dal 1811 al 1821 pubblicò le sue memorie più importanti, ma altre pure interessanti ne pubblicò dal 1822 al 1852.

Nel 1832 Carlo Alberto, con decreto del 5 gennaio, ripristinò la cattedra di Fisica Sublime per darla, dietro raccomandazione dei Borboni esigliati dalla Francia, al Cauchy, che lasciata la Francia dopo la rivoluzione del luglio 1830, andò in Svizzera, poi venne a stabilirsi a Torino. Alla fine del 1833 Cauchy lasciò Torino per assumere a Praga l'ufficio di educatore del duca di Chambord (2), ed allora nel 1834 (3), la cattedra di Fisica Sublime venne di nuovo data all'Avogadro che la tenne sino al 1850, anno nel quale Egli lasciò spontaneamente l'insegnamento ed a lui successe il prediletto suo allievo Felice Chiò. Altro suo allievo prediletto fu Giuseppe Domenico Botto, che per molti anni fu professore di fisica sperimentale nella R. Università di Torino.

Donna Felicita Mazzè di Biella fu sua amata consorte, colla quale l'Avogadro divise per quaranta e più anni le cure e le gioie della vita. Da questo matrimonio nacquero sei figli dei quali due maschi: il conte Luigi, generale nell'esercito italiano, e l'avvocato Felice che morì Presidente di Corte d'Appello.

Amedeo fu anche nominato membro della Commissione Superiore di Statistica alla quale fornì non pochi lavori; e a lui devesi segnatamente un quadro per dieci anni di meteorologia torinese, di cui fu indefesso cultore.

(1) Riguardo la soppressione della cattedra dell'Avogadro, il Chiò scriveva (a): « Questa cattedra dovea la sua istituzione a' progressi della scienza e alla necessità di formare valenti professori ne' pubblici licei; tuttavia i tempi luttuosi che corsero dopo il moto politico del 1821 colpirono anche quella purissima fonte di sapere, e l'Università Torinese ricorderà sempre con dolore come allora abbia dovuto perdere nell'Avogadro uno de' suoi più grandi ornamenti. « Vittima illustre di torti, che non ebbe mai, il Fisico piemontese proseguì con uguale ardore i suoi prediletti studi... ».

(2) Il BIOT (*Mélanges Scient. et Litt.*, III, pag. 150), non molto esattamente ricorda come il Cauchy avesse la cattedra di Fisica Sublime in Torino nel 1830 quando dopo le giornate di Luglio fuggì dalla Francia coi Borboni e come lasciasse la cattedra nel 1832 quando andò a Praga come precettore del duca di Chambord.

(3) Vedi: *Documenti E*).

(a) FILIBERTO AVOGADRO DI COLLOBIANO e FELICE CHIÒ, *Inaugurandosi il 29 novembre 1857 nell'Università di Torino un busto del conte Amedeo Avogadro*. Torino, Stamperia Reale, 1857. Opuscolo di 8 pag. in-8°.

Venne pure nominato Presidente della Commissione dei pesi e misure, per cui ad esso si deve per la massima parte l'attuazione in Piemonte del sistema metrico decimale. Dopo il 1848 fu nominato membro ordinario del Consiglio Superiore per l'Istruzione Pubblica.

Vi sono certe grandi figure d'uomini che col passar degli anni grandeggiano maggiormente; tali sono Scheele, Priestley, Lavoisier, la grande triade del 700, poi Dalton, Avogadro, Berzelius, Liebig e Wöhler, Laurent e Gerhardt, Kekulé, i quali colle loro geniali osservazioni o teorie hanno di molto precorso il loro tempo.

Egli era un solitario, non aveva con chi consultarsi nei suoi lavori; tutto faceva da sè. Ed anche questo non è piccol merito. Egli non aveva nè colleghi nè amici coi quali con profitto discutere di sì alte questioni.

Ecco quanto scriveva Felice Romani nella *Gazzetta Piemontese* (giornale ufficiale del Regno), n. 174, 18 luglio 1856, pochi giorni dopo la morte dell'Avogadro:

« Alla gentilezza dell'animo corrispondeva nell'Avogadro la gentilezza della persona: occhi vivaci e sereni, dolce ed espressiva fisionomia, labbro eloquente, tratto cortese, modi affettuosi e sinceri; grazia e vigore in esili membra. Religioso senza intolleranza, dotto senza pedanteria, sapiente senza ostentazione, spregiatore del fasto, non curante della ricchezza, non ambizioso di onori; ignaro del proprio merito e della propria fama, modesto, temperato, amorevole ».

Il medico Benedetto Trompeo, suo congiunto, così lo descrive (1):

« L'Amedeo era di gracile costituzione e dotato di fibra sommamente impressionabile; cionullameno, seguendo scrupolosamente e con rara costanza i precetti della vera igiene, soli atti a prolungare la vita e a modificare le condizioni organiche e renderle migliori, giunse all'età ottuagenaria senza incomodi di sorta.

« Egli era di bassa statura, aveva l'occhio vivace, penetrante, e dolce la fisionomia; erano i suoi modi semplici, amorevoli e piacevoli; e chiunque ebbe a conoscerlo da vicino era compreso da vero riverente affetto al vedere tanta dottrina accoppiata a sì grande semplicità e modestia senza pari ».

Avogadro non era amante dei piaceri materiali della vita, era molto parco in tutto; il conversare coi famigliari e cogli amici e, quasi più ancora, con se stesso, era il suo vero compiacimento. Ed il Chiò nel 1857 poteva scrivere queste belle parole:

« Ancora mi ricorre al pensiero l'immagine del mio dolce Maestro, quando nelle lunghe ore serali d'inverno mi era concesso di visitarlo un istante nel suo romito

(1) *Cenni biografici* in *Giornale R. Accad. di Medicina di Torino* [2], anno IX, 31 luglio 1856, vol. XXVI, pag. 394.

gabinetto nell'estremo angolo della casa, dove, mentre la virtuosa famiglia ricreava nelle sale lo spirito con oneste conversazioni, egli, carico d'anni e di fatiche, meditava su quei libri e quelle carte, che lo dovevano rendere immortale ».

Coltivava ben anco le letterature latina, greca ed italiana, e gli erano famigliari le lingue inglese e tedesca. Aveva, scrive il Trompeo, percezione facilissima ed una tenace memoria e si diletta nelle ore di ozio e per sollievo del suo animo recitare squarci e versi in famiglia. Aveva una straordinaria attitudine di sapere adattarsi alla capacità di chiunque sia nella pubblica istruzione, sia nei privati colloqui.

Avogadro era molto modesto e in ciò somigliava a Scheele e a Dalton. Egli non ha mai brigato per avere onori od altro, egli non amava, come suol dirsi, mettere sempre avanti il suo *io*. Nel Congresso degli Scienziati a Torino nel 1840 non aveva nessuna carica, non era nemmeno Vice-Presidente! Ma quanti dei faccendieri d'allora non sono più ricordati! Mai egli fece questione di priorità per i suoi lavori; sempre egli si limita, a proposito di altri che lo dimenticano, a ricordare le proprie memorie. Riguardo i composti ossigenati dell'azoto, ad esempio, dice: « Le combinazioni dell'azoto coll'ossigeno sono state meglio esaminate da Davy e da Gay-Lussac *dopo la pubblicazione delle mie memorie* ».

È bene che la storia tenga nella dovuta considerazione anche il carattere e la vita privata dello scienziato; tanto più che in Avogadro si aveva insieme ad una grande bontà ed onestà, un sapere elevatissimo.

L'Avogadro ha il grande merito di non aver mai utilizzato i suoi studi a proprio profitto materiale. Bisogna tornare colla nostra mente ai tempi del Lagrange per trovare un uomo come Avogadro, unicamente dedito alla parte più speculativa, più ideale della scienza, ed al quale gli scienziati di tutto il mondo riconoscono, dopo un secolo, i grandi vantaggi resi alla scienza, all'umano sapere!

Avogadro non fece mai, o quasi mai, viaggi all'estero e non strinse quindi amicizie personali con chi poteva conferirgli onorificenze e meglio farlo conoscere. Avogadro è una di quelle belle figure antiche dell'uomo di studio che ben poco si preoccupa dell'ambiente in cui vive, ma che però pensa alla famiglia e non dimentica la patria; dico non dimentica la patria, perchè serve bene il proprio paese colui che concorre al progresso delle scienze e che fa il suo dovere come insegnante e cittadino.

La sua modestia è stata una delle cause precipue per cui la sua legge non fu subito apprezzata e adottata. « L'Avogadro fu uno di « quei rari sapienti che non ebbero mai altro proposito se non quello

« di compiere la propria missione, ed acquistò rara fama dentro e fuori d'Italia senza averla mai desiderata e forse senza essersene mai accorto » (Chiò, loc. cit.).

Nel 1857, appunto quando si inaugurò il suo busto nell'Università, nessun chimico prese la parola per dire qualche cosa intorno a questo grande precursore delle teorie chimiche moderne.

Ma è doveroso che io faccia notare come un distinto fisico italiano, il Botto, allievo dell'Avogadro, abbia per primo fatto rilevare l'importanza della concezione di Avogadro. Il Botto nei suoi *Cenni biografici sulla vita e sulle opere di Amedeo Avogadro* (1) scriveva nel 1857:

« E principio invero di altissima rilevanza fu quello, che l'Avogadro imprendeva a svolgere in due memorie inserite nel giornale di De la Métherie (*Journ. de Phys.*, juillet 1811, e févr. 1814), coll'intendimento di congiungere alla teorica così detta dei volumi fondata dal celebre Gay-Lussac, quella delle proporzioni determinate stabilita da Dalton; il principio della uguale distanza fra i centri delle molecole nelle sostanze aeriformi, poste in condizioni fisiche identiche; principio che involge quello dell'egual numero di molecole in volumi eguali di gas, e l'altro della proporzionalità fra le densità di questi ultimi e le masse delle molecole ».

Il Botto fece pur notare nel 1857 che:

« Conseguenza di questo principio è quello di doversi considerare le molecole integranti delle sostanze aeriformi e degli stessi gas elementari, quali aggregati di atomi primitivi e però come suscettive di dividersi e suddividersi in altre molecole parziali (atomi) nelle loro combinazioni e trasformazioni ».

Ma anche il Botto non era chimico e non poteva capire tutta la importanza che aveva la teoria d'Avogadro per la determinazione dei pesi molecolari, dei pesi atomici, ecc.

(1) G. D. BOTTO, *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino* (2), 1857, vol. XVII, pag. 475. Qualche altra breve notizia biografica, di poca importanza, oltre quelle ricordate in questo lavoro trovansi in: KÜHNHOLTZ (professore e bibliotecario di Montpellier), *Cenni biografici (Annales chimiques de Montpellier*, settembre 1856); EUG. SISMONDA, *Cenno necrologico (Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1856, XVI, pag. LXI); A. PREDARI, *Notizie biografiche (Supplem. ai Secoli della Letteratura Italiana di CORNANI*, 1856, vol. VIII, pag. 340), notizia tolta dalla biografia di Trompeo; A. COSSA, *Il conte Amedeo Avogadro di Quaregna*, Milano 1898; U. SCHIFF, *Chem. Zeit.*, 1889, N. 17, pag. 263.

Più ampî particolari sulla vita e i lavori scientifici di Avogadro si trovano nell'opuscolo: I. GUARESCHI, *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, pag. 47 in-4° a due colonne, Torino, Unione Tip.-Editr. Torinese, 1901. Qui trovansi l'intera Memoria del 1811 (tradotta per la prima volta in italiano da mia figlia MARIA) insieme ad un cenno dei lavori di Ampère e di Gaudin.

Avogadro rivolse l'attenzione sempre ad argomenti della più elevata importanza: quali quelli dello studio dei gas (da cui la sua famosa legge), dei calorici specifici in relazione colla costituzione chimica, dei volumi atomici, della polarizzazione dei dielettrici, della capillarità, ecc. Egli emise idee nuove sui composti di carbonio, di silicio, di boro, di fluoro. Ammise sempre per i composti di silicio e di boro le formole SiO^2 , SiCl^4 , SiF^4 , B^2O^3 , BCl^3 , ecc., riconosciute esatte e che ora possono dirsi formole affatto moderne. Queste osservazioni importantissime sui derivati del carbonio, del silicio e boro hanno dato luogo a lunghe discussioni fra i più illustri chimici; ma i concetti dell'Avogadro uscirono vittoriosi.

È oggi fuori di dubbio che l'Avogadro applicando sempre, e rigorosamente, la sua legge o ipotesi, arrivò ad un complesso di formole identiche a quelle usate dopo il 1860.

Ed è con vivo compiacimento che io, nel 1901, ho rivendicato a questo illustre italiano, non abbastanza apprezzato dai suoi contemporanei, anche queste fondamentali osservazioni.

Avogadro deve riguardarsi come il vero *legislatore delle molecole*. Questo nome di *molecola* è relativamente moderno; non si trova, osserva il Maxwell, nel Dizionario di Johnson. Le idee che questo nome contiene sono di quelle che appartengono alla chimica moderna.

Avogadro è stato il primo, o uno dei primi, a studiare i corpi nelle loro correlazioni tra le proprietà fisiche e chimiche. Ed io penso che non sarebbe esagerazione ritenere Avogadro, insieme al nostro Berthollet, come uno dei fondatori della chimica-fisica. Ed invero il van't Hoff nelle sue lezioni: *La Chimie physique et ses applications*, 1903, a pag. 15 scrisse:

« Il s'agit essentiellement de deux principes fondamentaux, sur lesquels repose la chimie physique actuelle: l'extension de la loi d'Avogadro et les lois de la Thermodynamique ».

Il vero significato e l'importanza immensa della legge di Avogadro, o meglio, della teoria molecolare di Avogadro, fu afferrato da pochi ed il van't Hoff stesso onestamente scriveva nel 1903 (*La Chimie physique et ses applications*, pag. 14-15):

« Je me rappelle que, lorsque j'étais étudiant, je n'ai jamais saisi bien exactement le sens de la loi d'Avogadro et que je n'ai pu en apercevoir nettement la portée que lorsque dans mon enseignement j'ai eu à l'expliquer et à l'appliquer ».

Assai interessanti sono le sue osservazioni sulla cristallografia geometrica, fisica e chimica di cui tratta in modo speciale nel vol. I della sua opera: *Fisica de' corpi ponderabili*.

La coltura dell'Avogadro era alta, estesa e varia, come lo dimostrano le sue ricerche in vari campi della fisica, della chimica, ecc. Egli era al corrente, come suol dirsi, delle ricerche di tutti i principali chimici e fisici del suo tempo. Scrisse tutti i suoi libri in lingua francese ed in lingua italiana, ed io credo di non errare dicendo che il suo voluminoso ed importante libro: *Fisica de' corpi ponderabili* in quattro volumi, e molte delle sue memorie, sono scritte in buona lingua italiana.

Egli era assai stimato anche dai migliori fisici italiani e stranieri (1) di quel tempo ed il Matteucci spesso chiedeva a lui dei pareri intorno a varie questioni specialmente riguardanti il calorico. E piacemi riprodurre qui una lettera del Matteucci in data: Pisa, 13 aprile 1844 (2).

(1) Vedi: *Documenti F*).

(2) « *Stimat. Amico,*

« Mi trovo costretto ad incomodarla, non fidandomi troppo della mia mente pel cattivo stato di salute in cui sono e non conoscendo persona più di lei abile nella mia occorrenza.

« Ho per alcuni miei lavori necessità di conoscere il calore sviluppato dalla sola ossidazione per via umida dello zinco. Ho tentate molte esperienze ed ecco i dati sperimentali: 10 milligrammi di zinco che si ossidano e passano allo stato di solfato, svolgendo idrogene scaldano 1 grammo e 245 milligrammi di acqua di 4°,45 C. Questo riscaldamento è trovato sottraendo dal calore totale quello svolto dall'ossido che si combina all'acido e aggiungendo il raffreddamento che produce il solfato di zinco che si scioglie nell'acqua. Trovo che per gr. 5,770 che si combinano a gr. 1,432 di ossigeno = litro scaldano di 1° C. 3173 grammi di acqua, ossia danno 3173 unità di calore. Ora due litri di idrogene se ne vanno in questa ossidazione e questi rubano di certo calore. Non sto a dirle qui come ho calcolata questa perdita: io desidero che ella mi dica come la calcolerebbe.

« Siccome poi ho una differenza secondo che l'ossido di zinco si scioglie nell'acido o anidro o idrato, e siccome nel 1° caso, il calore dovuto all'ossidazione non sarebbe più 4°,45 C., ma 2°,26 C., La prego a farmi il calcolo anche in questa seconda ipotesi.

« La pregherei a non tardare a rispondermi. Mi scusi e mi creda

« *suo affez.*

« C. MATTEUCCI.

« Pisa, 13 Aprile 1844 ».

Ottaviano Mossotti, uno dei migliori ingegni che abbia avuto l'Italia nella prima metà del secolo XIX, era ammiratore di Avogadro; fra le poche lettere che ho potuto trovare ve ne ha una del Mossotti nella quale loda assai la *Fisica de' corpi ponderabili*, libro ricco di idee e considerazioni originali. Il Mossotti nella *Memoria sulla discussione analitica dell'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità*, ecc. (1846), ricorda molto imparzialmente ed onorevolmente Avogadro, ed a lui rivendica l'idea della polarizzazione dei dielettrici.

L'opera scientifica di Avogadro è stata molto feconda di conseguenze importantissime; essa ora primeggia nella storia moderna della chimica; nessun Trattato, anche elementarissimo, di chimica, di qualunque parte del mondo, tace il nome di Avogadro insieme a quelli di Lavoisier, Dalton, Berzelius, Liebig e Kekulé; appunto perchè l'opera sua tocca le basi fondamentali della scienza.

Tutte le ricerche teoriche e sperimentali di Avogadro si potrebbero riunire in varî gruppi: 1) Sulla teoria molecolare; 2) Sull'elettricità; 3) Sui calorici specifici; 4) Sulla capillarità; 5) Varie; 6) *Fisica de' corpi ponderabili* e manoscritti inediti. E questa divisione, ma più particolareggiata, noi seguiremo in questo *Discorso storico-critico*.

I.

Legge di Avogadro. — Enunciata da lui nel 1811 e 1814 e molte altre volte dopo. — Le due Memorie del 1821. — Conseguenze che ne trae nel 1821 per i corpi inorganici ed organici.

Nel 1809 Gay-Lussac scoprì le leggi che regolano le combinazioni dei corpi gasosi, le quali confermavano, o rendevano più accettabile, la teoria daltoniana. Però Dalton non credeva che le esperienze di Gay-Lussac fossero esatte e che venissero in appoggio alla sua teoria.

Invece Avogadro afferrò subito la grande importanza dei fatti scoperti da Gay-Lussac ed emise una ipotesi sulla costituzione dei gas che oggi è fondamentale per le teorie chimiche e che servì mirabilmente ad interpretare le reazioni scoperte da Gay-Lussac e le principali proprietà dei gas, ed a mettere d'accordo le leggi sui gas colla teoria daltoniana.

Il nostro Avogadro che era professore di Fisica, e che ad una buona coltura matematica accoppiava un grande amore anche allo studio

della Chimica. seppe apprezzare il lavoro di Gay-Lussac molto meglio, e più profondamente, che non gli altri chimici del suo tempo.

Nella sua più grande semplicità la legge d'Avogadro può enunciarsi dicendo che: *volumi eguali di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono egual numero di molecole*, o più generalmente: *due grammo-molecole qualunque contengono lo stesso numero di molecole*, cioè:

$$N = N'.$$

Avogadro pubblicò le sue due prime memorie sulla teoria molecolare nel 1811 e nel 1814 e queste sono ora riprodotte in questo volume a pag. 1 e 57. La Memoria del 1811: *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*, è la più importante e diamo qui il *fac-simile* della prima pagina del manoscritto autografo. Il concetto di Avogadro venne riprodotto nel 1814 dall'Ampère in una lettera a Berthollet: *Sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées* (1). E perciò per lungo tempo si chiamò

(1) *A. Ch.* [1], avril 1814, vol. XC, pag. 43. La lettera di Ampère a Berthollet è posteriore di tre anni alla prima memoria di Avogadro. Non solo, ma ciò che non fu notato da nessuno, è il fatto che nel gennaio 1814 l'Avogadro pubblicava nel *Journ. de Physique*, conosciutissimo anche fuori di Francia, la sua *seconda memoria* e che anche questa sarebbe rimasta ignorata dall'Ampère quando pubblicò alcuni mesi dopo la sua lettera a Berthollet. L'Ampère a pag. 47, in nota, fa cenno del primo lavoro di Avogadro, e dice che ha conosciuto il lavoro del fisico italiano dopo la redazione della sua memoria. Che si direbbe ora se avvenisse un fatto simile? Si griderebbe al plagio. E si noti che allora erano pochi i lavori di chimica e di fisica che si pubblicavano, e pochi erano i giornali scientifici, mentre ora sono centuplicati.

Grimaux, scrittore francese di valore, e coscienzioso, a proposito di Ampère dice: « Ampère non ha che molto incidentalmente emesso l'ipotesi alla quale è attaccato « il suo nome; non ne sviluppò le conseguenze, e la memoria ove ne fa cenno è « relativa alla determinazione della forma cristallina dei corpi ».

La direzione dell'*Alembic Club Reprints* nel riprodurre le memorie di Dalton, di Gay-Lussac e di Avogadro sulla teoria molecolare, non ha espressamente creduto necessario di riprodurre la lettera di Ampère a Berthollet, « non contenendo essa nessun progresso relativamente alla Memoria di Avogadro pubblicata tre anni prima, essendosi il suo autore limitato a trarre le stesse conclusioni dalle stesse premesse ».

Avogadro stesso, che pure era tanto modesto, dice sempre: *adottata dall'Ampère, mai trovata anche dall'Ampère*; tanto era persuaso che l'Ampère avrebbe dovuto conoscere i suoi lavori.

Essai d'une manière de déterminer les rapports relatifs des
molécules élémentaires des corps, et les proportions
selon lesquelles elles entrent dans les ~~différentes~~ combinaisons.

I All. Gay Lussac a fait voir dans un mémoire très
intéressant (mém. de la Soc. d'écult. V. 2) et
~~de la Soc. de Chimie~~ que les combinaisons
de gaz, ont une mesure toujours et de rapports
très simples en volume, et que lorsque le résultat
de la combinaison est gazeux, son volume est ^{est} égal ^{ou} à la somme
très simple avec celui de ses composants. Mais les
rapports des quantités de substances dans les combinaisons
ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif
des molécules qui se combinent, et de celui des
molécules composées qui en résultent. Il faut donc
admettre qu'il y a aussi des rapports les simples
entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre
de molécules qui les forment. (Hypothèse la plus simple
qui s'accorde avec les faits, et qui paraît même
la seule admissible, est de supposer que le nombre des
molécules dans les gaz quelconques est toujours le même
à volume égal, ou est toujours proportionnel au volume.)
En effet si on suppose que le nombre des molécules
contenues dans un volume donné fut différent pour les
différents gaz, ~~on verrait~~ ce qu'on ne parvient point à
expliquer, à savoir l'affinité des molécules pour les autres, et
il est plus simple de croire que la loi ^{est} la même pour toutes
celles qui se trouvent à la même distance des molécules fixes
dans un tout, ces rapports si simples que l'on trouve
cette loi, et que nous venons de citer nous obligeant à
admettre entre le volume, et le nombre des molécules.

legge o ipotesi di Ampère. Ma evidentemente l'Ampère non emise idee nuove, erroneamente credeva che tutte le molecole fossero formate da *quattro atomi*, poi chiamò *particelle* le molecole integranti di Avogadro e chiamò molecole gli atomi. Da ciò quella grande confusione fra molecola ed atomo che fu tanto dannosa al progresso della scienza.

Ma qui bisogna notare un altro fatto importante ed è, che l'Avogadro torna molte altre volte sulla sua legge prima ancora della sua bellissima ed importantissima memoria del 1821.

Questo fatto secondo me è molto importante perchè dimostra come Avogadro sempre abbia pensato a questo suo grande concetto e come insistette per farlo adottare dai chimici. La concezione di Avogadro fu un vero tratto di genio, che ha avuto conseguenze enormi; e l'Avogadro stesso capiva che doveva avere tali conseguenze.

Egli ricorda bene la sua legge, varie volte e in diverse forme, nel 1816-1817 nella sua Memoria: *Sul calorico specifico dei gas composti paragonato a quello dei loro gas componenti*, che è da noi riprodotta a pag. 93 di questo volume. Si veggano le pag. 95, 96, 107, 116. .

La ricorda nel 1818 nella sua *Memoria sopra la relazione che esiste tra i calorici specifici e i poteri refringenti delle sostanze gaseose* (1), e a p. 156 scrive:

« Del resto io mi limito in questa ricerca alle sostanze allo stato gaseoso, nelle quali i centri delle molecole sono posti, secondo le nostre precedenti supposizioni, alla medesima distanza per tutte sotto la stessa pressione e temperatura..... I corpi solidi e liquidi in cui questa circostanza non ha luogo, ecc..... ».

Di nuovo nel 1819 torna sulla sua legge nella: *Memoria sopra lo stabilimento d'una relazione tra la densità e la dilatabilità dei liquidi e la densità dei vapori che essi formano* (2):

Io avevo già pubblicato nel 1901 il mio opuscolo su Avogadro, quando alcuni anni dopo venni a conoscenza di un lavoro storico di un olandese, ADRIAAN VAN VLUTTEN; *Bijdrage tot de Kennis der Geschiedenis van Avogadro's Eypothese*, Leyden 1873 (Tesi di laurea). L'autore rivendica il merito della nota legge, della teoria molecolare dei gas, solamente ad Avogadro, ed a lui pure attribuisce la priorità riguardo la polarizzazione dei dielettrici, e fa vedere la grande parte avuta da Laurent e Gerhardt nella netta distinzione fra atomo e molecola. Anche egli però non ricorda nessuna delle memorie di Avogadro del 1816-17, del 1821, del 1849, ecc. Io non ho trovato ricordato questo autore in nessuna storia della chimica, non sono riuscito a trovare nessuna notizia intorno a questo chimico olandese, nè so quale altro lavoro a lui si debba; mi è completamente ignoto.

(1) *Mem. Soc. Ital.*, 1820, t. XVIII, pag. 153-173.

(2) *Giorn. di Brugnat.*, 1819, t. II, pag. 444-445.

« Questa relazione riguardata sotto un aspetto teorico, e supponendo come l'ho stabilito altrove (*Journ. de Phys. de La Métherie*, juillet 1811 et février 1814) che nei gas ridotti a pressione e temperatura eguali la distanza dei centri delle molecole integranti sia costante per tutti i gas, cosicchè la densità dei gas sia proporzionale alla massa delle loro molecole..... ».

Questo periodo è poi da lui riprodotto più tardi in francese nella: *Mémoire sur l'établissement d'une relation, etc.*, in *Mém. Acad. Turin*, 1827, t. XXXI, pag. 80:

« En regardant la chose sous un point de vue théorique, et en supposant, ainsi que je l'ai établi ailleurs (*Journ. de Phys. de La-Métherie*, juillet 1811 et février 1814), que dans les gaz réduits à pression et temperature égales, la distance des centres des molécules intégrantés soit constante pour tous les gaz, en sorte que la densité des gaz soit proportionnelle à la masse de ces molécules..... ».

Arriviamo così al 1821. Nella seduta 14 febbraio di quell'anno l'Avogadro presentò alla R. Accademia delle Scienze di Torino una grande Memoria: *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps*, lu à la séance du 14 fév. 1821 (1), che a mio avviso è della massima importanza. Essa è riprodotta integralmente, e con annotazioni, in questo volume.

Questa memoria, che era già scritta anche prima del 1820, costituisce una metodica discussione della sua legge e del celebre opuscolo di Berzelius: *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, Paris 1819. L'Avogadro dimostra di conoscere benissimo la bibliografia chimica del suo tempo e giudica i lavori dei chimici con finissimo criterio, facendo convergere le esperienze degli altri a conferma delle sue vedute.

Questa memoria rimase perfettamente sconosciuta ai chimici sino al 1901, quando io l'ho riassunta nel mio opuscolo: *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*; se si eccettui O. E. Meyer, il quale la ricorda, senza però riprodurne nemmeno una parola, nella sua teoria cinetica dei gas (2). Nessun altro chimico, anche fra coloro che si sono occupati in modo particolare delle ricerche di Avogadro, ha mai ricordato questa importantissima memoria.

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1821, t. XXVI, pag. 1-162.

(2) *Die kinetische Theorie der Gase*, Breslau 1877 (2^a ediz., 1894), pag. 56. Meyer per errore cita il vol. XXVI, pag. 400, mentre è a pag. 1; a pag. 400 del vol. XXVI delle *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, è un'altra Memoria di Avogadro.

E si tenga in considerazione che eravamo nel 1819-1821 e che l'Avogadro si impegnava a discutere la teoria molecolare e le formole con quel colosso nordico che fu il Berzelius.

Questa memoria del 1821 fu riassunta ampiamente nel *Bulletin des sciences physiques, chimiques et mathématiques de Férussac* (1826, t. V, pag. 39) e trovasi inserita appunto nel capitolo riguardante la chimica:

« Dans ce Mémoire l'auteur rappelle les idées qu'il avait émises sur la théorie qui en fait l'objet, en 1811 et 1814, dans le *Journal de Physique* de Lamétherie, et examine jusqu'à quel point les travaux postérieurs des chimistes et de physiciens les ont confirmées, modifiées ou étendues. Il insiste en particulier sur quelques points de cette théorie, dans lesquels sa manière de voir introduit une simplicité et une généralité, qui ne se trouvent point, à son avis, dans la manière dont on les envisage ordinairement ».

Il *Bull. de Férussac* era un giornale conosciutissimo come erano conosciute in Italia ed all'estero le Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino.

Tanto più arreca quindi meraviglia che questa Memoria sia rimasta sconosciuta, anche a quei chimici che pur si sono occupati di Avogadro in modo particolare.

La grande importanza di questa Memoria del 1821 non sfuggirà a nessuno. Avogadro nella PARTE I, cap. II, ad esempio, fa nettamente vedere le relazioni fra i pesi molecolari e la densità e conclude che:

Volumi eguali di gas contengono un numero uguale di molecole.

Le molecole sono divisibili in particelle più piccole (atomi).

I volumi corrispondono alle molecole.

I pesi delle molecole sono proporzionali alle densità.

Si può essere più chiari? Le quattro precedenti memorie del 1811, 1814, 1816-17 e 1^a del 1821 sono esattamente la figliazione l'una dell'altra.

Ma nello stesso anno 1821 l'Avogadro pubblicò un'altra Memoria, pure rimasta sconosciuta sino al 1901, che si può chiamare quinta: *Mémoire sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées*, letta il 9 dicembre 1821 (1), che io penso debba essere ricordata con molto onore e nella quale l'autore applica la sua ipotesi o legge ai corpi organici.

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXVI, pag. 440-506.

Incomincia questa memoria colle parole seguenti:

« J'ai annoncé dans mon mémoire *sur les masses des molécules des corps* lu le 14 février 1821, qu'en considérant les composés organiques, comme formés de la combinaison successive de leurs divers élémens, avec l'un de ces élémens pris pour base, on pouvait assujettir ces combinaisons successives aux lois ordinaires des combinaisons binaires, et les ramener, par des artifices semblables à ceux que nous avons employés pour les autres combinaisons, à la forme des *combinaisons multiples*, c'est-à-dire de celles où l'un des élémens entre par un nombre de molécules multiple de celui de l'autre, de manière à faire disparaître par là la complication particulière que M. Berzelius avait admis dans ces combinaisons, et par laquelle il avait cru devoir les soustraire aux lois des composés inorganiques ».

Questa importante memoria ha per iscopo di dimostrare come le stesse regole che valgono per le combinazioni degli elementi nei composti inorganici valgono pure per i composti organici vegetali ed animali. Egli arriva ad ammettere nei composti organici dei gruppi atomici che poi in seguito si chiamarono *radicali composti*.

Questa affermazione, fatta nel 1820, che le stesse leggi regolano la composizione dei corpi inorganici e degli organici, vegetali ed animali, era molto ardita, nuova.

Non potendo riprodurre intera questa lunga memoria, anche perchè contiene molte cose che oggi non avrebbero più importanza, eccone secondo me i punti principali:

1° Trova che il rapporto in volumi tra il carbonio e l'idrogeno nell'essenza di trementina è 1 : 1,6 o come scriviamo ora 10 : 16.

2° Il rapporto fra il carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno nell'*alcole* è di 2 vol. di carbonio, 6 vol. di idrogeno e 1 vol. di ossigeno, ed il volume del composto allo stato di vapore è uguale a quello del vapore di carbonio che contiene, ossia doppio di quello dell'ossigeno. L'alcole coll'uso dei simboli (che allora l'Avogadro come tanti altri chimici non usava ancora) sarebbe C^2H^6O .

Si badi bene che queste formole sono poi da lui adottate nelle successive sue memorie sui volumi atomici.

3° Espone diverse ragioni che stanno contro l'ipotesi di Saussure che l'alcole sia un idrato di etilene $C^2H^4.H^2O$.

4° L'*etere* (che egli chiamerebbe volentieri *etere d'ossigeno* invece del nome improprio di *etere solforico*) contiene 4 volumi di carbonio, 10 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno, e il suo volume allo stato di vapore è uguale a quello del vapore di acqua corrispondente all'ossigeno che contiene; cioè coi simboli sarebbe $C^4H^{10}O$. Anche per

questo crede poco probabile sia un idrato $(C^4H^4)^2.H^2O$, tanto più che allora dovrebbe essere molto facile spiegare la trasformazione dell'alcole in etere.

5° L'*etere idroclorico* di Robiquet e Colin (o *etere di cloro*) contiene 2 volumi di vapore di carbonio, 5 volumi di idrogeno e 1 volume di cloro, ed il volume del composto è sempre doppio di quello del componente che entra in minor volume secondo la regola ordinaria dei composti binari, cioè in questo caso doppio di quello del cloro; e quindi coi simboli si ha C^2H^5Cl .

« Par là (egli scrive a pag. 455) la composition de cet éther devient analogue à celle de l'éther ordinaire, si ce n'est que le chlore y remplace l'oxigène et qu'il est en outre en quantité double relativement au carbone et à l'hydrogène, ou autrement ceux-ci ne sont par rapport au chlore que dans une dose qui est la moitié de celle dans laquelle ils sont combinés avec l'oxigène, en gardant d'ailleurs le même rapport entre eux. L'analogie devient encore plus parfaite, si on se rappelle que le chlore entre en général dans les combinaisons correspondantes en quantité double que l'oxigène en volume (1), ainsi que je l'ai remarqué dans mon mémoire précédent, en sorte que le redoublement de dose n'est ici qu'une suite de cette tendance générale. D'après ces idées on pourrait appeller l'éther ordinaire l'*éther d'oxigène*, et l'éther hydro-chlorique *éther de chlore*, et la première de ces combinaisons remplacerait bien avantageusement celle d'*éther sulfurique*, qui est évidemment très-impropre, puisque l'acide sulfurique n'entre nullement dans sa composition. Et ce qui caractériserait proprement les *éthers* (2) serait le rapport de 2 à 5 en volume entre la vapeur de carbone et l'hydrogène joints à une troisième substance qui en ferait la base ».

Ciòè l'ossigeno nell'etere, e il cloro o il jodo negli eteri cloridrico e jodidrico.

« Selon cette manière de voir, la matière huileuse formée par l'union du chlore avec le gaz oléfiant, ne pourrait être considérée comme une espèce d'éther ».

Applica poi queste idee anche ad altre sostanze molto complesse quali il saccarosio, la gomma, l'albumina, ecc., ma con risultati meno chiari.

Tanto più, secondo me, è importante questa memoria che a quei tempi si ammetteva ancora con Thomson ed altri chimici che l'alcole

(1) In altre parole come diremmo ora: 2 volumi di cloro (Cl^2) sostituiscono un volume di ossigeno (O); cioè:

$$\begin{array}{ccc} C^2H^5Cl & & C^2H^5 \\ C^2H^5Cl & \rightarrow & C^2H^5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} C^2H^5Cl & & C^2H^5 \\ C^2H^5Cl & \rightarrow & C^2H^5 \end{array}} \right\} O.$$

(2) Si badi bene che allora non si conoscevano che gli eteri derivanti dall'alcol ordinario detto poi *alcol etilico*.

fosse composto di 2 atomi di carbonio, 3 atomi di idrogeno e 1 atomo di ossigeno (1); che l'etere contenesse 4 atomi di carbonio, 5 atomi di idrogeno e 1 atomo di ossigeno (2) e che l'etere cloridrico fosse formato di 4 atomi di carbonio, 5 atomi di idrogeno e 1 atomo di cloro. Coi simboli attuali sarebbero:

C^2H^3O alcole,
 C^4H^5O etere,
 C^4H^5Cl etere cloridrico,
 C^4H^5J etere jodidrico.

Sono invece molto più chiari e moderni i rapporti stabiliti da Avogadro applicando la sua legge, perchè egli considerando questi corpi allo stato gasoso, e sotto lo stesso volume, li rappresentava con:

C^2H^6O alcole,
 $C^4H^{10}O$ etere,
 C^2H^5Cl etere cloridrico,
 C^2H^5J etere jodidrico.

Avogadro fa particolarmente notare il rapporto di 2 di carbonio e 5 di idrogeno, cioè C^2H^5 che entrava in tutti gli eteri. È poi in fondo l'*etile* di Berzelius e Liebig.

Berzelius nel suo *Essai*, 1^a ediz., 1819, non dà le formole dell'alcole e dell'etere, mentre le dà poi identiche a quelle di Avogadro, nel suo *Traité de Chimie*, 2^a ediz. del 1828, trad. fr., t. VI, e nella 2^a ediz. dell'*Essai*, 1835. Mentre ancora nel 1834 Gay-Lussac, Dumas, Thenard (3) davano le formole:

$C^4H^4.H^2O$ alcole
 $(C^4H^4)^2.H^2O$ etere

oppure:

$C^8H^8.2H^2O$ alcole
 $C^8H^8.H^2O$ etere.

Egli dunque è stato il primo a far notare questi rapporti C^2H^6O e $C^4H^{10}O$ fra l'alcol e l'etere; rapporti, che furono poi 25 a 30 anni dopo fatti rilevare da Gerhardt e da Williamson e che oggi sono ancora da tutti ammessi. Avogadro considerò le quantità C^2H^6O e

(1) *Système de Chimie*, ed. 1817, t. II, pag. 367.

(2) *Ivi*, pag. 373.

(3) V. *Trattato di Chimica* del THENARD, trad. ital., 1840, vol. IV, pag. 549.

$C^4H^{10}O$ come esistenti in volumi uguali di vapore, nel concetto affatto moderno.

Alla fine di questa seconda memoria del 1821 discute la composizione dell'urea in base alle analisi di Bérard e di Prout; secondo le prime, Gay-Lussac aveva calcolato CH^6N^2O , e invece colle seconde Avogadro trova più concordante CH^4N^2O che egli crede probabilmente più esatta, e così è invero.

A pag. 504 scrive:

« L'analyse de l'urée par M. Prout donnerait selon nos évaluations 1 carbone, 2 azote, 4 hydrogène, 1 oxigène; elle est encore multiple par rapport au carbone et à l'oxigène, et ne diffère de celle de Bérard que par le volume 4 de l'hydrogène au lieu de 6. C'est à des expériences ultérieures à décider quelle est la véritable composition ».

E tutte le posteriori determinazioni hanno confermato per l'urea la formola CH^4N^2O , proposta dunque la prima volta da Avogadro, nel 1821.

La sua legge egli ricorda pure nel 1823 nella Memoria: *Nuove considerazioni sulle affinità dei corpi pel calorico* (vedi *Bibliografia*, n. 20).

Avogadro capiva che la sua ipotesi o legge era utilizzata da alcuni chimici benchè si confondessero gli atomi colle molecole.

Ancora nel 1827, dopo la pubblicazione della Memoria di Dumas: *Sur quelques points de la théorie atomistique*, in una Nota: *Sur les nombres affinitaires ou déterminations des rapports électrochimiques des corps*, pubblicata nel *Bulletin de Férussac*, t. VII, a pag. 130 egli scriveva:

« En effet si l'on admet que le nombre de molécules est le même dans tous les gaz à volume égal, sous pression et température égales (principe que j'ai énoncé le premier, et qui paraît aujourd'hui assez généralement reçu), les chaleurs, etc. ».

La sua legge è pure da lui ricordata nella Memoria sui calorici specifici (1), ove dice:

« Se si suppone, come io ho notato il primo, che si dovea fare per soddisfare alla legge dei volumi di Gay-Lussac nelle combinazioni gazoze (*Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules*, etc. *Journal de Phys.*, juillet 1811), e come si fa ora generalmente, che nei gas presi ad una stessa temperatura e pressione, uguali volumi contengono lo stesso numero di molecole integranti, od atomi, quali essi si trovano allo stato gazooso ».

Anche nel Congresso degli Scienziati italiani tenutosi in Torino nel 1841 l'Avogadro ha insistito sull'importanza della sua legge.

(1) *Mem. Soc. Ital.*, 1832, t. XX, pag. 453.

Ecco quanto egli scriveva poco dopo le esperienze di Dumas sulle densità dei vapori (1):

« Mais cette circonstance n'ôte rien à la vérité de la remarque sur laquelle j'ai souvent insisté dans mes mémoires, de l'avantage qu'il y aurait à substituer dans la théorie atomistique, les volumes et les densités des corps à l'état gazeux à toute détermination arbitraire des atomes; principe dont M. Dumas a fait sentir toute l'importance, et a fait les applications les plus intéressantes dans le travail cité ci-dessus ».

« Dans un Mémoire que j'ai lu à l'Académie en mars 1824 sur la densité des corps solides et liquides, et qui a été publié dans le tome 30^{me} de la première série de ses Mémoires, j'ai cru pouvoir admettre d'après les différentes données des observations, que la distance des centres des molécules serait aussi la même pour tous les corps dans chacun de ces deux états, ou leurs densités proportionnelles aux masses de ces molécules, si cette distance et cette proportionnalité n'étaient plus ou moins altérées par différentes circonstances dépendantes de la constitution de ces corps, et qui n'ont pas lieu dans l'état gazeux, où les molécules sont trop écartées l'une de l'autre pour que leur influence puisse s'y exercer; et que par conséquent, pour me servir d'une expression maintenant reçue, le volume des molécules, c'est-à-dire l'espace qu'elles occupent avec le calorique, ou l'éther qui les environne, ne différerait d'un de ces corps à l'autre qu'en raison de ces mêmes circonstances ».

Berzelius conosceva questa memoria e la ricorda nei suoi famosi *Jahresberichte*.

Nel 1843, in modo ancor più chiaro, l'Avogadro espone la stessa legge nel principio della sua prima Memoria sui volumi atomici: *Mémoire sur les volumes atomiques, et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électrochimique* (2):

« J'ai depuis long temps exposé les raisons qui tendent à prouver que dans les gaz permanents, pris à la même température et pression, et suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction, les centres des molécules intégrant se trouvent pour tous à la même distance, et qu'un même nombre de ces molécules est par conséquent contenu dans un volume donné de ces gaz, en sorte que leur densité peut être prise pour la mesure de la masse de ces molécules (*Journ. de Phys.*, juillet 1811 et février 1814) et ce principe est aujourd'hui assez généralement admis, ou explicitement ou implicitement par les physiciens et les chimistes ».

(1) *Sur la densité des corps solides, et sur la détermination approchée qu'on en peut déduire de nombres affinitaires de plusieurs substances* in *Bull. de Férussac* 1828, t. IX, pag. 43 in nota.

(2) *Mem. R. Accad. Torino* [2], 1846, t. VIII (letta il 17 dic. 1843), pag. 129.

« Dans un Mémoire que j'ai lu à l'Académie en mars 1824 sur la densité des corps solides et liquides, et qui a été publié dans le Tome 30^{me} de la première série de ses Mémoires (1), j'ai cru pouvoir admettre d'après les différentes données des observations, que la distance des centres des molécules, etc. ».

E l'autore continua riproducendo il brano più sopra trascritto e tolto dal *Bull. de Férussac* del 1828.

Questo brano in cui parla così chiaramente della sua legge trovasi anche negli *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], 1845, t. XIV, pag. 330, ove l'Avogadro ha riprodotto in gran parte questa sua prima memoria sui volumi atomici.

In un'altra bellissima Memoria del 1849: *Note sur la nécessité de distinguer les molécules intégrales des corps de leurs équivalents chimiques dans la détermination de leurs volumes atomiques* (*Arch. des Scienc. Nat. de Genève*, t. XI) ritorna ancora sulla sua legge e sulla divisibilità delle molecole e perciò abbiamo creduto utile riprodurre integralmente anche questa memoria (vedi pag. 257 di questo volume).

Infine ne discorre a lungo e chiaramente anche nel suo voluminoso Trattato: *Fisica de' corpi ponderabili*, specialmente nel vol. II, come si scorge dalle molte pagine di questo libro che abbiamo riprodotte nel presente volume (vedi pag. 273).

Dal 1846 al 1850 pubblica altre tre grandi memorie sui volumi atomici in cui spesso ricorda la sua legge e dà le formole dei composti chimici quali sono ammesse oggi.

Dopo tutte queste numerose citazioni delle varie Memorie di Avogadro nelle quali parla della sua legge o teoria molecolare, non è forse lecito, anzi doveroso, esprimere nuovamente la meraviglia che tutti i chimici sino al 1901 si siano limitati a ricordare la Memoria del 1811 od al più anche quella del 1814? E non è forse lecito chiedere perchè in Italia si siano citati e trascritti di preferenza dei brani della Memoria di Ampère e mai nessun brano delle Memorie di Avogadro?

(1) J'ai donné un extrait de ce Mémoire dans le *Giornale di fisica di Pavia*, premier trimestre de 1826, et dans le *Bulletin des sciences* de Férussac, janvier 1828 (già riprodotto più sopra).

II.

Avogadro apprezza le leggi di Gay-Lussac sulle combinazioni dei gas. — Generalizza queste leggi. — Erronea credenza che egli abbia preso come punto di partenza le leggi fisiche sulla compressibilità e la dilatazione dei gas anzichè le leggi chimiche delle combinazioni gasose.

Le ricerche volumetriche di Gay-Lussac hanno guidato l'Avogadro nel concepire la sua legge. Ed invero, nelle sue memorie egli discorre sempre di volumi, e quando dice volume intende molecola, perchè per Avogadro molecola e volume sono la stessa cosa.

Avogadro apprezzò subito il loro giusto valore le ricerche di Gay-Lussac sulle combinazioni dei gas e furono da lui prese come punto di partenza per le sue concezioni teoriche.

Non solo, ma egli discutendo queste leggi sulle combinazioni gasose, tentò di generalizzarle ancor più. E già nella sua Memoria del 1821: *Sur les masses des molécules, etc.*, a pag. 14-15, scrive:

« M. Gay-Lussac en démontrant la simplicité des rapports des volumes dans les gaz qui se combinent avoit encore étendu la même simplicité de rapport aux volumes des gaz composés relativement à leurs composans; mais il n'avait établi aucune règle générale sur la nature de ce dernier rapport. En parcourant au contraire les divers composés gazeux connus, j'ai cru pouvoir établir à cet égard, dans mes mémoires précédens, un fait général, au moins pour les composés binaires, qui consiste, en ce que à peu d'exceptions près le volume du gaz composé est double de celui des gaz composans qui entre en moindre volume dans le composé, ou double indifféremment de l'un ou de l'autre, c'est-à-dire égal à leur somme, si le volume des deux composans est égal ».

Questa regola generale egli ha poi esposta ancor meglio nel *Bulletin de Férussac*, 1826, t. V, pag. 40-41.

Nella sua *Fisica de' corpi ponderabili*, vol. II, pag. 847 vi insiste ancora e scrive che:

« il volume del gas composto è precisamente doppio di quello dei gas componenti che vi entra per un solo volume, o di quello di ciascuno di essi quando vi entrano a volume eguale, nel qual caso, il volume del composto diviene per conseguenza uguale alla somma di quelli dei componenti ».

Però questa generalizzazione comporta delle eccezioni.

Io voglio qui accennare ad un errore storico grave in cui sono caduti alcuni scrittori di chimica e di fisica, anche italiani; essi hanno affermato che Avogadro ha preso per base della sua legge o ipotesi le proprietà fisiche dei gas ossia le leggi di Boyle e di Gay-Lussac sulla compressibilità e sulla dilatazione. Ciò è completamente erroneo; colla legge e ipotesi di Avogadro si interpretano molto bene anche queste due leggi, anzi la legge di Avogadro le comprende, ma l'Avogadro non prese queste due leggi come punto di partenza. Egli prese le mosse, come dissi, da fatti chimici e non dalle proprietà fisiche; quelli hanno poi servito a spiegare queste.

Nel principio della sua Memoria del 1811 egli dice chiaramente che fu meditando sulle ricerche di Gay-Lussac relative alle combinazioni dei gas (1809) che concepì il suo modo di interpretare queste combinazioni. E chiaramente ancora lo dice nel principio della seconda Memoria del 1814; e poi di nuovo nel principio della sua classica Memoria del 1821: *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions, etc.* :

« Je crois avoir été des premiers (doveva dire il primo) à signaler l'application qu'on pouvait faire du principe découvert par M. Gay-Lussac de la simplicité du rapport des volumes dans les combinaisons des substances gazeuses, à la détermination des masses relatives des molécules des corps ».

E che egli avesse preso le mosse per la sua ipotesi dalle ricerche sperimentali di Gay-Lussac sulle combinazioni volumetriche dei gas, lo ripeté anche nel 1822 (*Nuove considerazioni sulle affinità dei corpi, ecc.*, in *Mem. Soc. Ital.*, 1823, vol. XIX, pag. 83):

« Io sono partito dalla mia ipotesi dell'uguaglianza di distanza delle molecole di tutti i gas a pressione e temperatura eguale (*Journ. de Phys.*, 1811 e 1814), senza la quale non veggio alcun mezzo di spiegare la semplicità dei volumi nelle combinazioni dei fluidi aeriformi, ecc., ecc. ».

Certo che Avogadro stesso capiva come la sua legge potesse benissimo servire a spiegare il comportamento dei gas secondo le leggi di Boyle e di Gay-Lussac; egli capiva benissimo che senza la sua ipotesi era ben difficile spiegare perchè i gas si condensino e si dilatino ugualmente. E già nella prima pagina della sua Memoria scrive:

« En effet, si on supposait que le nombre des molécules fût différent dans différents gaz, pour un volume donné, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présiderait à la distance des molécules pût donner en tous cas

des rapports aussi simples que ceux que les faits que nous venons de citer nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules ».

Ciò nondimeno non si può dire che necessariamente il numero delle molecole debba essere perciò eguale in volumi eguali. È necessario ammettere ciò invece quando si pensa alle combinazioni chimiche dei gas a determinati volumi. Egli voleva metter d'accordo la daltoniana colle leggi di Gay-Lussac sui volumi.

Errano dunque quei chimici e fisici (e sono molti) i quali credono che egli abbia preso come fondamento le leggi sulla compressibilità e sulla dilatazione dei gas.

In questo errore cadde pel primo il Dumas, il quale nel suo *Traité de Chimie appliquée aux arts*, 1828, vol. I, pag. xxxv, scriveva:

« En examinant la manière dont les gaz sont influencés par la température et la pression, et en observant que ces corps, quelle que soit leur nature, se comportent toujours de la même manière, on est arrivé à conclure qu'ils renferment à volume égal, le même nombre d'atomes dans les mêmes circonstances ».

Altri autori, seguirono l'esempio dato dal Dumas. Il Ladenburg ad esempio nel suo *Entwicklungsgeschichte d. Chemie*, 1887, pag. 66, scrive:

« Le proprietà fisiche dei gas (e specialmente l'egual modo di comportarsi per la pressione e per la temperatura) hanno condotto Avogadro ad ammettere che volumi eguali di gas contengono un egual numero di molecole ».

Però, questa asserzione non si trova più nell'ultima edizione di quest'opera.

Nell'*Historical Introduction* dell'art. CHEMISTRY nella *Encyclopædia Britannica*, 9^a ediz., vol. V, pag. 465 e scritto da V. H. Butler, è detto:

« In 1811 Avogadro, remarking that equal variations of temperature and pressure, produce in all gases and vapours the same changes of volume, enunciated the hypothesis that equal volumes of any gas or vapour contain the same number of atoms, and the same doctrine was brought forward in 1814 by Ampère ».

Però più innanzi nel medesimo articolo, nella parte scritta da Armstrong si enuncia molto esattamente la legge di Avogadro, ed è applicata regolarmente.

Giosia P. Cooke è stato uno dei primi, se non il primo, dei chimici non europei, ad accettare e sviluppare in tutta la sua generalità la legge di Avogadro ed a diffonderla, ma anch'egli nella sua opera *La nuova Chimica*, 1875, scriveva:

« e dai fatti già bene stabiliti, che le stesse variazioni di temperatura e di pressione producono in pressochè tutti i gas gli stessi cambiamenti di volume,

Avogadro traeva la conclusione che volumi eguali di qualsiasi gas, tanto semplici che composti, contengono, in identiche condizioni, lo stesso numero di molecole » (1).

Questi esempi dimostrano come dei chimici anche di valore possano errare nell'apprezzare dei lavori di data un po' antica.

III.

*Distinzione degli atomi dalle molecole. — Divisibilità delle molecole.
Doppia decomposizione.*

Ammissa l'eguaglianza del numero delle molecole in volumi eguali di gas, bisognava interpretare i risultati delle esperienze di Gay-Lussac sulle combinazioni dei gas e l'Avogadro emise, contemporaneamente alla sua legge, l'importantissimo concetto della *divisibilità delle molecole*; cioè che quando i corpi reagiscono, le molecole non si sovrappongono, ma si dividono in due o più parti per formare delle nuove molecole composte. Fu appunto per ciò che gli fu possibile mettere d'accordo la teoria di Dalton con le leggi delle combinazioni gaseose di Gay-Lussac, il che prima era impossibile. Egli così vinse in modo semplice una difficoltà che non si era potuto superare dai maggiori chimici del suo tempo e dal Berzelius stesso. Il concetto della divisibilità delle molecole non poteva nascere nella mente di Avogadro se non avesse ben chiaramente fatta la distinzione fra atomo e molecola. Egli già nella sua prima memoria del 1811 chiama *molecole integranti* le particelle che ora si chiamano molecole, e denominò

(1) È ancor più errata l'asserzione del Cooke che le leggi di Gay-Lussac sulle combinazioni gaseose siano posteriori alla legge di Avogadro! Come è erroneo il dire che fu invece l'Ampère nel 1814 che fondò la sua teoria sulle esperienze di Gay-Lussac e che la difese *con prove di assai maggior valore di quelle del suo predecessore*. Però il Cooke dava tanta importanza alla legge di Avogadro che sino da quel tempo ne fece giustamente il confronto con la legge della gravitazione di Newton.

Dell'opera del Cooke io non ho visto che la traduzione italiana, e questa è molto mal fatta.

molecole elementari gli atomi (1). E giustamente Alexandre Smith scrive: *L'ipotesi di Avogadro è l'ipotesi più fruttuosa per la chimica scientifica* (2). Ed è perfettamente erronea l'affermazione d'alcuni chimici che:

« ni les contemporains, ni lui-même (Avogadro), ne pouvaient concevoir que les molécules du chlore et de l'hydrogène, par exemple, étaient formées de plusieurs atomes élémentaires ».

È strano che questo bellissimo concetto delle due specie di particelle: molecole e atomi, e della divisibilità delle molecole, in ispecie relativamente ai corpi semplici, non sia ancora penetrato nella mente di non pochi chimici.

Eppure l'Avogadro nelle sue Memorie del 1811, 1814, 1816-17, 1821, 1849, ecc. e sempre, aveva chiaramente detto che una molecola o volume di idrogeno reagendo con una molecola o volume di cloro danno due molecole o due volumi di gas acido cloridrico e quindi:



che una molecola o volume di ossigeno con due molecole o volumi di idrogeno danno due molecole o volumi di vapor d'acqua:



e così dimostra per la formazione dell'ammoniaca, dell'anidride carbonica, dell'acido cianidrico, ecc. (3).

Nella sua Memoria del 1814 ritorna sulla divisibilità delle molecole e a pag. 135 riguardo l'acido solfidrico, ad es., dice che: deve essere formato da una molecola di idrogeno e da mezza molecola di solfo ossia da due volumi di gas idrogeno e un volume di solfo. E

(1) È erroneo il credere che debbasi al Gaudin ed al Dumas la precisa distinzione fra i concetti di atomo e di molecola. Questa distinzione devesi primamente, unicamente, e chiaramente, all'Avogadro. Né Dalton, né Berzelius, né Dumas pensarono a distinguere l'atomo dalla molecola, come invece ha fatto in modo mirabile Avogadro-Gaudin molto dopo. Si vegga nel Capitolo VIII quanto scriveva il Wurtz nel 1879.

(2) *Einführung allg. u. anorg. Chem.*, 1909, pag. 122.

(3) E tutto questo non è *doppia decomposizione*? Io quindi non capisco proprio come il sig. Divers in un discorso: *Sulla teoria atomica senza ipotesi* (Congresso dell'Assoc. Britan., sett. 1902, in *Rév. gén. des sciences*, 1902, pag. 1021), insista tanto nel voler far ritenere come fondamentale la *doppia decomposizione* o l'*interreazione* e non tenere gran conto delle leggi di Richter e di Avogadro. Sono così bene congiunte l'idea di molecola, di atomo, di doppia decomposizione o interreazione in Avogadro che il voler staccare l'una idea dall'altra non si può.

così nella Memoria del 1816-1817. In tutta questa memoria discorre continuamente della divisione delle molecole. Si vegga questo volume a pag. 193 e seguenti, e le *Annotazioni*.

Nella Memoria del 1821, riprodotta da noi a pag. 121 di questo volume, discute con chiarezza straordinaria tutto ciò che riguarda la divisibilità delle molecole. E così fa nella Memoria del 1849, nel suo *Trattato*, e sempre.

Gaudin nel 1832 ha pure ammessa la divisibilità delle molecole; ma mentre egli ha dato le formole simboliche Avogadro aveva dato l'idea. Il Gaudin non ha riprodotto che ciò che aveva già detto Avogadro.

Clausius (1) rimise in onore la teoria cinetica di Bernoulli e, tenendo conto delle nuove ricerche sulla teoria meccanica del calore, diede sulla costituzione dei gas una teoria che condusse alla conferma per altra via della legge di Avogadro: cioè $n = N$.

In questa memoria il Clausius ammette che la molecola di un gas semplice risulti dalla combinazione di più atomi identici e che nella combinazione di due gas semplici non vi abbia aggregazione o addizione di due o più molecole intiere, ma scambio reciproco di una parte degli elementi tra due molecole dei due gas.

Si può concepire in questo modo che i gas composti contengano sotto lo stesso volume il medesimo numero di molecole quanto i gas semplici e per conseguenza le molecole di tutti i gas, tanto semplici quanto composti, posseggano alla stessa temperatura la stessa forza viva, se non si tien conto che del movimento di traslazione (2).

Allora il Verdet (3) fece notare che l'ipotesi di Clausius riguardo la costituzione atomica delle molecole non era nuova; più chimici, egli dice, hanno considerata la reazione fra il cloro e l'idrogeno come una doppia decomposizione e ricorda Laurent e Gerhardt; ma non Avogadro. Nella sua Memoria: *Sur la nature de l'ozone* (4) il Clausius insiste sulla costituzione biatomica della molecola dell'ossigeno; e nella lunga nota a pag. 150-151 attribuisce, come già fecero Verdet e Marignac, il merito dell'idea delle molecole biatomiche a Dumas (?), Laurent e Gerhardt.

(1) *Pogg. Ann.*, 1857, t. C, pag. 353, e *A. Ch.* [3], 1857, t. L, pag. 497.

(2) *A. Ch.* [3], 1857, t. L, pag. 505-506.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], 1857, t. L, pag. 505-506.

(4) *Bibl. Univ. Arch.* [2], 1858, t. II, pag. 150.

Ancora nel 1863 nella sua Memoria: *Sur la différence entre l'oxygène actif et l'oxygène ordinaire* (1) afferma senz'altro che l'ossigeno ordinario consiste di atomi uniti due a due, l'ossigeno attivo (ozono) in atomi disuniti e che i due atomi che costituiscono una molecola di ossigeno ordinario si trovano in stati elettrici opposti.

Anche qui non ricorda mai Avogadro nè altri che avevano ammessa la poliatomicità delle molecole.

Laurent nel 1846 scriveva:

« J'admets donc, avec M. Ampère, la double décomposition du chlore par l'hydrogène, la divisibilité des atomes ».

Come si vede Laurent non esponeva chiaramente questo concetto. Anche Piria nel 1857 riguardo la divisibilità delle molecole non ricorda che Gerhardt (*Nuovo Cimento*, 1857, t. VI, pag. 24).

Fa meraviglia ancor più vedere il Wurtz nella sua: *Introduction à l'étude de la Chimie*, 1885 (2), attribuire sempre a Gerhardt l'idea delle molecole biatomiche dell'idrogeno, del cloro, dell'acido cloridrico, ecc.; e a pag. 226 scriveva:

« Gerhardt a admis le premier que l'hydrogène et le chlore devaient être considérés comme formés, à l'état libre, de deux atomes unis l'un à l'autre, etc. ».

E così altri fecero prima e dopo di Wurtz.

Il concetto della divisibilità delle molecole era ben netto in Gerhardt, ma dopo le pubblicazioni di Avogadro. Anzi Gerhardt esagerò in senso unilaterale, cioè ammise che tutte le molecole fossero biatomiche e quindi scrisse: Cl^2 , H^2 , N^2 , O^2 , S^2 , Hg^2 , K^2 , $(\text{CH}^3)^2$, Ca^2 , P^2 , As^2 , ecc.

Questo concetto della divisibilità delle molecole e di un doppio scambio dei loro atomi quando reagiscono, che era così chiaro nella mente di Avogadro e che a noi ora sembra tanto semplice, entrò nella mente dei chimici molto lentamente dal 1830 al 1870.

Il concetto di Avogadro della divisibilità delle molecole, e della doppia decomposizione, fu invece molto chiaramente apprezzato in Germania e noi lo troviamo esposto non solo in tutti i libri di chimica

(1) *Bibl. Univ. Arch.*, 1864, t. XIX, pag. 206-222.

(2) Nel suo libro: *La théorie atomique*, Paris, 1879, pag. 150, il Wurtz attribuisce invece al Dumas il concetto della divisibilità delle molecole (o come le chiamava Dumas, *atomi*) e ricorda a questo proposito il *Traité de Chimie appliquée aux arts*, 1828, t. I, Introduction, pag. xxxviii. Ma il Wurtz non ha pensato che il Dumas qui ripete in fondo, e non chiaramente, ciò che Avogadro aveva già detto nel 1811, 1814, 1816-1817, 1821, ecc.

che seguivano le idee di Gerhardt e di Kekulé, e specialmente dal Lothar Meyer sino dal 1864, ma anche, e meglio, nelle opere più moderne quali: il *Lehrb. d. allg. Chem.* di Ostwald (t. I, pag. 1103 e 1123); le *Leçons de Chimie phys.* del van't Hoff; nelle *Theorien der Chem.* di Arrhenius, 1906, e nella bellissima opera del Nernst sovraricordata dal titolo: *Theoretische Chemie v. Standpunkte d. Avogadroschen Regel u. d. Thermodynam.* (sette edizioni dal 1893 al 1909) (1).

IV.

Atomicità delle molecole.

Il concetto della divisibilità delle molecole implica quello della loro atomicità.

Il concetto di *atomicità*, cioè che le molecole possono essere costituite da uno o più atomi, fu espresso chiaramente da Avogadro nel 1811, 1814, 1821 e sempre nelle memorie posteriori.

Egli ammise che le molecole del cloro, dell'idrogeno, dell'azoto, dell'ossigeno, ecc., fossero formate da due atomi, cioè fossero biatomiche: O^2 , H^2 , N^2 , Cl^2 . Altre molecole ammise tetraatomiche, come il fosforo e l'arsenico: P^4 e As^4 ; altre monoatomiche. A pag. 310 della sua 3^a Memoria sui volumi atomici dice:

« Je dois encore faire ici une remarque relativement aux systèmes de divisions ou de réunions d'atomes chimiques pour former les molécules des différents corps simples ou composés, que nous avons cru devoir admettre, en vue de conserver l'ordre de leur qualité électro-chimique. Ces systèmes sont tous subordonnés à la supposition que nous avons faite que la molécule de l'or métallique fût représentée par son atome même; si on venait à admettre, d'après d'autres considérations, que la molécule de l'or fût autrement constituée, les rapports entre les valeurs trouvées ci-dessus pour les volumes atomiques, et les nombres affinitaires des différentes substances... ».

E a pag. 14 della sua Memoria del 1821 scriveva:

« il se pourrait aussi que dans le passage même de l'état solide et liquide à l'état gazeux, et réciproquement, il s'opérât des semblables séparations ou réunions de molécules, de manière qu'il y eût des gaz simples dont la molécule intégrante ne fût composée que de deux molécules partielles, ou même se réduisit à une seule molécule simple ».

(1) E tradotta in francese nel 1910 col semplice titolo: *Traité de Chimie générale!*

Avogadro ammetteva che le molecole di certi elementi potessero contenere 2, 4, 8 atomi ed ora noi sappiamo che, ad es., l'arsenico, a seconda delle condizioni, esiste con molecola biatomica As^2 (arsenico grigio), con molecola tetratomica As^4 (arsenico giallo) e con molecola ottoatomica (arsenico bruno) (1).

Se non la parola, ma certamente il concetto, è originariamente di Avogadro.

Gaudin poi, nel 1833, usò le parole: *molecole monoatomiche, biatomiche, triatomiche*, ecc., nel senso moderno, a seconda che sono formate da uno, due, tre atomi. Gaudin ha il merito di avere esposto questo concetto molto chiaramente e di averlo sempre difeso.

L'Avogadro, sotto questo riguardo (*Fisica de' corpi ponderabili*, 1838, t. II, pag. 869) (2), non accettava tutte le idee di Gaudin.

Certo, Gerhardt ha spesso difeso il concetto della divisione delle molecole nelle reazioni chimiche; ma, come già dissi, arrivò all'esagerazione di ammettere che le molecole di tutti i corpi semplici fossero costituite da due atomi come quelle del cloro (Cl^2), dell'idrogeno (H^2), ecc.; tutte le molecole erano secondo Gerhardt biatomiche (X^2)

V.

Equivalenza degli elementi — Teoria molecolare di Avogadro.

La legge o ipotesi di Avogadro portò necessariamente per la molecola dell'acqua alla formola:



cioè un atomo di ossigeno combinato con 2 atomi di idrogeno, vale a dire che un atomo di ossigeno equivale a due di idro-

(1) H. ERDMANN e REPERT, *A.*, 1908, t. CCCLXI, pag. 1.

(2) Si veggia in questo volume la Memoria: *Relazione della densità dei fluidi aeriformi colla loro costituzione.*

V. LOTHAR MEYER, *Les théories modernes de la Chimie*, t. I, pag. 218. Berzelius usò la parola poliatomica in un senso molto diverso; egli nel 1827 (*Jahres.*, t. VII, pag. 89) denominò *poliatomici* quei corpi che come il cloro, il fluore, ecc., si uniscono in più atomi con un solo atomo di un altro corpo.

geno (1). Mentre nella molecola dell'acido cloridrico HCl un atomo di idrogeno equivale a un atomo di cloro.

Questa equivalenza fu dall'Avogadro riconosciuta anche nel cloro relativamente all'ossigeno.

L'aver osservata l'equivalenza di H^2 , Cl^2 e F^2 a O e $H = Cl$ ebbe per lui una grande importanza perchè servì a stabilire le formole di composti nè gasosi nè volatili.

Nella sua Memoria del 1821 (2) a pag. 103, confrontando giustamente gli acidi fosforoso e fosforico P^2O^3 , e P^2O^5 coi loro cloruri corrispondenti PCl^3 e PCl^5 , osservò che per un atomo di fosforo vi sono 3 e 5 di cloro che corrispondono a $1\frac{1}{2}$ e $2\frac{1}{2}$ di ossigeno, cioè Cl^2 corrispondente a O.

Ecco quanto egli scrive a pag. 103:

« Del resto si vede che se in questo sistema i due cloruri di fosforo sono analoghi ai due acidi della stessa sostanza per il rapporto tra le dosi di ossigeno e di cloro, questa analogia non si estende al numero assoluto delle molecole che si addizionano ad una molecola di fosforo, poichè si è visto che il numero di quelle di cloro in ciascun cloruro deve essere supposto *doppio* di quelle di ossigeno nell'acido corrispondente. Questa dose di cloro doppia di quella dell'ossigeno, in volume, in combinazioni che sembrano corrispondersi per le circostanze ove esse si formano, non è particolare alle combinazioni di questi due corpi col cloro; pare essere generale e dipendente dalla natura di questi corpi; lo si osserva, per esempio, anche nell'acqua e nell'acido cloridrico ove questi medesimi corpi sembrano formare dei composti corrispondenti con l'idrogeno, poichè questo non prende che la metà del suo volume di ossigeno nella prima e un volume eguale al suo, di cloro, nel secondo. La stessa relazione si trova fra i cloruri a base metallica o antichi muriati e gli ossidi degli stessi metalli, come è facile vedere nelle analisi di Davy, di Berzelius, ecc. Lo zolfo, al contrario, in generale presenta lo stesso numero di molecole che l'ossigeno nelle combinazioni corrispondenti cogli altri corpi ».

Qui mi pare evidente che vi sia l'idea chiara della equivalenza (si potrebbe dire valenza?) dell'idrogeno H^2 per l'ossigeno O e dell'ossigeno per il solfo.

(1) Questa è una conseguenza che fu fatta notare anche dall'Arrhenius (*Theorien d. Chem.*, 1906, pag. 63 e 2^a ediz., 1909, pag. 77). Quando Avogadro disse che in volumi uguali i gas cloridrico, acqua e ammoniaca contengono un eguale numero di molecole di HCl, H^2O , H^3N , non ha in fondo detto che un atomo di cloro sta combinato con *uno* di idrogeno, e uno di ossigeno con *due* di idrogeno, e uno di azoto con *tre* di idrogeno? Non vi è in fondo il concetto di *equivalenza*?

(2) *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées*, etc. V. questo volume, pag. 203-204.

E a pag. 127 trattando degli ossidi e dei cloruri di mercurio dice: « dimodochè in ciascuno dei due cloruri vi è il doppio di molecole di cloro di quelle dell'ossigeno nell'ossido corrispondente; ciò che è conforme all'osservazione generale che noi abbiamo fatto più sopra sulla relazione che esiste tra il cloro e l'ossigeno sotto questo riguardo ».

E a pag. 107 ove discorre della silice e del tetrafluoruro di silicio, dice, a proposito della decomposizione del fluoruro di silicio con l'acqua: « un volume di silicio deve prendere due volumi di ossigeno, e quattro d'idrogeno devono aggiungersi ai quattro volumi di gas *fluorio*. Ora l'analogia fra l'acido fluoridrico coll'acido cloridrico rende questa composizione probabilissima ».

E a pag. 112, relativamente al fluore e suoi composti:

« Nous avons vu en effet qu'il est probable que dans ces composés le nombre de molécules de *fluorium* est en général double de celui des molécules de l'oxigène, de même que cela a lieu pour le chlore ».

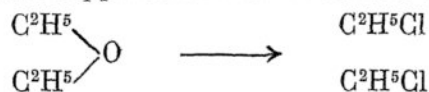
Ed infatti egli scrive B^2O^3 e BF^3 , cioè F^2 equivalente a O. Sempre egli fa notare che H^2 equivale a O e che Cl^2 , F^2 equivalgono a O.

E in fine della sua memoria, nelle conclusioni, scrive:

« 3° Les combinaisons correspondentes, c'est-à-dire qui se forment dans des circonstances semblables, et par décomposition mutuelle entre différentes substances sont quelque fois formées des mêmes nombres de molécules, comme celles de l'oxigène et du soufre avec les autres corps, et quelque fois au contraire par un nombre de molécules double pour un corps, que pour un autre; c'est par exemple, comme on a vu, la relation qui existe entre le chlore et l'oxigène dans leurs combinaisons avec les autres corps ».

Nella seconda Memoria del 1821 (1) torna sulla equivalenza di Cl^2 con O, ove discorre dell'etere cloridrico e dell'etere ordinario.

Allora non si usavano ancora comunemente i simboli perchè solamente da pochi anni erano stati proposti dal Berzelius, ma l'idea di Avogadro è benissimo rappresentata dalle formole seguenti:



in cui $Cl = \frac{1}{2} O$, ossia $Cl^2 = O$.

Vi è espressa nettamente anche l'idea di *sostituzione* (V. Cap. I, p. XVIII).

In conclusione, dai lavori di Avogadro si trassero gli argomenti per sostenere che gli atomi di ossigeno, di idrogeno, di cloro, ecc.,

(1) *Mém. sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées* in *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXVI, pag. 400.

siano mezze molecole, che la molecola dell'acqua contenga un numero doppio di atomi di idrogeno che non la molecola dell'acido cloridrico, che nella molecola dell'etere vi sia due volte il radicale etile che si ammette in quella dell'alcol, e che per formare una molecola di acido monobasico anidro occorran due molecole di acido idrato.

Teoria molecolare di Avogadro. — Il merito grande di Avogadro non sta solamente nell'aver scoperto la legge che porta il suo nome, nell'aver chiaramente affermato che così si spiegano benissimo le leggi fisiche della contrazione e della dilatabilità dei gas e che i centri delle molecole sono ad uguale distanza, ma nell'aver affermato che i gas reagendo in rapporti semplici di volume reagiscono in rapporti semplici di molecole e che il dire molecola e dire volume è la stessa cosa, e nell'aver ben chiarito che i pesi delle molecole sono proporzionali alle densità e che quindi conoscendo le densità si hanno i pesi molecolari. Questo è ancora il miglior metodo per determinare i pesi molecolari e quindi i pesi atomici. Il grande merito sta, inoltre, nell'aver distinto due sorta di particelle costituenti i corpi, cioè gli atomi e le molecole, e quindi nell'aver ammesso come concetto indispensabile la *divisibilità* delle molecole, e la costituzione di queste di uno, due o più atomi, e che le reazioni avvengono fra le molecole scambiandosi, per *doppia decomposizione*, gli atomi; ed infine nell'aver intuito e accennato ben chiaro al concetto di *equivalenza* degli elementi. Egli così, meditando sulla sua prima Memoria del 1811 e sviluppandola, e traendone tutte le conseguenze, fra le quali quella della uniformità e modernità delle formole inorganiche ed organiche, ha costituito una vera teoria generale, un vero corpo di dottrina, che io penso doversi giustamente chiamare: *Teoria molecolare di Avogadro*. Questa costituisce il *vero fondamento delle teorie chimiche moderne*. Egli è perciò che io sino dal 1901 scrissi il mio lavoro su Avogadro col titolo più generico: *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, Torino 1901 (1).

Più si studia, più si esamina a fondo l'opera di Avogadro e più apparisce, ed è realmente, grande e geniale.

(1) Questo mio lavoro fu poi tradotto in tedesco per iniziativa del compianto G. Kahlbaum e col titolo: *Amedeo Avogadro und die Molekulartheorie* von ICILIO GUARASCHEL. Deutsch von D. N. O. Merckens, XIV, S. 194, Leipzig 1903, e inserito nelle sue *Monographien aus d. Geschichte d. Chemie*, VII Hefte.

VI.

Avogadro dimenticato. — « *Nuovo Cimento* ». — *H. Kopp.* — *Perchè la sua ipotesi ed altri suoi lavori non furono apprezzati.* — *L. Micé* (1854). — *G. D. Botto* (1857). — *F. Chiò* (1857).

La legge di Avogadro non solamente non fu tenuta in considerazione nel tempo in cui fu pubblicata ma nemmeno quaranta o cinquanta anni dopo; e se era accennata o utilizzata da alcuni scrittori lo era sempre sotto il nome di Ampère o di: Ampère ed Avogadro o anche di: Ampère, Avogadro, Dumas.

Berzelius, Dumas, Gerhardt, Laurent, ecc., tacciono sempre, o quasi sempre, il nome di Avogadro.

I. Mollet in una Memoria: *De la constitution intime des gas et de leur capacité pour le calorique* (1) adotta la teoria di Avogadro sulla costituzione dei gas, ma non aggiunge nulla di nuovo.

Ancora nel 1856, ed anche dopo, il nome di Avogadro non è ricordato o lo è timidamente dopo quello di Ampère. Nel *Nuovo Cimento*, quasi l'unico giornale di fisica e chimica che avesse allora l'Italia, diretto da Matteucci e Piria, e con collaboratori fra i principali fisici e chimici del tempo, si annunciò la morte dell'Avogadro (2) con parole che ne dipingono l'animo elevato e la modestia, parole che io qui riproduco:

« Dobbiamo deplorare, scrive il Matteucci, una nuova perdita che le scienze fisico-matematiche hanno fatto recentemente in Italia. Moriva il 9 luglio 1856, in Torino, il conte Amedeo Avogadro, già professore di fisica sublime nella R. Università di Torino, ed uno dei più onorandi cittadini, universalmente stimato per la modestia e la semplicità dei costumi. Scrisse molte Memorie sul calorico specifico dei vapori e degli atomi dei corpi composti, sulla legge della compressibilità dei gas, ecc., ecc., e, nella storia delle scienze, saranno sempre ricordati gli studi di Avogadro sui volumi atomici, e sulla loro relazione colle affinità chimiche e sul posto che occupano i corpi nella serie elettro-chimica, come i primi tentativi fatti in questo ramo importante di fisica molecolare. Avogadro fu pure uno dei primi, dopo la scoperta del galvanometro, ad occuparsi di studi elettro-chimici, e fece con Michelotti alcune esperienze importanti per la teoria chimica della pila. Rimangono quattro grossi volumi della fisica dei corpi ponderabili, che l'Avogadro scrisse con quella diligenza

(1) Mém. lu à l'Acad. de Lyon le 17 juin 1817 e in *Journ. de Phys.*, 1820, t. XC, pag. 13.

(2) *Nuovo Cimento*, 1856, t. III, pag. 473.

ed estensione di cognizioni che si riscontrano in tutte le opere sue. Questi quattro volumi saranno sempre consultati con interesse da tutti i cultori delle scienze fisiche. La morte del conte Avogadro priva il paese di un buon cittadino, la scienza di un illustre cultore e gli amici di un uomo di cuore e di mente impareggiabili ».

Ma, come si vede, non si fa nemmeno un breve cenno della famosa ipotesi o legge.

Questo dimostra se e come la teoria di Avogadro fosse apprezzata dai suoi contemporanei; e contemporanei italiani del valore di Matteucci!

Il Griffin, che pare abbia ammesso anch'egli la divisibilità delle molecole e che reclama per sè (1834) e per Clark (1826) alcune delle idee di Gerhardt intorno agli acidi ed agli idrati, non nomina mai l'Avogadro (1). Così può dirsi del Kekulé nel suo grande *Lehr. d. org. Chem.*, t. I, 1859-1861.

Il Wurtz nelle sue *Leçons sur quelques points de Philosophie chimique*, fatte nel 1863 e pubblicate nel 1864, non nomina Avogadro. Parla sempre della teoria o della *legge di Ampère*. Fatte notare le relazioni esistenti fra i pesi atomici di alcuni corpi semplici e le densità riferite all'idrogeno, dice (a pag. 54-55): « su questa correlazione rimarchevole tra le densità ed i pesi atomici è fondata principalmente la celebre proposizione di Ampère e di Berzelius che: *volumi eguali di gas contengono il medesimo numero di atomi* ». Ma essendochè la legge erroneamente enunciata in questo modo non si applica a molti corpi semplici, quali il mercurio, il fosforo, ecc., e non si applica ai gas e vapori composti; così egli più avanti (pag. 56) nota che queste correlazioni si possono generalizzare dicendo che: « *volumi eguali di gas contengono lo stesso numero di molecole nelle condizioni identiche di temperatura e di pressione* e che, per conseguenza, *i pesi molecolari dei corpi composti sono proporzionali alle loro densità, allo stato di gas o di vapori*. È la proposizione di Ampère e di Berzelius *leggermente* modificata nel suo enunciato ».

Altro che *leggermente modificata*! Nella prima forma l'enunciato è erroneo.

Anche nelle sue *Leçons élémentaires de chimie moderne*, 1867, riguardo l'egual numero di molecole in eguali volumi di gas dice senz'altro: « *Ampère l'a dit le premier* ».

(1) *The Radical Theory in Chemistry*, London 1858.

Poco dopo (1868) nel *Discorso preliminare* al suo *Dictionnaire de Chimie*, col titolo *Histoire des doctrines chimiques* e nell'articolo *Atomique théorie* (t. I, pag. 460) lo stesso Wurtz associa il nome di Avogadro a quello di Ampère e nota la priorità del primo. Infine nella sua *Teoria atomica* (1879) tace quasi affatto il nome di Ampère, e si dimostra imparziale verso Avogadro, fa vedere tutta l'importanza della sua ipotesi e della divisibilità delle molecole.

Alcuni, quali il Naquet nei suoi *Principes de Chimie*, 1867, t. I, pag. 19, affermarono che l'ipotesi che i gas contengano egual numero di molecole emessa prima da Avogadro, fu poi *svilupata* da Ampère. Ciò è inesatto. Ampère non solo non ha sviluppata questa ipotesi, ma l'ha esposta in modo meno chiaro e meno completo di Avogadro.

Non meno erronea è la frase di Antoine de Saporta quando a proposito della legge di Avogadro (1) scrive:

« mais nous ne pouvons nous dispenser de dire quelques mots au sujet de la belle loi entrevue par l'italien Avogadro, développée, grâce au génie d'Ampère, de façon à servir de base et de fondament aux théories modernes. Sans cette hypothèse, justifiée d'ailleurs par les calculs rigoureux de la thermodynamique, ces théories n'auraient aucune raison d'être ».

Lo stesso Saporta però nel suo libro: *Les théories et les notations de la Chimie moderne*, pag. 11, pubblicato nel 1889, attribuisce giustamente il merito principale della ipotesi molecolare ad Avogadro e non all'Ampère; afferma che il fisico torinese, *poco conosciuto*, diede comunicazione del suo lavoro all'Accademia delle Scienze nel 1811 quando, essendo il Piemonte annesso alla Francia, l'Avogadro era cittadino francese. Io non ho potuto accertarmi se l'Avogadro abbia solamente fatto omaggio all'Accademia del suo lavoro già stampato o se lo abbia presentato all'Accademia per la pubblicazione e che non sia stato accettato. Non farebbe meraviglia anche quest'ultimo caso.

Ancora nel 1865 da chimici distinti non era compresa nel suo vero significato la ipotesi di Avogadro. Semenow in una Memoria: *Sulla legge dei volumi nelle doppie decomposizioni chimiche* (2) dice:

« D'altra parte si ammette generalmente oggi, secondo le idee di Ampère e di Avogadro, che a volumi eguali i gas contengono lo stesso numero di atomi, e

(1) *Les corps simples de la Chimie* in *Revue des deux mondes*, 1886, v. 178, pag. 915.

(2) *Bull.* [2], III, pag. 333.

che per conseguenza i pesi atomici dei gas sono proporzionali alle loro densità; inoltre, quasi tutti i chimici hanno convenuto di prendere, con Gerhardt, per il peso molecolare dei corpi, quello di 2 volumi allo stato di gas o di vapore. Ammesse queste due proposizioni, ecc., ecc.».

Il Semenow non si era accorto che l'enunciato di Gerhardt non è che una forma di espressione della legge di Avogadro e che questa, come è espressa nella prima proposizione, è inesatta.

Alcuni trattatisti anche più recenti pur ammettendo l'ipotesi di Avogadro, confondono sempre l'atomo colla molecola.

Gunning J. W.: *Sur l'emploi du théorème d'Avogadro dans la Chimie*, pur accettando la teoria di Avogadro, propose (1) di raddoppiare i pesi molecolari generalmente ammessi pei corpi che non si dissociano, che cioè i loro volumi corrispondano a 2 volumi e quindi $(H^2)^2$, $(HCl)^2$, $(Cl^2)^2$, $(Hg)^2$, ecc., e così mantenere la regola di Avogadro applicata anche a quei corpi che hanno densità anormale scrivendo $(NH^4Cl)^2$, ecc. Proposta che non fu da nessuno accettata.

Come pure non è esatto quanto scrive il Duhem nel *Traité élém. de Mécan. chimique*, vol. III, pag. 237 e 239, che il peso molecolare dei corpi semplici sia il *doppio del peso atomico* e che la legge di Avogadro possa enunciarsi in questo modo: *tutti i corpi tanto semplici che composti sono diatomici*, ecc.

Alcuni hanno voluto far risalire la legge di Avogadro a Bernoulli, a Lavoisier, a Laplace, a Gay-Lussac, all'Ampère ed anche sino a Kant! A tutti fuorchè al suo vero autore! (2).

(1) *Scheikundige bychagen mit het laboratorium van het Athenæum illustre te Amsterdam mit gegeven door*, J. W. GUNNING, Deel. 1, 1867, e *Zeit. f. Chem.*, IV, pag. 367, e meglio in *Arch. Neerland. des Sciences exact. et natur.*, 1869, IV, p. 73.

(2) P. G. Tait, nel suo libro: *Esquisse historique de la Théorie Dynamique de la Chaleur*, trad. franc., Paris 1870, pag. 50, attribuisce la legge di Avogadro a Gay-Lussac e scrive:

« Clerk Maxwell (*Phil. Mag.*, 1860, janv. et juillet), reprenant cette théorie de « Clausius, montre qu'elle conduit aussi à la loi, précédemment établie par Gay-Lussac, d'après des considérations chimiques, que deux gaz ayant même volume, « même pression et même température, contiennent le même nombre de molécules » !!

Il che è perfettamente contrario al vero; Gay-Lussac non ha mai nemmeno accettato la legge d'Avogadro.

Si deve però notare che Maxwell nella Memoria: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases* (*Phil. Mag.*, 1860, vol. XIX, pag. 30) fa vedere come la teoria cinetica conduca alla legge che volumi eguali di gas nelle stesse condizioni di

Per lungo tempo, come dissi, si attribuì, specialmente in Francia, tutto il merito della nota legge all'Ampère, poi all'Ampère ed all'Avogadro insieme, e bisogna esser grati specialmente al Grimaux che riconobbe, come avevano già fatto molti chimici e fisici tedeschi, tutto il merito della teoria molecolare *unicamente* all'Avogadro, e tralasciò affatto il nome di Ampère; ed invero a pag. 44 delle sue *Théories et Notations chimiques* 1884, scriveva:

« Cette hypothèse fut émise en 1811 par un chimiste italien, Avogadro, exposée de nouveau par Ampère, et connue à tort sous le nom d'hypothèse d'Ampère ».

E più innanzi a pag. 232 giustamente scriveva:

« Ampère n'a que très-incidemment émis l'hypothèse à laquelle son nom a été attaché; il n'en développe pas les conséquences, et le mémoire où il en est question est relatif à la détermination de la forme cristalline des corps » (1).

Grimaux ha inoltre fatto ciò che non aveva fatto ancora nessun chimico: riprodusse intera nel suo libro (loc. cit.) la prima Memoria di Avogadro del 1811.

temperatura e pressione contengono un egual numero di molecole, ma non accenna affatto a Gay-Lussac, pur non nominando Avogadro. Nella Memoria: *Dimostrazione dinamica della costituzione molecolare de' corpi* (*Gaz. Chim.*, 1875, pag. 201) dice che come conseguenza della teoria cinetica: « bisogna che siavi lo stesso numero di molecole nell'unità di volume dei due gas. Questo risultato coincide con la legge dei volumi equivalenti stabilita da Gay-Lussac, ecc. ecc. ». Anche nella Memoria: *Sulle molecole* trad. in *Gaz. Chim.*, 1874, pag. 68, discorre confusamente di atomo e di molecola. Clausius invece aveva assai chiaramente distinto l'atomo dalla molecola.

O. E. Meyer conosceva molto meglio che non Maxwell le relazioni fra la teoria cinetica e le reazioni chimiche. Era più conoscitore della chimica.

Andler e Chavannes (*La philosophie de la nature dans Kant*, introduzione ai *Premiers principes métaphysiques, etc.*, pag. cxxviii) a proposito delle idee di Kant sulla *psicologia matematica* e sulla *chimica* scrivono:

« Kant n'a pas cru que ces deux belles idées pussent être réalisées; et de même « il a dû abandonner, en cessant d'être atomiste, la loi dite d'Avogadro qu'il avait découvert dès 1756 ».

E tutto ciò per certe frasi che trovansi in un'altra opera di Kant (loc. citato, pag. xciv) relativamente al volume ed alla massa delle così dette *basi* o *materie specifiche*! Notisi che Kant ammetteva la costituzione della materia come continua; egli non ammetteva spazi vuoti.

(1) Anche dai pochi chimici o fisici italiani di quel tempo, dal 1860 al 1875, erano ricordati Ampère e Dumas a preferenza di Avogadro e, come già dissi, se si voleva citare e trascrivere qualche frase o qualche brano della loro memoria, si preferiva citare e commentare unicamente quella di Ampère.

In Germania invece si diede subito il dovuto merito ad Avogadro solo.

Ed ora diciamo *perchè* il nome di Avogadro fu per tanto tempo quasi dimenticato, la sua legge • sconosciuta o applicata imperfettamente, e a lui si preferì quasi sempre Ampère.

Molte sono le cause.

1) La prima e più importante causa per cui non fu generalizzata e tenuta in molta considerazione la legge d'Avogadro è stata la confusione fatta dal Gay-Lussac, Berzelius, Ampère, Dumas e da altri, fra molecola e atomo. Ciò dirò meglio più innanzi nel Cap. VII.

La distinzione netta fra molecola ed atomo, così chiara nella mente d'Avogadro, non fu compresa da molti chimici e fisici di quel tempo, come non lo è da molti anche dei moderni.

2) Altra causa per la quale la sua teoria non fu subito adottata sta in ciò, che egli non era abbastanza chimico sperimentatore, e quindi non potè mettere d'accordo la sua ipotesi coi fatti chimici che avevano così bene servito a Berzelius, sommo chimico, per stabilire il suo sistema di formole. Si rifletta però che Avogadro concepì la sua ipotesi quando i sistemi di formole e di pesi atomici erano nell'infanzia e che la detta ipotesi conduce direttamente ai pesi molecolari e non ai pesi atomici. Avogadro ha precorso il suo tempo.

3) Una causa importantissima, che molto influiva a far dimenticare Avogadro, era lo stato politico miserando del nostro paese; eravamo in quei tempi (1815-1850) in cui si diceva impunemente dagli stranieri che *l'Italia era la terra dei morti* (Lamartine), che *l'Italia era una espressione geografica* (Metternich). Quindi lecitissimo il saccheggiarla in tutto!

L'Italia sino verso il 1840 circa non aveva prodotto quasi nessun chimico di gran valore; nel tempo in cui gli altri paesi avevano Black, Cavendish, Priestley, Scheele, Bergman, Lavoisier, Proust, Marggraf, Klaproth, Richter, Wenzel, Davy, Dalton, Wollaston, Gay-Lussac, Berzelius, Mitscherlich, Liebig, Wöhler, ecc., l'Italia non aveva che due nomi da contrapporre: Berthollet e poco dopo Avogadro.

Verso il 1840 il Malaguti, da otto anni in Francia, non aveva ancora compiuto le sue principali ricerche; Piria, Selmi e Sobrero erano all'inizio della loro carriera.

Gli scrittori di chimica italiani di quel tempo (1815-1840) o non ricordano Avogadro o lo ricordano dopo Ampère e dimostrano di non aver capito l'alta importanza dei suoi lavori. Ed invero uno dei pochi scrittori italiani d'allora che ricordano il nostro Avogadro è Sebastiano Purgotti nel suo *Trattato di Chimica*, 1841, t. II, pag. 383. Egli

dice che Ampère ed Avogadro (che scrive anche erroneamente Avogadro!) *quasi contemporaneamente* dedussero mediante calcolo algebrico, ecc. ecc. Poi espone molto confusamente ciò che riguarda le densità gassose ed i pesi atomici. Egli è d'accordo con quei chimici che vorrebbero persino che fosse abolito il nome di *atomo*! Quei chimici erano poi: *Dumas*.

Esposti i lavori di Avogadro in tal modo, anche da autori italiani, si capisce come non sia stato apprezzato; mancava l'ambiente adatto.

Avogadro era tanto dimenticato, che Hermann Kopp nella sua *Storia della Chimica*, in 4 volumi, pubblicati dal 1843 al 1847, non lo nomina.

Come non lo nomina il Gerding nella sua *Geschichte der Chemie*, pubblicata nel 1867 e la 2^a edizione nel 1869, e come non lo nominano altri storici.

Che gli stranieri allora avessero tendenza ad utilizzare le ricerche nostre senza ricordarne l'origine ne abbiamo prova in molti casi.

4) Lo stato della chimica d'allora in Europa ha contribuito al lentissimo diffondersi delle idee di Avogadro; lo stato di imperfezione in cui si trovava la chimica dal 1810 al 1840 e specialmente la chimica organica in via di formazione, non rendeva urgente nè necessaria questa ipotesi o legge; si creavano e si perfezionavano i metodi di analisi, si studiavano le trasformazioni di corpi d'origine vegetale ed animale; i lavoratori erano pochi (ma di primo ordine) ed il materiale su cui poteva applicarsi la legge era scarsissimo; di moltissimi corpi volatili a temperatura alta non si conosceva ancora la densità di vapore; fu il grande impulso ch'ebbe la chimica organica da Mitscherlich, Liebig e Wöhler, Dumas, Laurent e Gerhardt, Williamson, Malaguti, ecc. (1830 al 1860) e fu specialmente la grande opera critico-sperimentale, rivoluzionaria, del Gerhardt (1839-1856) che rese necessaria questa legge. Il grande lavoro di Berzelius sui pesi atomici determinati per altre vie non era sufficiente.

Erano poche le sostanze ben definite allo stato aeriforme a cui poter applicare la legge di Avogadro. I chimici del tempo, che lavoravano seriamente, perfezionavano l'analisi quantitativa e determinavano con esattezza i rapporti ponderali secondo i quali si combinano i corpi senza dare importanza ai rapporti volumetrici.

Fu allorchè Gerhardt s'avvide che nelle reazioni chimiche dei corpi organici quando si eliminava anidride carbonica ed acqua ciò avveniva

sempre nei rapporti di CO^2 , H^2O od un multiplo, corrispondenti a NH^3 e HCl e che tanto i corpi reagenti quanto i prodotti delle reazioni corrispondevano sempre a volumi gassosi uguali; fu quando per altre considerazioni puramente chimiche si arrivò alla divisibilità delle molecole e che si ammise essere il cloro ClCl , l'idrogeno HH , l'etile $\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}^5$, l'alcol $\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$, l'etere $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, cioè dopo le ricerche di Gerhardt, Laurent e Williamson, che apparve in tutta la sua luce la ipotesi di Avogadro.

5) Un'altra causa che si volle far valere, ma si è molto esagerata, è che i lavori sperimentali di Avogadro non hanno avuto la stessa importanza dei lavori teorici.

H. Kopp, che ha dimenticato come dissi il nome di Avogadro nella sua voluminosa storia della chimica, nel suo *Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*, München 1873, a pag. 353-354 così spiega il silenzio sull'ipotesi di Avogadro:

« Il contenuto di questa Memoria (quella del 1811) che noi ora consideriamo come la base fondamentale per la determinazione dei pesi molecolari, per la differenza fra molecole e atomi, rimase a quel tempo senza influenza sulla formazione della teoria dei rapporti di combinazione dei corpi; essa fu appena osservata.

« Ciò si spiega da un lato considerando che a quel tempo, in cui i chimici appena cominciavano ad occuparsi a far risalire i rapporti di composizione delle combinazioni ai pesi relativi delle più piccole particelle delle parti componenti, la divisione di tali particelle in due specie — più piccole fisicamente e piccolissime chimicamente, come poi si divisero più chiaramente — poteva complicare piuttosto che semplificare questa teoria. D'altro lato, la teoria d'Avogadro fu esposta senza che essa apportasse nessun fatto nuovo, e questo fu certo la causa principale della poca attenzione ch'essa destò. Se l'esposizione di questa teoria si fosse congiunta all'esposizione e alla spiegazione di fatti così importanti come si trovano nella legge dei volumi di Gay-Lussac, e se avesse contribuito in qualche modo a risolvere sperimentalmente questioni considerate come importanti, certo essa non sarebbe stata così interamente trascurata come fu in realtà; e fu considerata come un lavoro puramente speculativo su un oggetto riguardante la chimica, fatto da un uomo di cui in questo campo del sapere nessun altro lavoro era noto che potesse incoraggiare a prendere in considerazione questa sua opinione.

« La Memoria di Avogadro, pubblicata in Francia, destò anche qui così poco rumore che Ampère ne ebbe cognizione solo alcuni anni più tardi, quando già egli aveva scritto una Nota in cui sviluppava un'ipotesi simile; e anche Ampère, che tuttavia si era già fatto un nome stimato come matematico e che seguiva con interesse i progressi della chimica, non trovò fra i chimici dei seguaci della sua opinione ».

Kopp è stato troppo severo verso Avogadro quando disse che non aveva nessun altro lavoro che lo rendesse noto. I suoi lavori sui volumi atomici, sui calorici specifici, sulla capillarità, sulla polarizzazione dei dielettrici, sull'acidità ed alcalinità, le ricerche elettrochimiche ricordate dall'Ersted, le formole dei composti di silicio, di boro, ecc., *avrebbero dovuto* essere conosciute dai chimici e dai fisici del tempo.

Regnault cita Avogadro varie volte; quasi tutti i lavori di Avogadro si trovano riassunti nei principali giornali scientifici del tempo quali gli *Annales de Chimie et de Physique*, gli *Annalen de Gilbert*, gli *Archives des Sciences Naturelles* di Ginevra, ecc. Il Kopp doveva pensare che Ampère pubblicò la sua nota tre anni dopo di Avogadro e che in essa ricorda la memoria di Avogadro; dunque avrebbe dovuto necessariamente conoscere questa memoria.

Nella sua *Storia della Chimica*, in 4 volumi, ricorda Bourdelin, Duclos, Rouelle, Baumé ed altri chimici che hanno scritto tante sciocchezze: poteva senza dubbio, a molto maggior ragione, ricordare Avogadro, il cui nome avrebbe trovato nei *Jahresberichte* di Berzelius, almeno.

6) Non ultima causa dev'essere stata quella della troppa severità colla quale si sono criticati, anche da qualche chimico italiano, i lavori sperimentali di Avogadro. È vero, sino ad un certo punto, non tutti i lavori sperimentali sono esattissimi; le sue ricerche sperimentali sui calorici specifici dei corpi semplici e composti lasciano in qualche punto a desiderare; ciò fu fatto osservare dal Regnault stesso nella sua prima memoria sui calorici specifici.

Trovò alcuni numeri superiori al vero; per il jodo, ad esempio, trovò 0,0890 invece di 0,0541; numero alto trovò pure per il fosforo. Ma bisogna pensare che le ricerche di Avogadro su questo terreno difficilissimo erano fra le prime che si facevano. Come farò vedere, discorrendo in modo speciale di queste ricerche, quasi tutte le determinazioni numeriche di Avogadro concordano abbastanza bene con quelle di Neumann e di Regnault. Egli primo discusse la questione del calorico specifico del carbonio, che non segue la legge di Petit e Dulong e trovò dei dati esatti. Come trovò dati esatti per l'arsenico. In una nota corresse il calorico specifico dell'antimonio e lo calcolò = 0,0497 e poco dopo Regnault trovò 0,05077.

In complesso le sue ricerche sui calorici specifici, fatte nel 1831-32 in condizioni tutt'altro che favorevoli, meritano molta considerazione.

7) Un'altra causa contribuì forse a far dimenticare l'ipotesi d'Avogadro sui gas, e fu l'aver voluto l'Avogadro estendere l'applicazione della sua legge ai solidi ed ai liquidi; il concetto generalizzatore era giusto, ma allora era assai prematuro:

« La densità, egli scriveva, di un corpo, *in qualunque stato di aggregazione* esso si trovi, deve essere necessariamente in ragione composta della massa di ciascuna delle sue molecole integranti e del numero di queste molecole che si trova in un dato volume del medesimo; ora, questo numero, quando le molecole si suppongano uniformemente distribuite nel volume che si considera... ecc. » (1).

Ne volle così dedurre i pesi atomici di elementi non volatili quali quelli di molti metalli, ecc.

Queste idee portarono forse un certo discredito sulla sua bella ipotesi riguardante la costituzione molecolare dei gas.

Si applica bensì la sua legge ai solidi ed ai liquidi, ma sono occorsi 80 anni prima che ciò potesse essere riconosciuto esatto.

8) Altra causa, e grande, fu la sua modestia, forse eccessiva; egli non ha mai voluto scrivere una nota o una memoria apposita dopo il 1830 (se si eccettui quella del 1849) quando pur vedeva che la sua legge o bene o male si cercava di applicarla. Egli capiva che la sua ipotesi o legge era utilizzata da alcuni chimici, ma limitava le sue osservazioni a cenni sepolti in qualche memoria di argomento diverso. Dopo le esperienze di Dumas sulla densità del vapore egli scriveva nel *Bull. de Férussac*, 1828, t. IX, pag. 42, in nota, delle osservazioni importanti e diceva:

« j'ai souvent insisté dans mes mémoires de l'avantage qu'il y aurait à substituer, dans la théorie atomistique, les volumes et les densités des corps à l'état gazeux à toute détermination arbitraire des atomes, etc. ».

Fa però meraviglia come non sia stata da nessun chimico conosciuta od apprezzata, non dico la grande Memoria del 1821, ma nemmeno la bella sua *Note sur la nécessité de distinguer les molécules intégrantes des corps de leurs équivalents chimiques dans la détermination de leurs volumes atomiques*, pubblicata, si badi bene, nel 1849, in cui ricorda la sua legge, distingue nettamente l'atomo dalla molecola e dimostra ancora la divisibilità delle molecole; nota pubblicata in uno dei migliori giornali del tempo, cioè *Arch. des Sciences Nat. de Genève*, 1849, t. XII, pag. 285, conosciutissimo ai fisici ed ai chimici, ed in quel periodo

(1) *Fisica de' corpi ponderabili*, I, pag. 305.

in cui ferveva la lotta fra il sistema di Gerhardt e quello di Berzelius.

Poi si badi bene, l'Avogadro non appartenne a qualche grande Accademia estera; egli anche in ciò venne dimenticato, eppure avrebbe meritato più di tanti altri, specialmente in tempi in cui o erano stati *associati stranieri dell'Accademia delle Scienze di Parigi* il Cervi, il Poli, o erano corrispondenti della stessa Accademia, o di quella di Londra, o di Berlino, il padre Bianchi, il padre Garo, il padre Della Torre, Troja, Carburì, Configliacchi, ecc., dei quali nessuno sa dire oggi che cosa abbiano fatto se non si ricorre ad un estesissimo dizionario biografico ed i cui nomi oggi nella storia della scienza non hanno nessun valore. Ma l'Avogadro era molto modesto, come tutti coloro che hanno una cultura molto profonda; egli non si curò di pubblicare in lingua italiana la sua *Memoria del 1811* (1), nemmeno nei volumi della sua amata Accademia di Torino.

Egli non brigava onori, o ciò che si crede siano onori, e tanto meno pensava a corteggiare i colleghi od i potenti per entrare in qualche Accademia o avere cariche pubbliche. Ma mentre costoro sono ora affatto sconosciuti, il nome di Avogadro brilla nel frontespizio delle principali opere moderne sulla chimica teoretica, come ad esempio in quella del Nernst dal titolo: *Theoretische Chemie vom Standpunkte d. Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, più sopra ricordata, e la *Memoria* dell'Avogadro è messa fra le prime nella collezione dei classici pubblicata dall'Ostwald (2).

Anche tutte le migliori opere didattiche, come ad es. il *Lehrbuch der anorg. Chemie* di Richter-Klinger, il *Lehrbuch der Chemie* di Krafft, l'*Einführung in die allg. u. anorg. Chemie* di Alex. Smith, 1909, mettono il nome di Avogadro in prima linea e fra i pochissimi chimici ricordati.

Il tempo è un grande galantuomo!

9) Altra causa per cui questa ipotesi o legge sino verso il 1860 fu poco conosciuta col nome di Avogadro è stata la seguente: i chimici che più si sono occupati di questo argomento sino verso il 1860

(1) Quando io nel 1901 pubblicai la *traduzione* italiana della *Memoria del 1811* alcuni credettero che avessi riprodotto la *Memoria originale* in italiano dell'Avogadro; mentre, come si sa, egli la pubblicò solamente in francese e solamente nel *Journ. de Physique*.

(2) *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*, n. 8, Leipzig 1889.

sono stati chimici francesi e quindi essi, pur conoscendo la memoria di Avogadro (che qualche volta per incidenza nominano) pubblicata in Francia in uno dei giornali più diffusi di quel tempo, l'hanno sempre ricordata col nome del loro compatriota Ampère, già illustre per importanti ricerche fisiche e matematiche.

Alcuni fra i chimici francesi più autorevoli, quali Dumas e Wurtz, hanno avuto la tendenza di voler far credere che la chimica fosse una scienza essenzialmente francese. Il Wurtz, ad es., che pur tanto ha contribuito al progresso della chimica nel senso della ipotesi di Avogadro, nel suo bel discorso: *La théorie des atomes dans la conception générale du monde* (Paris 1875) non nomina Avogadro, ma sempre Ampère; fa risaltare i meriti di tutti i chimici francesi e quasi non parla degli stranieri.

Noi italiani invece, siamo così fatti: guai se dimentichiamo il nome di qualche straniero!

Dumas e Wurtz potevano ricordarsi che la Francia aveva avuto Lavoisier, Proust, Gay-Lussac, Dulong e Petit, Regnault, ecc. e quindi dovevano non dimenticare anche i nomi di illustri stranieri.

Ora i tempi sono fortunatamente cambiati ed i chimici francesi moderni e progressisti sono più liberali e più imparziali, e fanno conoscere la celebre ipotesi col nome di *ipotesi di Avogadro* o per lo meno *di Avogadro e Ampère*.

Lo stesso Wurtz, nel suo discorso o lettura-Faraday letta alla Royal Inst. nel 1878: *La constitution de la matière à l'état gazeux* apprezza altamente i meriti di Avogadro e fa vedere come questi distinguesse bene le molecole (*molecole integranti*) dagli atomi (*molecole elementari*); e insiste sulla necessità di prendere la legge di Avogadro come fondamento della determinazione dei pesi molecolari e la difende contro le apparenti eccezioni. La distinzione così ben fatta dall'Avogadro tra molecole e atomi non fu compresa dal Berzelius, il quale confondendo l'atomo di Dalton con la molecola di Avogadro, sostituì nell'enunciato di Avogadro la parola *molecola* con *atomo* e disse che in volumi eguali di gas si contiene egual numero di atomi. La proposizione di Berzelius discussa a lungo non fu accettata da molti chimici.

« La teoria di Avogadro, scrive Lothar Meyer, fu al pari della legge di Petit e Dulong assai male accolta in principio, quantunque se ne sia fatto uso meno di frequente. All'infuori di alcune obiezioni, non si mise mai in dubbio seriamente la sua esattezza. La cattiva fortuna la perseguitò, perchè essa fu in prin-

cipio interpretata in un modo che oggi pare a noi incredibile; le molecole di Avogadro furono semplicemente identificate agli atomi di Dalton, quantunque a nessun attento lettore della comunicazione di Avogadro possa sfuggire che questi nella sua teoria non potevano e non dovevano essere che una parte di quelle » (1).

Una delle idee che con più difficoltà entrarono nella mente del chimico, da Avogadro a Clausius, è quella della diversa costituzione atomica delle molecole. Tutti ammettevano che le molecole contenessero 2 atomi come H^2 , O^2 , Cl^2 , N^2 , Br^2 , S^2 , ecc., e quasi come eccezione ammisero che alcune molecole possano contenere 1 atomo solo (Hg, Cd, Zn), oppure 4 atomi (As, P), oppure 3 atomi (ozono). Costituzione atomica delle molecole, che era così chiara nella mente dell'Avogadro.

In Germania dopo la pubblicazione (nel 1856) del IV volume del famoso *Traité de Chimie organique* di Gerhardt si ebbe subito un lieto fiorire della legge di Avogadro con Kekulé, il vero continuatore dell'opera riformatrice di Gerhardt, e con tutti i seguaci della scuola di Kekulé, di Hofmann, ecc. ed in particolar modo si diffuse per opera di Lothar Meyer (loc. cit.) e di suo fratello O. E. Meyer col suo importante libro: *Die kinetische Theorie der Gase*. In Germania si diede gran peso alle idee di Avogadro, ed a quelle di Gerhardt, di Kekulé e di Hofmann, i tre maggiori allievi di Liebig, e la chimica vi prese sino dal 1850 quella immensa via di progresso che ancora oggi ammiriamo.

Già nella 6^a ediz. dell'*Handb. d. anorg. Chem.* del Gmelin-Kraut i cui primi fascicoli, scritti da Naumann, furono pubblicati verso il 1873, la legge di Avogadro è esposta ampiamente nel senso moderno, e specialmente in relazione colla teoria cinetica. Naumann, Thomsen, Pfaundler, Lh. Meyer, Horstmann, ecc., contribuirono efficacemente al perfezionamento ed alla diffusione delle idee cinetiche moderne in Germania, in Danimarca, ecc.

10) Infine, ultima ma non la minore secondo me, è una causa affatto morale dipendente dalla natura umana. Ed è la mancanza, o meglio la deficienza del senso, che io chiamerei il *senso della giustizia*, in molti scrittori. Gaudin stesso, che pure fu uno dei dimenticati e più ha dovuto lamentarsi dell'ingiustizia degli uomini, non cita mai nei suoi lavori Avogadro, ma sempre Ampère; eppure oggi è per me fuori di dubbio che egli, come qualche altro, conoscesse i lavori di Avogadro e li abbia utilizzati! Egli certamente sapeva delle Memorie di

(1) *Les théories modernes de la Chimie*, II, pag. 291.

Avogadro del 1811, 1814, 1821, ecc., sia perchè queste erano state pubblicate o riassunte in giornali francesi conosciutissimi, sia perchè la prima era stata ricordata dall'Ampère stesso. Ancora nel 1847 il Gaudin in una Memoria: *Recherches sur le groupement des atomes dans les molécules et sur les causes les plus intimes des formes cristallines*, Paris 1847, riproduce quasi integralmente le parole di Avogadro sulla divisibilità delle molecole, sulla costituzione dell'acido cloridrico, dell'acqua, dell'ammoniaca, ecc., eppure non lo nomina mai! (1).

Gerhardt, che ha sofferto tante ingiustizie, è stato alla sua volta ingiusto perchè pose a base della chimica (specialmente nel suo testamento scientifico che fu il suo grande *Traité* scritto dal 1853 al 1856) l'ipotesi di Avogadro dell'*unità di molecola*, senza mai nominarlo. È vero che egli era giunto alla stessa legge per via prettamente chimica, ma doveva ricordare chi vi era già giunto per altra strada e l'aveva ripetutamente fatta conoscere ai cultori della scienza.

Così si può dire di Laurent, che distinse bene la molecola dall'atomo: mai ricorda Avogadro. E così potrei dire di altri.

Grande merito di quest'uomo è di aver sempre sostenuto le sue prime idee, riconosciute poi giuste; egli, passo passo, seguendo lo sviluppo della scienza capiva che la sua teoria si poteva applicare e riceveva nuove prove di conferma.

Egli seguì la riforma di Laurent e di Gerhardt e s'accorse che in fondo era l'ipotesi sua che era presa a fondamento. E lo si scorge anche negli ultimi volumi manoscritti che si conservano con tanta cura e con tanto amore nella Biblioteca Civica di Torino.

Eppure quest'uomo muore nel 1856 e nessun chimico italiano o straniero scrive una parola di elogio, una parola sola, che ricordasse le sue importanti concezioni molecolari, le sue numerose ricerche! Sono stati due fisici, due suoi allievi, che nel 1857 ricordarono l'opera del maestro: *Botto* e *Chiò*; e già nel 1854, il Micé.

(1) In questi giorni ho riletto la Memoria di Gaudin, sovraricordata, del 1847, e provo sempre un senso di disgusto vedendo come egli riproduca a pag. 5-6 testualmente le parole di Avogadro riguardo la costituzione molecolare e la formazione dell'acido cloridrico, dell'acqua, dell'ammoniaca, della silice, ecc., senza mai ricordare Avogadro. E ciò nel 1847, quando Avogadro in più che *dodici* precedenti lavori pubblicati in giornali francesi diceva le stesse cose. Le medesime frasi di Avogadro sono riprodotte nel *Rapport* che Gay-Lussac e Becquerel fecero intorno al primo lavoro di Gaudin, letto nella seduta del 5 novembre 1832. Che dire?

Si capisce che se già le sue tre Memorie sulla teoria molecolare (1811, 1814, 1821), che sono senza dubbio le più importanti, rimasero per tanti anni quasi sconosciute, dovevano restar poco conosciuti altri suoi lavori.

Questi lavori hanno avuto una influenza diretta sul progresso della scienza e noi non possiamo dimenticarne i meriti e li faremo conoscere più completamente che sia possibile.

Ma, si è detto, e si dice tuttora da alcuni, queste cose sulla teoria molecolare non erano apprezzate perchè non erano sempre corredate da esperienze; erano prettamente teoriche. Non è vero. Potevano essere sconosciute a molti, non a tutti. Il fatto di voler dare solamente importanza allo sperimentalismø è tutto moderno; è conseguenza dell'eccessivo tecnicismo che isterilisce le menti.

Io non voglio, nè debbo accusare nessuno, ma dico che, giudicando le cose coi criterî attuali, e coi criterî relativi ai tempi d'allora, reca meraviglia assai che nessuno abbia conosciuta o afferrata l'importanza delle memorie posteriori di Avogadro, cioè di quelle pubblicate *dopo* il 1811 e 1814.

La meraviglia aumenta quando si pensi che egli non solo pubblicò i suoi lavori in lingua francese anche nelle Memorie della Accademia delle Scienze di Torino, ma le pubblicò in francese nei principali giornali scientifici del tempo. Le *Memorie dell'Accademia delle Scienze di Torino* e della *Società Italiana delle Scienze* si trovavano e si trovano in tutte le principali biblioteche d'Europa. Il nome di Avogadro non era ignoto; Berzelius lo ricorda spesso nei suoi *Jahresberichte* dopo il 1822; molte delle ricerche di Avogadro erano pubblicate nel *Journal de Physique* di Delamétherie, negli *Archiv. des Sciences naturelles* di Ginevra, nel *Bull. des sciences phys., chim. et mathémat.* di Férussac, negli *Ann. de Chim. et de Phys.*, ecc. Dunque?.....

Micé di Bordeaux è stato il primo a fare notare, già nel 1854, l'importanza dei lavori di Avogadro, specialmente quelli sui calorici specifici, in una Memoria: *Examen critique et comparatif des théories dualistique et unitaire de la chimie* (1).

Rispetto al calorico specifico del carbonio il Micé ne dà lode ad Avogadro ed a pag. 70 scrive:

« Dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 11 janvier 1841, M. Regnault donne pour la chaleur spécifique du charbon de bois lavé aux acides, puis cal-

(1) *Mém. de la Société des Sciences Phys. et Natur. de Bordeaux*, 1854, I, pag. 21-154.

ciné, 0,2415, et pour celle du noir animal traité de la même manière, 0,26085 (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. I, pag. 1201). La moyenne de ces deux résultats est 0,25117.

« Tout cela confirme, comme on le voit, la chaleur spécifique donnée par Avogadro ».

Il Micé riassume poi *le travail remarquable* pubblicato da Avogadro nel 1834 negli *A. Ch.*

Nello stesso lavoro (pag. 82) il Micé critica la memoria d'Ampère (lettera a Berthollet in *A. Ch.* [1], avril 1814, vol. XC, pag. 43), in cui ammette che la molecola dell'idrogeno sia fatta di 4 atomi, ecc.

Il Micé, inoltre, a pag. 75-76, riassume la memoria del Gaudin del 1833, ma a quanto pare non ne ha compresa tutta l'importanza.

In conclusione il Micé dà più importanza ai lavori di Avogadro sui calorigi specifici che non alla sua legge. Nel Micé si trova la stessa confusione di idee come nel libro di Persoz, la *Chimie moléculaire*, ecc. Il Micé sviluppa meglio la parte che riguarda la teoria dei tipi. Benchè Micé accenni chiaramente alla legge di Avogadro ed alla divisibilità delle molecole, le idee sono in lui piuttosto confuse.

Ebbe però il merito di tentare d'attirare l'attenzione dei chimici e dei fisici sui lavori di Avogadro.

Benemerito sotto questo riguardo è ancora più il nostro fisico *G. D. Botto*, il quale nel 1857 in modo molto chiaro espose le idee fondamentali di Avogadro (veggasi più sopra a pag. VIII).

In un brevissimo cenno biografico dell'Avogadro il prof. Felice Chiò nel 1857 (1) scriveva:

« Come è costante dono di tutti i grandi uomini, i primi trovati che segnalano l'esordire dell'Avogadro nell'aringo scientifico, formano forse i più luminosi suoi titoli all'ammirazione dei dotti. Nel principio di questo secolo menavano grande rumore le scoperte di Dalton e di Gay-Lussac, precursori, per non dire fondatori, della dottrina atomistica oggidì cotanto in onore. Ora l'Avogadro, fondandosi sul celebre principio del chimico francese relativo alla teoria de' volumi nelle combinazioni chimiche de' gaz, fin dal 1811 enunciava primo questa ipotesi fondamentale, che i fluidi aeriformi sotto egual pressione, temperatura e volume, contenessero egual numero di molecole integranti. Donde deriva questa legge semplicissima che per ogni gaz la densità è proporzionata alla massa del suo atomo, o, meglio, alla massa della sua molecola integrante... ».

(1) Loc. cit. a pag. v.

VII.

Confusione fra atomo e molecola.

Causa principale, come ho detto, per la quale la legge d'Avogadro non fu apprezzata ai suoi tempi, è stata la grande confusione che si fece tra atomo e molecola. Già Dalton usava *indifferentemente* i nomi di *atomo* e di *molecola*. Avogadro invece ne ha sempre fatto una netta distinzione.

Gay-Lussac usava indifferentemente il nome di atomo o di molecola e a pag. 231 della sua Memoria: *Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres* (*Mém. de la Soc. d'Arcueil*, vol. II) scriveva:

« D'après l'idée ingénieuse de M. Dalton, que les combinaisons se font d'atome à atome, les divers composés que deux corps peuvent former seroient produits par la réunion d'une molécule de l'un avec une molécule de l'autre, ou avec deux ou avec un plus grand nombre, mais toujours sans intermédiaires ».

Il non tener conto della divisibilità delle molecole indusse Berzelius ed altri a considerare il volume = all'atomo. Ma se si fa l'atomo = volume, essendo l'atomo indivisibile anche il volume sarà indivisibile e quindi si avrà:

- 1) 1 atomo dell'un gas con 1 atomo dell'altro
 1 » » » » 2 atomi »
 1 » » » » 3 » »

2) 1 atomo di idrogeno con 1 atomo di cloro = 1 atomo di acido cloridrico;

1 atomo di ossigeno con 2 atomi di idrogeno = 1 atomo di vapor d'acqua;

1 atomo di azoto con 3 atomi di idrogeno = 1 atomo di ammoniaca.

Secondo la teoria di Dalton i corpi si combinano in proporzioni ponderali definite che esprimono i pesi relativi dei loro atomi. I gas ed i vapori pure si combinano in proporzioni volumetriche definite e costanti. Se quindi ai gas si applica la teoria atomica di Dalton i *pesi dei volumi gassosi che si combinano rappresentano i pesi dei loro atomi*. Il peso di un volume di idrogeno ed il peso di un volume di cloro dovrebbero rappresentare il peso di un atomo di

idrogeno e il peso di un atomo di cloro. Ma i pesi di volumi eguali riferiti al peso di uno di essi preso come unità rappresenta ciò che si dice la loro densità. Deve dunque esistere, si diceva e si disse per lungo tempo, una relazione fra la densità dei gas ed i loro pesi atomici.

Questa relazione fu subito afferrata dal Berzelius, il quale appunto ammise, già nel 1813, che volumi eguali di gas contengono un egual numero di atomi. Il peso del volume ed il peso dell'atomo, ossia il volume e l'atomo erano considerati come identici.

Tutto questo generò molta confusione; colle densità si credette di determinare il peso atomico e perciò questi pesi atomici si trovano diversi da quelli determinati secondo altri criterî, quali l'analisi dei sali, l'isomorfismo, il calorico specifico.

Anche nella sua Memoria: *Sur la composition des acides phosphorique et phosphoreux, et sur leurs combinaisons avec les bases salifiables* (1) nel capitolo: *Sur la constitution des acides phosphorique et phosphoreux, d'après les vues de la théorie corpusculaire*, Berzelius tratta indifferentemente di atomo o di molecola, e scrive:

« Je crois que la plupart des chimistes qui ne s'attachent pas aveuglément aux spéculations purement dynamiques de certaines écoles de notre temps, lesquelles considèrent la matière comme le résultat de deux forces opposées, je crois, dis-je, que les chimistes qui ne sont pas adonnés à ces idées trouveront que les phénomènes des proportions chimiques se laisseront mieux comprendre, en admettant que les éléments se combinent, un atome ou molécule avec un ou plusieurs autres atomes ou molécules; en un mot, je suis persuadé qu'une théorie corpusculaire raisonnée qui ne néglige point les forces dont les combinaisons des molécules dépendent, sera dorénavant la base de la théorie de la chimie et de la physique; que cette théorie corpusculaire soit, au reste, une exposition vraie de la nature des choses, ou seulement un mode de représentation qui nous fait comprendre et connaître ce qui sans cela serait resté inexplicable et inconnu ».

Accenna quindi alla teoria corpuscolare di Dalton, alle ricerche di Thomson.

Più avanti a pag. 332 della stessa Memoria scrive:

« S'il est juste de considérer les corps comme composés de molécules simples et (dans l'hypothèse) indivisibles, etc. »

In tutta questa memoria usa la parola atomo come sinonimo di molecola.

(1) *A. Ch.* [3], 1816, t. II, pag. 329.

Da questo momento si cominciò ad enunciare la legge nella forma erronea seguente: *Volumi eguali di gas, nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura, contengono un egual numero di atomi.*

La proposizione così formulata dal Berzelius fu discussa a lungo e non accettata da tutti i chimici.

Ecco a questo proposito quanto scriveva il Dumas nel 1828 nel suo *Traité de Chimie*, 1828, t. I, pag. 35:

« En examinant la manière dont les gaz sont influencés par la température et la pression, et en observant que ces corps, quelle que soit leur nature, se comportent toujours de la même manière, on est arrivé à conclure qu'ils renferment, à volume égal, le même nombre d'atomes dans les mêmes circonstances. On admet, en effet, et il est difficile d'en douter, que dans un gaz donné toutes les molécules sont placées à égale distance les unes des autres. Si maintenant on concevait cette distance différente dans les molécules d'un autre gaz, il serait difficile d'expliquer pourquoi l'influence d'une force extérieure produit des résultats identiques dans les deux cas. On convient donc, en général, de ce principe: *que les gaz, dans des circonstances semblables, sont composés de molécules ou d'atomes placés à la même distance, ce qui revient à dire qu'ils en renferment le même nombre sous un même volume.*

« Cela posé, le poids relatif de ces atomes pourra facilement se déduire du poids de 2 vol. semblables de gaz différens. Comme la densité des gaz exprime leur poids relatif dans des circonstances identiques, on peut en conclure que dans les corps gazeux les poids d'atomes sont proportionnels aux densités ».

La confusione fra atomo e molecola è ancora maggiore alcune pagine più innanzi della stessa opera; a pag. 38 ammette la divisione degli atomi di idrogeno e di cloro per produrre l'acido cloridrico:

« Il faut nécessairement admettre que les atomes des corps gazeux sont susceptibles de se diviser en entrant dans les combinaisons ».

E a pag. 40 scrive:

« Nous appellerons donc *atomes* les groupes de molécules chimiques qui existent isolés dans les gaz.

« Les atomes des gaz simples contiendront donc toujours un certain nombre de molécules qui nous est inconnu.

« Les atomes des gaz composés seront formés ou bien d'atomes entiers ou bien d'atomes entiers réunis à des fractions simples d'autres atomes, ou bien même de fractions d'atomes combinées ».

E quindi egli diceva: 1 atomo di gas cloridrico contiene un mezzo atomo di idrogeno e un mezzo atomo di cloro; un atomo d'acqua contiene un atomo intiero di idrogeno e la metà d'un atomo di

ossigeno; un atomo di ammoniaca contiene un atomo e mezzo di idrogeno e un mezzo atomo di azoto.

Come si vede, in fondo il ragionamento, ammettendo atomo = molecola, era quello di Avogadro, ma la confusione fra atomo e molecola fu assai dannosa. A pag. 39 dice:

« il faut nécessairement admettre que les atomes des corps gazeux sont susceptibles de se diviser en entrant dans les combinaisons ».

E più innanzi dopo aver esposte le ricerche di Petit e Dulong scrive:

« Mais cette loi se rapporte-t-elle aux atomes physiques ou aux molécules chimiques? C'est ce qu'il est facile de décider ».

« En effet, si les chaleurs spécifiques doivent être semblables pour les molécules chimiques, on trouvera peut-être qu'elles sont les mêmes dans les gaz simples; mais bien certainement on trouvera aussi qu'elles diffèrent dans les gaz composés ».

Per vedere quale e quanta confusione si faceva tra atomo, molecola, particella, ecc. basta leggere le *Notions préliminaires* del *Traité de Chimie* di Thenard, 1829, t. I, pag. 2, e la traduzione italiana della 3^a edizione del 1834-35, t. I, pag. 3.

Dumas incomincia la sua Memoria: *Dissertation sur la densité de la vapeur de quelques corps simples* (1), nel 1832, colle parole:

« Depuis que les chimistes ont remarqué les rapports simples dans lesquels s'effectuent les combinaisons, la pensée que celles-ci se font entre des molécules que l'on désigne sous le nom d'atomes a chaque jour acquis une nouvelle force et un plus grand nombre de prosélytes ».

e più avanti, a pag. 171:

« Je veux parler de la belle loi observée par M. Gay-Lussac dans les combinaisons des gaz. Ces combinaisons, comme on sait, se font entre des volumes fort simples. D'un autre côté, M. Ampère ayant établi par des considérations mathématiques que dans les gaz il existe le même nombre d'atomes, quand on les prend sous le même volume et la même pression, il devenait facile de déterminer le poids atomique de chaque corps gazeux. Ce poids devait être proportionnel à la densité du gaz ».

Poi discorre della legge di Petit e Dulong.

Allora Dumas e tutti gli altri credevano che tanto la densità gasosa, quanto il cal. spec. e l'isomorfismo conducessero alla conoscenza *dei pesi atomici*.

Dumas nelle sue *Leçons de philosophie chimique*, fatte nel 1836 e pubblicate nel 1837, non nomina mai Avogadro; lo ricorda però nella

(1) *A. Ch.* [2], 1832, t. I, pag. 170.

sua Memoria del 1826: *Sur quelques points de la Théorie atomistique* (1), ma solamente alla fine e dopo aver più volte ricordato Ampère.

Anche in questa memoria, per quanto importante, confonde l'atomo colla molecola e crede che determinando la densità si venga a conoscere il peso atomico, ammettendo che le densità siano proporzionali ai pesi atomici.

Berzelius (2) trattava come assurda l'ipotesi di Ampère difesa allora da Dumas, perchè essa supponeva una divisione dell'atomo indivisibile.

Dumas si dimostrò in seguito contrario tanto all'ipotesi di Avogadro quanto a quella dei volumi di Berzelius; nel 1836 nelle sue *Leçons de philos. chim.*, pag. 262, dopo aver ricordata la legge dei volumi di Gay-Lussac, continua:

« Mais si Dalton, fort de ses hypothèses, niait cette belle loi de la nature, il s'est trouvé d'un autre côté bien des chimistes qui, en l'admettant, s'en sont fait une base pour se précipiter dans d'autres hypothèses. Double écueil que la sagesse de l'inventeur avait su également éviter.

« En effet, la plupart des chimistes qui se sont essayés aux spéculations de la théorie atomique, de même que quelques physiciens qui ont examiné ce sujet, ont cru pouvoir admettre, sans risque trop grave, que, dans les gaz, les atomes sont placés à d'égaux distances, et qu'à volume égal, il y en a par conséquent le même nombre dans deux gaz différents ».

Evidentemente qui Dumas alludeva ad Avogadro, Ampère e Berzelius.

Era radicata l'idea che le densità dei gas fossero proporzionali ai pesi atomici e che quindi tanto il metodo delle densità gaseose come la legge di Petit e Dulong conducessero ai pesi atomici. Di pesi molecolari non si parlava. Ed il Dumas (loc. cit., pag. 172) scriveva:

« C'est en combinant les lois observées par MM. Dulong et Petit d'une part, et par M. Gay-Lussac de l'autre, que les chimistes se dirigent aujourd'hui. Pour tous les corps gazeux ils emploient la loi de Gay-Lussac; pour les solides, celle de Dulong et Petit; et quand l'une et l'autre leur manquent, ils ont recours à l'isomorphisme ».

Ma nel 1836, nelle sue *Leçons de phil. chim.*, pag. 266-268, nega che i gas a volume eguale contengano il medesimo numero di atomi come era ammesso da Berzelius e scrive:

« Ainsi, il faut le déclarer nettement; les gaz, même quand ils sont simples, ne renferment pas, à volume égal, le même nombre d'atomes, du moins le même nombre d'atomes chimiques ».

(1) *A. Ch.* [2], 1826, t. XXXIII, pag. 337.

(2) *Jahresb.*, 1826, pag. 80.

A pag. 270 scrive:

« Résumons les faits. Les gaz sont tous également compressibles; ils sont de même également dilatables. Ils se combinent en rapport constant et simple en volumes: la contraction qu'ils éprouvent en se combinant est nulle ou de nature à l'exprimer par un rapport simple. Voilà des propositions qu'on peut énoncer en toute confiance, parce qu'elles ne sont que l'expression des résultats de l'expérience.

« Si on veut aller plus loin, on peut ajouter que les gaz paraissent formés de groupes moléculaires plus ou moins condensés, que ces groupes contiendraient tantôt un même nombre de ces autres groupes qui constituent les atomes chimiques, tantôt un nombre double ou triple. Car on doit supposer non seulement que les atomes physiques des gaz sont de réunions de masses petites, distinctes les unes des autres, mais qu'il en est encore de même des atomes chimiques ».

Trova non generale anche la legge di Petit e Dulong e conclude:

« Ainsi les densités à l'état gazeux et les chaleurs spécifiques sont loin de nous suffire pour fixer le poids des atomes chimiques et ne sauraient d'ailleurs l'appliquer à tous les corps ».

Il Dumas, partigiano degli equivalenti, arriva al punto di voler sino cancellato il nome di atomo e a pag. 286 delle sue *Leçons de philos. chim.* scrive:

« Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres.

« L'expérience à la main, vous trouvez les équivalens de Wenzel, les équivalens de Mitscherlich, mais vous cherchez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver en accordant à ce mot consacré malheureusement dans la langue des chimistes une confiance qu'il ne mérite pas.

« Ma conviction c'est que les équivalens des chimistes, ceux de Wenzel, de Mitscherlich, ce que nous appelons *atomes*, ne sont autre chose que des groupes moléculaires. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot *atome* de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience; et jamais en chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience ».

Altro che legge di Avogadro!

Coll'autorità che allora aveva il Dumas, specialmente in Francia, si capisce che i lavori di Avogadro dovessero essere tenuti in poca considerazione.

Laurent stesso, che con Gerhardt ha contribuito a far distinguere l'atomo dalla molecola, cade talora in aperta contraddizione, confondendo l'atomo colla molecola e a pag. 85 del suo *Méthode de Chimie* scrive:

« Si l'on adopte le premier tableau, on pourra généraliser l'idée d'Ampère, d'après laquelle tous les gaz simples renfermeraient le même nombre d'atomes sous le

même volume. On pourra dire alors que tous les corps simples et composés renferment le même nombre de molécules sous le même volume ».

Bisogna inoltre considerare che la legge di Avogadro fu esposta inesattamente anche in altro modo.

Il Wurtz, ad es., nel suo discorso-Faraday: « *La constitution de la matière à l'état gazeux* » letto nel 1878 alla Royal Institution, dice:

« Prima Gerhardt semplificò la proposizione di Avogadro. Quest'ultimo aveva ammesso che una molecola di cloro o di idrogeno contiene *quattro* atomi; Gerhardt ammette che invece ne contiene *due* ».

Ciò non è vero; chi legge la memoria di Avogadro si accorgerà ch'egli non ha mai detto ciò.

Fu invece Ampère che ammise essere le *particelle* (le nostre *molecole*) dell'ossigeno, dell'azoto e dell'idrogeno composte di quattro *molecole* (i nostri *atomi*). Si vegga a questo proposito la lettera di Ampère, loc. cit., e che io ho in parte riprodotto nel mio opuscolo: *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, Torino 1901. È questo un altro esempio dell'utilità di far conoscere le memorie originali, per evitare le inesatte interpretazioni.

Lo stesso Wurtz però, nel medesimo discorso, apprezza altamente i meriti di Avogadro e fa vedere come questi distinguesse bene le molecole (*molecole integranti*) dagli atomi (*molecole elementari*).

Bisogna riflettere inoltre che Ampère applica questa ipotesi alla teoria delle forme delle molecole integranti dei cristalli; secondo Ampère la molecola integrante delle sostanze semplici sarebbe in generale formata da quattro molecole semplici poste ai quattro angoli di un tetraedro.

Hœfer, nella breve *Histoire de la Physique et de la Chimie*, 1872, pag. 544, si dimostra imparziale. Parlando di Avogadro dice:

« Cette belle hypothèse, passée inaperçue, fut reproduite en 1814 par Ampère, avec la différence qu'il nommait *molécules* les atomes, et *particules* ce qui Avogadro avait appelé molécules intégrantes: c'était introduire dans le langage scientifique une confusion fâcheuse. Partant de la conception d'Avogadro, renouvelée par Ampère, on disait donc alors que *volumes égaux de gaz renferment un égal nombre d'atomes, dans les mêmes conditions de température et de pression* ».

Così si vede che l'onesto Hœfer, non chimico di valore, ma storico coscienzioso, apprezzava nel 1870 al suo giusto merito la legge di Avogadro.

VIII.

Gerhardt e Laurent. — Adozione della legge d' Avogadro.

Gerhardt nel 1842 proponendo di ridurre le formole di tutti i corpi a 2 volumi di vapore, essendo $H^2O = 2$ vol., generalizzò in fondo la legge di Avogadro; ma in seguito avendo visto che vi sono corpi il cui peso molecolare corrisponde a 4 volumi e non trovandone una causa plausibile credette che la legge di Avogadro non fosse affatto generale. Ma anch'egli *allora* non aveva una idea chiara di questa legge quando affermava che *volumi, atomi ed equivalenti* sono eguali e che *le densità dei gas semplici sono proporzionali ai loro equivalenti*.

Gerhardt è arrivato all'applicazione della legge di Avogadro per altra strada; direi per la via esclusivamente chimica, ed anzi per una di quelle vie dirtte e brevi che sono la caratteristica del genio. Egli è arrivato a stabilire la molecola, specialmente in chimica organica, per mezzo di reazioni chimiche, mentre Avogadro vi era arrivato per considerazioni chimico-fisiche.

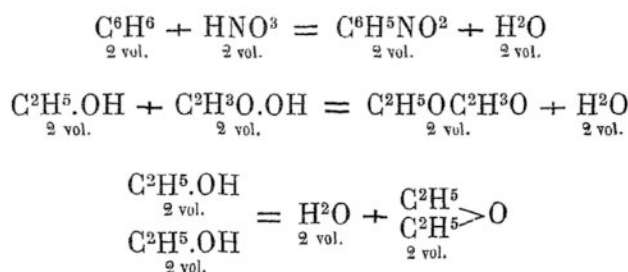
Laurent, nella classica Memoria del 1846: *Recherches sur les combinaisons azotées* (1), dimostra che gli equivalenti nel senso di Gerhardt sono le quantità che entrano in reazione e rappresentano quindi pesi molecolari. Ed a pag. 296 fa vedere che: l'*atomo* di Gerhardt rappresenta la più piccola quantità di un corpo semplice che possa esistere in una combinazione; la *molecola* invece rappresenta la più piccola quantità di un corpo semplice che bisogna impiegare per operare una combinazione, quantità che è divisibile in due nell'atto stesso della combinazione. Così, ad esempio, il cloro può entrare in una combinazione « *mais pour faire celle-ci, il faut employer Cl²* ».

Come si vede, è in fondo ciò che molto prima aveva detto Avogadro (2).

(1) *A. Ch.* [3], 1846, t. XVIII, pag. 266.

(2) Laurent prende come termine di confronto la molecola dell'idrogeno e sceglie le formole dei corpi in modo che rappresentino 2 volumi, come aveva proposto Gerhardt. Egli però in questa Memoria è costretto a far notare alcune eccezioni alla eguaglianza dei volumi pei rispettivi pesi molecolari. Ricorda come dalle ricerche di Bineau le formole NH^4Cl , H^2SO^4 corrispondano a 4 volumi; ciò nonostante, queste formole sono considerate da Laurent come rappresentanti i pesi molecolari.

Gerhardt nella sua celebre Memoria: *Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés* (1) dimostrò che tutte le reazioni chimiche meglio conosciute hanno luogo con grande semplicità e che si effettuano fra quantità che occupano, allo stato gassoso, volumi eguali. Ossia può dirsi che le quantità di sostanze che entrano in una reazione chimica occupano allo stato di vapore dei volumi eguali. Essendo la molecola dell'acqua costituita da 2 volumi di idrogeno e 1 vol. di ossigeno, egli riferì i volumi gassosi di tutte le sostanze a 2 volumi, pigliando come unità la molecola dell'idrogeno fatta = 2. Ed invero siano ad esempio i casi seguenti:



Laurent dunque chiari bene cosa si deve intendere per atomo, molecola ed equivalente.

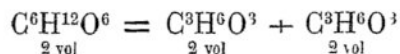
La molecola è la più piccola quantità di una sostanza necessaria per formare un composto, e che, in forma di vapore, occupa sempre (o almeno con poche eccezioni) un volume doppio di quello occupato da un atomo d'idrogeno; l'atomo è la più piccola quantità di un elemento che si riscontra in un composto, e gli equivalenti rappresentano quantità di sostanze analoghe aventi lo stesso valore nelle reazioni (loc. cit., pag. 296, e *C. R. des trav.*, 1849, pag. 257).

« Le idee di Laurent sulle molecole degli elementi sono pure molto importanti, fu una conseguenza dell'ipotesi di Avogadro, a cui Laurent si associò completamente (sebbene egli sembri ignorare che essa fu enunciata per primo da Avogadro), il considerare le molecole delle sostanze elementari come composte di almeno due atomi » (LADENBURG, *Entwicklungsgeschichte*, lez. X).

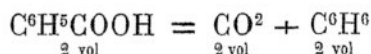
Laurent inoltre spiega gli effetti dello *stato nascente* ammettendo che al momento della separazione degli elementi dai loro composti, i singoli atomi siano isolati e perciò si combinino cogli altri molto più facilmente che non in quei casi in cui si tratta di molecole o di gruppi atomici che debbono essere decomposti prima che avvenga la reazione. Il che fu poi ammesso anche da Brodie.

(1) *A. Ch.* [3], 1843, t. VII, pag. 129, e VIII, pag. 238. Questa Memoria più completa e in termini più vivaci fu pubblicata dal Gerhardt nel 1842-43 nella *Revue Scient. et Ind.* du Dr. QUESNEVILLE, vol. X, XII, XIII e XIV.

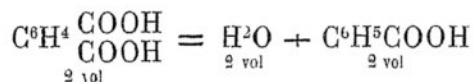
E se la reazione è tale che un corpo composto si scinde in due o più altri composti, ognuno di questi ha una molecola che occupa 2 volumi:



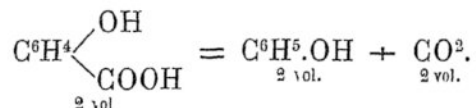
Se nelle reazioni si produce dell'anidride carbonica o dell'acqua o dell'ammoniaca la quantità di queste corrisponde a 2 vol. o ad un multiplo:



L'acido ftalico, ad esempio, può decomorsi in CO² ed acido benzoico:



Diamo un esempio numerico, coll'acido salicilico, il quale per l'azione del calore si scinde in fenolo e anidride carbonica:



Sia la formola $\frac{M}{d} = 2$; cioè il peso molecolare diviso per la densità, riferita all'idrogeno, deve essere = 2. La densità di vapore del fenolo è 47 e quella dell'anidride carbonica è 22: si sa che 138 gr. di acido salicilico danno 94 gr. C⁶H⁶O, cioè $\frac{94}{47} = 2$ e 44 gr. di CO², cioè $\frac{44}{22} = 2$.

Gerhardt generalizzò in tutta la sua estensione la ipotesi di Avogadro e ne trasse tutte le conseguenze. Egli ammise che tutti i corpi semplici e composti allo stato gassoso dovevano occupare 2 vol., la molecola dell'idrogeno presa come unità di confronto e fatta = 2. Dopo Gerhardt, il Clausius (1857-1860) ammise l'ipotesi dell'egualianza del numero delle molecole in volumi eguali di gas come conseguenza della teoria cinetica dei gas, e da quell'epoca l'ipotesi di Avogadro divenne la base di tutte le idee chimiche, fisiche e meccaniche contemporanee (1).

(1) MENDELÉJEFF, *Principes de Chimie*, vol. I.

Negli ultimi anni della sua vita il Gerhardt aveva completamente adottata la legge di Avogadro nella forma che i pesi molecolari di tutte le sostanze dovevano corrispondere ad un medesimo volume gassoso, cioè a 2 od a 4 volumi di vapore secondo che si adottano i pesi atomici $C = 12$, ecc., oppure $C = 6$. Se il volume della molecola dell'idrogeno che pesa 2 occupa 2 volumi, tutti i pesi molecolari delle altre sostanze debbono occupare lo stesso volume, cioè 2 volumi, e quindi le molecole dei differenti corpi prendendo la forma gassosa occupano tutti lo stesso volume, e perciò: i pesi delle molecole di due gas o vapori differenti sono proporzionali ai pesi di volumi eguali di questi gas, cioè alle densità (Avogadro). Egli in tutte le sue Memorie adottò 2 volumi di vapore.

E qui ha ragione il Naquet (1), il genio non si lascia arrestare da ostacoli, da eccezioni ad una regola generale. Gerhardt, è vero, notò che vi erano delle sostanze che non corrispondevano a 2 volumi, ma bensì a 4 volumi, quali sono l'acido solforico, il cloruro di ammonio, il percloruro di fosforo, ecc., eppure scriveva questi corpi con formole normali H^2SO^4 , PCl^5 , NH^4Cl , ecc., basandosi sulle analogie e sui pesi atomici degli elementi. Venne il momento in cui queste eccezioni furono teoricamente spiegate da Cannizzaro, da Kopp e da Kekulé (come già prima di tutti da Bineau e da Gerhardt) (2), ammettendo una dissociazione della molecola, e poi sperimentalmente da Pebal, Marignac, Wanklyn, Wurtz, ecc., e la legge di Avogadro, fu ammessa in tutta la sua generalità.

Ora non esistono più tutte le apparenti eccezioni che hanno dato luogo dal 1860 al 1880 a lunga discussione, perchè è stato dimostrato da Baker e da altri che quando il cloruro di ammonio, il calomelano, ecc., sono *perfettamente secchi* hanno una densità di vapore affatto normale.

Ebbe, è vero, il Gerhardt dei momenti (1851) di titubanza, ma nel suo testamento scientifico che è il grande *Traité de Chim. Org.* (1853-56) la legge di Avogadro è ammessa senza eccezioni.

Anzi nel vol. I, pag. 581, del suo *Traité* e già nel suo *Précis de Chim. Org.*, 1844, I, pag. 240, egli osservò che l'ossido di metile perclorurato C^2Cl^6O ha una densità di vapore che corrisponde a 4 volumi

(1) *Le dernier ouvrage sur Ch. Gerhardt*, Paris 1900.

(2) V. I. GUARESCHI, *Le densità anomale dei vapori* (Mem. R. Accad. Scienze di Bologna, 1877 [3], t. VIII).

e non a 2 volumi e spiegò questa anomalia ammettendo che questo corpo allo stato di vapore sia decomposto in una miscela a volumi eguali di CCl^4 e COCl^2 , la cui densità sarebbe appunto la metà di quella calcolata per $\text{C}^2\text{Cl}^6\text{O}$ (1).

È strano come questa osservazione importantissima di Gerhardt sia sfuggita ai chimici del suo tempo; essa non solo trovasi nei luoghi delle opere di Gerhardt da me sopra accennate, ma egli stesso ne scrisse una Nota a parte che inserì nel fascicolo di marzo e aprile 1851, pag. 112, dei suoi *Comptes Rendus des trav. chim.* col titolo: *Sur la densité de vapeur de l'éther méthylique perchloré.*

L'osservazione di Gerhardt è ricordata anche nel *Traité de Chimie* del Regnault (traduz. italiana di Fr. Selmi, 1852, vol. IV, pag. 262). Le vecchie osservazioni di Bineau e di Gerhardt sono ricordate da H. Kopp nei *Jahresb. f. Chem.*, 1857, pag. 61, in una nota.

Anche il Cannizzaro, il quale conosceva benissimo i *Comptes Rendus des trav. chim.* e che ha citato varie volte la Memoria di Gerhardt *Sur la basicité des acides* che trovasi a pag. 129 dello stesso fascicolo, non ha posto attenzione alla nota che trovasi a pag. 112.

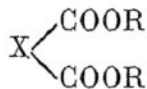
Gerhardt esplicitamente scriveva: « *L'éther méthylique perchloré doit se décomposer par la chaleur en volumes égaux de gaz chloroæycarbonique, l'omologue de l'aldéhyde perchloré, et de chlorure de carbone CCl^4 , l'omologue du chlorure C^2Cl^6* »; e la frase è scritta in corsivo.

Più tardi però il Cannizzaro stesso diede il dovuto merito dell'osservazione al Gerhardt, e dichiarò che egli venne a cognizione della nota sull'etere metilico clorurato solamente dopo aver pubblicato la sua Nota sulle densità di vapore nel 1858 (2).

Gerhardt insiste sempre nel confrontare i corpi *allo stato di vapore e sotto lo stesso volume*; così ad esempio egli stabilisce che gli eteri neutri degli acidi monobasici contengono un solo radicale alcolico (3):



mentre quelli degli acidi bibasici contengono due radicali alcolici:



(1) I. GUARESCHI, loc. cit., pag. 199 (estr. pag. 9).

(2) *Gaz. Chim.*, 1871, pag. 680. Così pure riconobbe la priorità di Bineau.

(3) *Traité de Chim. Org.*, IV, pag. 658.

e quelli degli acidi tribasici *tre*. Così pure, che i cloruri degli acidi monobasici, allo stato di vapore e nello stesso volume, contengono Cl, oppure Cl² per i bibasici e Cl³ per i tribasici. Non è questo un modo di generalizzare la legge di Avogadro? Tutta la parte teorica del suo *Traité*, vol. IV, è basata su questo modo di considerare i corpi.

Questo per la chimica organica; ma per la chimica inorganica si ammetteva che il mercurio, il fosforo, l'arsenico, ecc., facessero eccezione perchè in alcuni casi la densità era doppia, in altri casi era la metà della densità teorica. Si applicava all'atomo ciò che doveva applicarsi alla molecola.

Mentre Berzelius non ammetteva la divisibilità delle molecole, il Gerhardt andò all'estremo opposto ed ammise che *tutte* le molecole siano divisibili in due atomi: cioè ammise la costituzione biatomica (ad es. HH) di tutte le molecole. E questo fu un errore.

Il Mendeléjeff scrive (1):

« C'est Gerhardt qui a démontré, à la suite de longues recherches, que les réactions s'accomplissent avec la plus grande simplicité et avant tout que les réactions ne s'effectuent qu'entre des quantités qui occupent des volumes égaux. C'est à lui que revient l'honneur d'avoir donné à l'hypothèse sa forme exacte et d'en avoir déduit toutes les conséquences possibles ».

Concludendo, benchè Gerhardt abbia molto contribuito a far tornare in onore questa ipotesi o legge, e sia giunto ad essa per altra via, pure non è giusto chiamarla *legge di Avogadro-Gerhardt*, come voleva Mendeléjeff, benchè sia entrata indirettamente nella scienza per mezzo di Gerhardt e sotto questo aspetto abbia avuto un'enorme importanza.

Il Cannizzaro, che ebbe parte importante nel Congresso di Karlsruhe (2), fu colui che, dopo la morte di Gerhardt, più contribuì a far adottare l'ipotesi di Avogadro (che chiama anche ipotesi di Avogadro, Ampère, Dumas) in tutta la sua generalità. Nel suo opuscolo: *Sunto di un corso di filosofia chimica* (1858) mise in chiara luce quest'ipotesi, distinse, come Avogadro, la molecola dall'atomo, e fece vedere che l'ipotesi di Avogadro conduce alla determinazione dei pesi molecolari e che se ne deducono poi i pesi atomici quando si conoscono i pesi

(1) *Principes de Chimie*, I, p. 522.

(2) Le migliori notizie intorno al Congresso di Karlsruhe si trovano nel prezioso opuscolo: *Vier Jahrzehnte Chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie. Eine Gedrängte Darstellung* von KARL ENGLER. Karlsruhe 1892. Qui non è il caso di far la storia di questo Congresso.

molecolari di molti composti di un dato elemento e la loro composizione centesimale.

Nel periodo più importante della lotta fra i chimici per l'adozione dell'ipotesi di Avogadro (1858-1860), il Clausius, indipendentemente dai chimici, senza forse conoscere nemmeno questa lotta, e per considerazioni puramente fisiche derivanti dalla teoria meccanica del calore, riconobbe che era indispensabile adottarla (L. Meyer).

L. Meyer fu colui che, dopo il 1860, apprezzò meglio l'opera dell'Avogadro, negli anni in cui questi era ancora quasi dimenticato.

E. v. Meyer nella sua importante *Geschichte der Chemie* (1895 e 1905) fa rilevare i grandi meriti dell'Avogadro; e discorre ampiamente della teoria molecolare.

Odling, che pure prese parte al Congresso di Karlsruhe e nel quale pronunciò un notevole discorso, nel suo, sotto tanti riguardi eccellente, *A Manual of Chemistry descriptive and theoretical*, London 1861, non nomina mai Avogadro; adotta la tabella dei pesi atomici moderni ma non distingue molto chiaramente il peso molecolare dal peso atomico, che indifferentemente chiama *numeri proporzionali*. Così pure nell'edizione tedesca del 1864 e in quella francese del 1868.

H. Debus ha pubblicato nel 1894 un opuscolo (1) nel quale tenta di diminuire di molto la gloria di Lavoisier e specialmente di Avogadro. Vuole far credere che Dalton già nel 1801 ammettesse che volumi eguali di gas contengono egual numero di particelle ed insiste perchè l'ipotesi di Avogadro sia denominata *ipotesi di Dalton-Avogadro*, perchè quest'ultimo l'avrebbe riprodotta da Dalton. Niente meno!

A pag. 48 del suo opuscolo Debus scrive:

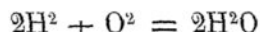
« La legge dei volumi uguali di gas fu presentata pel primo da Dalton, ma poi, verosimilmente nell'anno 1807, abbandonata come insostenibile. Quattro anni dopo, nel 1811, fu proposta nuovamente da Avogadro, senza trovare però appoggio fra i chimici. Ai nostri tempi essa è divenuta universalmente nota sotto la denominazione di *legge di Avogadro* ».

Il Debus rimprovera a Lothar Meyer, ad Ostwald e ad altri chimici di essere caduti in errore attribuendo ad Avogadro l'ipotesi che dovrebbe dirsi di Dalton.

(1) *Ueber einige Fundamental-Sätze d. Chemie insbesondere das Dalton-Avogadro'sche Gesetz. Eine historische Untersuchung zur Ergänzung der Lehr- und Handbücher*, von D. HEINRICH DEBUS (Früher prof. d. Chemie an d. Königl. Marine-Akad. in Greenwich, ecc., Cassel 1894). Opuscolo di 100 pagine.

Nulla ha pubblicato Dalton in cui si possa riconoscere l'ipotesi che ora porta il nome di Avogadro.

Il Debus afferma che le molecole costituenti dell'Avogadro non indicano atomo. Ma quando l'Avogadro scrive che l'acqua si forma per l'azione di due molecole d'idrogeno con una di ossigeno e che quest'ultima si divide in due parti, scrive molto esattamente, come scriviamo noi oggi:



e la mezza molecola in questo caso è appunto l'atomo.

Il Debus vuol far credere che Avogadro ritenesse le sue molecole eguali all'atomo di Dalton. Ciò non è vero; in molti casi l'Avogadro scrivendo molecola intende la molecola elementare, cioè l'atomo; difatti 7,5 è la mezza molecola dell'ossigeno. Le molecole integranti sono le attuali nostre molecole.

Debus poi, in una Memoria pubblicata nel 1896: *Sulle leggi fondamentali della Chimica* (1), contesta alcuni punti del libro: *A new View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*, di Roscoe e Harden, London 1896. Secondo Debus:

1° Dalton guidato da considerazioni meccaniche sull'equilibrio delle miscele dei gas sarebbe stato condotto nel 1801 a formulare l'ipotesi che volumi eguali di gas contengano uno stesso numero di molecole, cioè $\frac{M}{d} = c$;

2° Essere assai probabile che fosse questa ipotesi $\frac{M}{d} = c$, e delle osservazioni sull'ossigeno, che condussero Dalton alla scoperta della sua teoria atomica;

3° Delle considerazioni atomiche spinsero poi (1805) Dalton ad abbandonare l'ipotesi $\frac{M}{d} = c$;

4° Avogadro ha probabilmente (sempre secondo il sig. Debus) attinto da Dalton la legge che attualmente porta il suo nome e che, sempre secondo il signor Debus, dovrebbe chiamarsi *legge Dalton-Avogadro*.

(1) *Zeits. f. physik. Chem.*, 1896, XX, pag. 359.

È vero che in seguito alle sue proprie ricerche sui gas nacque nella mente di Dalton l'idea della loro simile costituzione; ma appunto perchè confondeva le molecole fisiche coi suoi atomi indivisibili dei corpi semplici, respinse subito quest'idea e anzi la combattè. Come si può dunque dire che la legge di Avogadro e la divisione delle molecole provengono da Dalton?

Fu il Berzelius che riprese quest'idea ed ammise che *volumi eguali di gas contengono un egual numero di atomi*. Forma questa inesatta, che generò in seguito molta confusione e che contribuì a ritardare l'applicazione della vera ipotesi di Avogadro.

L'unico cenno che fa Dalton intorno all'egual numero di atomi in eguali volumi di gas è il seguente nel suo *A new System of Chemical Philosophy*, parte I (1808), pag. 187-189 e riprodotto nell'*Alembic Club Reprints*, n. 4, pag. 6:

« Seguirò ora a far note le mie idee presenti a proposito dei gas misti, idee che sono alquanto diverse ora da quanto erano quando la teoria fu annunciata, a causa della nuova luce venuta dalle esperienze successive.

« Proseguendo le mie ricerche sulla natura dei fluidi elastici, mi avvidi subito che era necessario, ove ciò fosse possibile, di accertarsi se gli atomi o ultime particelle dei diversi gas hanno la stessa grandezza o volume in circostanze simili di temperatura e di pressione. Per grossezza o volume di un'ultima particella, io intendo qui lo spazio che essa occupa nello stato di un fluido elastico puro: in questo senso il volume della particella sta a significare il volume del supposto nucleo impenetrabile insieme al volume della circostante atmosfera repulsiva di calore. Nel tempo in cui io creai la teoria dei gas misti, avevo un'idea confusa, come hanno molti; supponevo allora che le particelle dei fluidi elastici fossero tutte della stessa grossezza; che un dato volume di gas ossigeno contenesse precisamente lo stesso numero di particelle che un ugual volume di idrogeno; o, se non era così, supponevo che non avessimo dati per risolvere la questione. Ma seguendo un ragionamento, simile a quello esposto a pag. 71, mi convinsi che i diversi gas *non* hanno le loro particelle di uguale grossezza: e che quanto segue può essere accettato come massima, fino a che non vi siano ragioni in contrario; cioè:

« *Ogni specie di fluido elastico puro ha le sue particelle globulari e tutte di una stessa grossezza; ma che neppure due specie di gas si accordano nella grandezza delle loro particelle, rimanendo uguali pressione e temperatura* ».

Evidentemente la *particella* di Dalton è l'*atomo*.

Da ciò si vede se Avogadro può aver tolto a Dalton l'idea della sua teoria.

Dalton non credeva alle leggi dei volumi gassosi scoperte da Gay-Lussac; anzi le combattè. Invece l'Avogadro la prese come guida

nelle sue considerazioni, insieme alle leggi sulla dilatazione e la pressione dei gas. Si noti poi che l'Avogadro fece l'importante distinzione fra molecole ed atomi, il che non fece mai il Dalton. Il Dalton diede alle ultime particelle componenti dei corpi il nome di molecole o di atomi, indifferentemente.

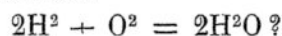
L'idea che volumi eguali di gas, nelle stesse condizioni, contengano egual numero di molecole che possono essere divisibili in due o più atomi, per se stessi non ulteriormente divisibili, è assolutamente di Avogadro.

Il Debus fa osservare che Avogadro vuol determinare i pesi molecolari e non i pesi atomici. Precisamente, ed è qui che sta la grande differenza fra il suo concetto e quello di Dalton. Avogadro vuol determinare appunto la densità relativa delle molecole, le quali possono essere poi divisibili in due o più piccole particelle dette molecole elementari o atomi. Fu appunto il credere che si potesse determinare i pesi atomici in funzione delle densità che fece caderé nell'errore i chimici per tanto tempo.

Il Debus insiste sul fatto che Avogadro era fisico e Dalton chimico e che quindi il primo prese per base delle sue considerazioni la molecola ed il secondo l'atomo. Questa è metafisica perfettamente inutile; poco importa che uno fosse più chimico dell'altro; il fatto è che le maggiori ricerche sperimentali di Dalton riguardano la fisica e la chimica insieme. E Gay-Lussac non era chimico e fisico insieme? Quale importanza hanno queste considerazioni in una questione di questo genere? Nessuna. Lavoisier era fisico e chimico. Come Avogadro, che pur essendo fisico conosceva benissimo la matematica e la chimica.

Il fatto è, che mentre Avogadro teneva in gran conto le leggi di Gay-Lussac, il Dalton non le accettava.

Quando Avogadro dice (e lo cita il Debus stesso): due molecole di idrogeno si combinano con una molecola di ossigeno per produrre due molecole di acqua, non dice forse esattamente ciò che ora noi rappresentiamo coll'equazione:



Il Debus si affatica a discutere quale era il significato vero delle *molecole integranti* secondo Avogadro, che alcuni confondono col'atomo. Se avesse letto, oltre la Memoria del 1811 già molto chiara per se stessa, anche quelle del 1814 e del 1821, avrebbe veduto come Avogadro definiva le *molecole integranti* quelle molecole che anche pei

corpi semplici possono essere composte di altre *molecole parziali* o *elementari*. Le molecole parziali sono gli atomi.

L'*atomo fisico* di Dumas corrisponde alla *molecola* di Avogadro e l'*atomo chimico* di Dumas corrisponde alla *molecola elementare* o *molecola parziale* di Avogadro.

Se il Debus avesse letto attentamente i lavori di Avogadro non cadrebbe in queste altre affermazioni:

« Dalton vuol determinare in prima linea il peso atomico degli elementi, costruire cogli atomi le molecole; la somma dei pesi atomici è il suo peso molecolare.

« Avogadro determina il peso molecolare direttamente per mezzo del peso specifico dei gas. Egli comincia dove Dalton finisce. Avogadro non sa dir nulla delle parti costitutive delle molecole, gli atomi; essi gli paiono indifferenti. Egli conosce soltanto le molecole e le loro particelle. Egli non fa ipotesi sopra un limite della divisione, se pure esso esiste » (1).

Si noti bene che il Debus, come egli stesso dichiara a pag. 64 del suo opuscolo pubblicato nel 1894, non ha letto nemmeno la Memoria originale dell'Avogadro pubblicata nel 1811, servendosi semplicemente della traduzione dell'Ostwald (del resto esatta) perchè non ha potuto consultare il *Journal de Physique* di Delamétherie. Dunque non conosce le altre Memorie, non il *Trattato di Fisica*, ecc.

« Il merito di aver per il primo riunito la legge di Gay-Lussac coll'ipotesi atomica e di averla presentata in maniera così semplice spetta ad Amedeo Avogadro, l'enunciato che i pesi molecolari di tutti i corpi allo stato gassoso a parità di condizioni riempiono spazi uguali viene perciò usualmente chiamata legge di Avogadro » (2)

« Questa legge è chiamata dal suo scopritore legge di Avogadro » (3).

Del resto gli scrittori inglesi più autorevoli, quali Roscoe, Tilden, Pattison Muir, Thorpe, ecc., sono perfettamente d'accordo nel ritenere solamente di Avogadro l'ipotesi che porta questo nome.

Il Pattison Muir (*Heroes of Science*, London 1883) così si esprime riguardo ad Avogadro (pag. 138-140):

« Le due difficoltà: 1° la difficoltà di dare al vocabolo « atomo » un significato preciso applicabile insieme agli elementi e ai composti, e 2° la difficoltà di determinare i pesi relativi degli atomi elementari stessi, furono per molti anni gravi ostacoli sulla via dei fautori della teoria di Dalton.

« La grandissima difficoltà di comprendere chiaramente il pieno significato della teoria proposta da Dalton si rivela interamente quando si pensi che dopo tre anni

(1) *Z. f. physik. Chem.*, 1896, XX, pag. 374.

(2) HORSTMANN, *Lehrb. d. theoretischen Chemie*, Braunschweig 1885, pag. 79.

(3) O. E. MEYER, *Die kinetische Theorie der Gase*, Breslau 1877, pag. 56.

dalla pubblicazione della parte I del « *New System* » furono fatti conoscere dei fatti dal chimico francese francese Gay-Lussac e che la vera interpretazione di questi fatti fu data dal chimico italiano Avogadro; i quali, fatti ed interpretazione, erano sufficienti a spiegare entrambe le difficoltà più sopra enunciate; ma ciò nonostante è solo in questi ultimi dieci o quindici anni che il vero significato dei fatti stabiliti da Gay-Lussac e l'interpretazione data da Avogadro sono stati generalmente riconosciuti ».

« Alla mente di Avogadro un gas elementare appariva come costituito di una grande quantità di piccole particelle, ognuna delle quali presentava in miniatura tutte le proprietà del gas. Il gas poteva essere riscaldato o raffreddato o in altro modo alterato fisicamente, ma ognuna delle particelle rimaneva intatta; nel momento però in cui questo gas era mescolato con un altro sul quale poteva reagire chimicamente, queste particelle si dividevano in parti più piccole, ma siccome queste parti più piccole prodotte in questo modo, non potevano esistere in questo stato, esse si aggregavano alle corrispondenti piccole parti dell'altro gas e in questo modo si formava una particella di un gas composto ».

« Un gas composto si presentava alla mente di Avogadro come costituito di piccole particelle, ognuna esponente in miniatura le proprietà del gas e ognuna rimanente indecomposta quando il gas è sottoposto ad azioni puramente fisiche, ma se il gas è decomposto chimicamente ogni piccola parte si divide; ma le piccolissime parti così prodotte, essendo ognuna una particella di sostanza elementare, continuano ad esistere e possono essere riconosciute alle proprietà note di quell'elemento ».

« Alla più piccola parte di ogni sostanza (elementare o composta) che presenti le proprietà di questa sostanza e che non possa essere divisa in parti senza che si distruggano queste proprietà, noi diamo ora il nome di *molecole* ».

« L'ipotesi di Avogadro diede al chimico una definizione di *molecola*; essa gli diede pure una definizione di *atomo*.

« La grande generalizzazione, comunemente nota sotto il nome di *legge di Avogadro*, suona così: *Eguale volumi di gas misurati alla stessa temperatura e sotto la stessa pressione contengono numeri eguali di molecole* ».

Questo è il parere di tutti i chimici imparziali.

Il signor Debus deve persuadersi, come ne sono persuasi tutti i chimici e fisici veramente imparziali, che senza la distinzione netta di atomi e molecole non si sarebbe arrivati ai pesi atomici attuali e a tante altre conseguenze importanti; dobbiamo dunque essere grati a Dalton e ad Avogadro, ma non bisogna confondere quel che ha fatto l'uno con quel che ha fatto l'altro.

È ammirabile la lotta che il Wurtz e la sua scuola ebbero a sostenere in Francia per far trionfare la teoria atomica moderna, e per conseguenza le idee di Avogadro, e farla introdurre nell'insegnamento.

Solamente nel 1877, il Wurtz pubblicò, su questo argomento, *sei* note (1), e concludeva che la legge di Avogadro:

« est généralement envisagée aujourd'hui comme une proposition fondamentale en chimie... Les grandeurs moléculaires ainsi déterminées sont exprimées par des formules répondant à 2 volumes de vapeur, dans la notation aujourd'hui adoptée dans tous le pays de l'Europe ».

E dopo discussa la questione del numero degli atomi nelle molecole egli diceva:

« Volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de molécules. C'est Avogadro qui a dit cela le premier en 1811, et ce que nous appelons molécules aujourd'hui, il le nommait *molécules intégrantes* énonçant le premier cette idée que les molécules intégrantes des gaz simples sont formées d'un certain nombre de molécules élémentaires ou atomes ».

Egli dimostra che le densità dette anomale rientrano nella legge di Avogadro; così pure fece nel 1878 nelle *Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère* (2), e in Memorie successive dimostrando che l'idrato di cloralo allo stato di vapore è dissociato.

Il Wurtz poi nel suo bel libro: *La théorie atomique*, Paris 1879, apprezzò molto le ricerche di Avogadro; osserva che il concetto teorico che collega le leggi delle proporzioni definite e multiple colle leggi di Gay Lussac sui volumi fu esattamente formulato da Avogadro e a pag. 26 scrive:

« En s'appuyant sur les découvertes de Gay-Lussac, Avogadro a été conduit à admettre qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz et le nombre des molécules simples ou composées qu'ils renferment. L'hypothèse la plus simple et la plus probable qu'on puisse faire à cet égard, dit-il, consiste à admettre que tous les gaz renferment, à volume égal, le même nombre des molécules intégrantes. Ces molécules seraient donc également écartées les unes des autres, dans les différents gaz, et placées à des distances tellement grandes par rapport aux dimensions de ces molécules que leur attraction mutuelle devient nulle. Seule, cette hypothèse donne, d'après Avogadro, une explication satisfaisante du fait de la simplicité des rapports entre les volumes gazeux qui se combinent ».

E dopo aver accennato alla difficoltà di metter d'accordo le leggi sui volumi coll'idea di atomo indivisibile, continua:

« Telle est la difficulté qui se présente: il est facile de la résoudre, d'après Avogadro, en supposant que les *molécules intégrantes*, qui existent en égal nombre

(1) 1) *Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère*: C. R., t. LXXXIV, p. 977; 2) *Sur la loi des volumes de Gay-Lussac*, ivi, pag. 1183; 3) *Recherches sur la loi d'Avogadro*, ivi, pag. 1262; 4) *Sur la notation atomique*, ivi, pag. 1264; 5) e 6) *Ibid.*, pag. 1347 e 1349.

(2) C. R., t. LXXXVI, pag. 1170.

dans les gaz ou les vapeurs des corps simples, sont composées elles-mêmes d'un certain nombre de *molécules élémentaires*, de la même espèce, tout comme les *molécules intégrantes* des gaz et des vapeurs composées sont formées d'un certain nombre de *molécules élémentaires* d'espèce différente.

« Cette notion est fondamentale et elle était nouvelle alors. Tandis que Dalton n'avait distingué qu'une seule espèce de dernières particules, les atomes, Avogadro admet l'existence de deux espèces de dernières particules, distinction importante que le progrès de la science a consacrée. Les *molécules élémentaires* d'Avogadro sont les *atomes*, les *molécules intégrantes*, qui sont répandues en égal nombre dans les corps gazeux, que la chaleur met en mouvement, que l'affinité sollicite, tout ce que nous appelons aujourd'hui les *molécules* ».

E così prosegue sviluppando le idee di Avogadro.

Ed il Friedel nella sua: *Notice sur la vie et les travaux de Ch. A. Wurtz*, 1885, pag. 65, scriveva riguardo alla dissociazione dell'idrato di cloralio:

« C'est là une preuve frappante de la dissociation de cette vapeur.

« Les théories peuvent être contrôlées aussi par leurs conséquences et acquérir ainsi un degré plus ou moins grand de probabilité. C'est à de pareilles vérifications qu'a été soumise la théorie d'Avogadro et jusqu'ici rien n'est venu la contredire.

« Elle marque un grand progrès vers la solution du problème éternel de la constitution de la matière.

Il Grimaux poi è stato il primo chimico francese che ha sempre insistito nel voler chiamare questa legge col solo nome di Avogadro e non con quello di Ampère, come già da tempo si faceva imparzialmente in Germania. Egli dichiarò formalmente che il nome di Ampère non può, nè deve, essere congiunto con quello di Avogadro.

IX.

Conseguenze ed estensione della legge di Avogadro.

van't Hoff. — W. Ramsay. — J. Perrin, ecc.

Le principali conseguenze furono tratte dall'Avogadro stesso, il quale enunciò la sua legge in più modi.

Ammesso l'egual numero di molecole in eguali volumi, la distanza fra i centri delle molecole deve essere eguale (Avogadro).

Se il volume d'un gas è doppio o triplo di quello d'un altro gas anche il numero delle molecole che contiene sarà doppio o triplo. Noi diciamo, ad es., che:

1 vol. di idrog. + 1 vol. di cloro = 2 vol. di ac. cloridr.

Se in ogni volume ammettiamo l'esistenza di N molecole avremo che:

N mol. di idrog. + N mol. di cloro = $2 N$ mol. di ac. cloridr.

e se dividiamo tutto per N avremo:

1 mol. di idrog. + 1 mol. di cloro = 2 mol. di ac. cloridr.

Dunque sostituendo la parola *volume* alla parola *molecola* possiamo dire che *il rapporto fra il numero delle molecole contenute in eguali volumi di gas è eguale al rapporto tra il numero dei volumi* (Avogadro).

Il rapporto fra le densità dei gas, esprime anche il rapporto tra i pesi molecolari. Anche questa conclusione fu tratta dallo stesso Avogadro il quale diceva:

« Io da lungo tempo ho esposto le ragioni le quali dimostrano che nei gas presi alla stessa temperatura e pressione e sufficientemente lontani dal loro punto di liquefazione, i centri delle molecole integranti si trovano per tutti alla stessa distanza e che un medesimo numero di queste molecole è per conseguenza contenuto in un volume dato di questi gas, dimodochè la loro densità può essere presa per misurare la massa di queste molecole (Avogadro, 1811, 1814, 1821, 1843, ecc.) ».

I pesi molecolari dei corpi allo stato gassoso occupano tutti lo stesso volume, cioè tutti i gas hanno lo stesso volume molecolare ed è = 22,42 litri; ossia un grammo-molecola di qualunque gas (es.: gr. 2 di H, gr. 32 di O, gr. 36,5 di HCl, ecc.) occupa il volume di litri 22,42 a 0° e 760 mm. Si potrebbe anche dire che il peso molecolare di tutti i gas occupa lo stesso volume di gr. 2 di idrogeno e quindi che il peso molecolare di tutti i gas occupa 2 volumi, essendo preso il volume della molecola di idrogeno come unità (Gerhardt).

Possiamo dunque enunciare la legge di Avogadro dicendo che: *tutti i gas hanno lo stesso volume molecolare = 22,4*, ossia che una grammo-molecola di gas occupa il volume di 22,4 litri.

Ed essendochè il volume di una molecola di idrogeno 22,4 diviso per due dà 11,2, ossia il volume occupato da un atomo di idrogeno, così diremo che 22,4 è il volume occupato da due atomi di idrogeno ossia che essendo il volume molecolare dell'idrogeno = 2 tutti gli altri gas nelle stesse condizioni occupano 2 *volumi* (Gerhardt).

Il volume grammo-molecolare in media = 22,4 litri, per tutti i gas, si rappresenta con V. G. M.

La legge di Avogadro, come già fece giustamente osservare il Mendelèjeff (1), può essere enunciata appunto nel senso che fu intesa

(1) *Principes de Chimie*, I, p. 523.

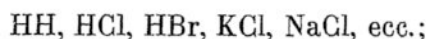
chimicamente dal Gerhardt, cioè che: « *le quantità di sostanze, che entrano in una reazione chimica, occupano allo stato di vapore dei volumi eguali* ».

Oppure possiamo dire: « Se la molecola dell'idrogeno occupa 2 volumi, le molecole di tutti gli altri corpi allo stato gasoso (contengano pure 1, 2, 3, 4, ecc. atomi), occupano lo stesso volume, cioè 2 volumi ».

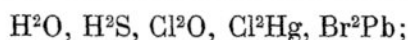
La legge di Avogadro è inclusa nella espressione che collega le leggi di Boyle e di Gay-Lussac, cioè nell'equazione:

$$pv = RT.$$

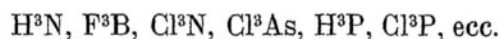
Questa legge avendo servito a stabilire i pesi molecolari fece sì che si conobbero dei corpi in cui un atomo si combina con un solo atomo, come:



Altri in cui un atomo si combina con due atomi del primo gruppo:



Altri in cui un atomo si combina con tre, come ad es.:



Si arrivò così, come dice L. Meyer, alla teoria dei tipi di Gerhardt o sistema tipico al quale, come giustamente scrive L. Meyer, la chimica attuale deve tutto il suo sviluppo o progresso.

È notevole l'osservare che il peso molecolare determinato colla densità di vapore coincide quasi sempre col peso molecolare determinato basandosi con diversi altri criteri più moderni, quali quelli sulla crioscopia, ebullioscopia, ecc.

Avogadro sapeva cogliere le analogie nei diversi fenomeni, in modo molto preciso.

Come ha fatto ad arrivare con sicurezza alla formola SiO^2 , composto non volatile? Egli l'ha desunta dal peso molecolare del cloruro e del fluoruro di silicio. Stabilite le formole $SiCl^4$ e $SiFl^4$ egli ha considerato che nell'acqua H^2 sta combinato a O, che nell'acido cloridrico Cl sta combinato con H e che molto probabilmente per analogia anche nell'acido fluoridrico si ha HF. Dunque ne viene che $Cl^2 = O$ ed essendochè il fluoruro ed il cloruro di silicio coll'acqua danno della silice, così ne viene per questa la formola SiO^2 . E su questo egli sempre ha insistito, ed a ragione.

E Lothar Meyer, uno dei principali difensori della ipotesi di Avogadro, nel suo libro: *Les théories modernes de la Chimie* (trad. franc.), t. I, pag. 206, scriveva:

« L'ipotesi di Avogadro ha avuto particolarmente una grande influenza sullo sviluppo delle teorie chimiche. Non è che dopo che essa è stata generalmente adottata e che le sue conseguenze sono state studiate, che si sono conosciute le più importanti leggi che reggono le combinazioni degli atomi tra loro. Dalla legge d'Avogadro data l'inizio di una teoria generale della chimica, teoria che spiega la costituzione atomica e la maggior parte delle proprietà dei corpi composti colle forze e le proprietà invariabili inerenti agli atomi isolati degli elementi e caratteristiche per ciascun elemento. Lo sviluppo graduale di questa teoria è diventato la base di una scienza dell'equilibrio degli atomi; essa segna un periodo nuovo nella storia della statica chimica ».

Le molecole dei corpi allo stato solido pare che non siano molto complesse. Si era ammesso nello stato solido degli aggregati molecolari complessi.

« Chez les corps (scrive van't Hoff, *Leçons de Chim. phys.*, t. II, p. 70) en solution solide les molécules ont souvent la grandeur la plus simple indiquée par les propriétés chimiques, quelquefois elles ont au plus une valeur double de celle qu'on trouve pour les solutions liquides ».

L'applicazione e l'estensione della legge di Avogadro ha condotto successivamente alla teoria della valenza ed al sistema periodico.

La più grande ed importante estensione ebbe la legge di Avogadro colle classiche ricerche di van't Hoff sulla pressione osmotica; al van't Hoff dobbiamo una ipotesi, o diciamo pure, legge, perfettamente analoga a quella di Avogadro.

La teoria cinetica, che considera cioè i gas come costituiti da piccole particelle sferiche in movimento e perfettamente elastiche, contiene in sè la legge di Avogadro; ma ciò è stato riconosciuto e sviluppato da Krönig e da Clausius solamente nel 1856-57 quando i chimici impiegavano già la legge di Avogadro per determinare i pesi molecolari. Ed a ragione scrive il van't Hoff:

« Cette proposition (legge d'Avogadro), qui, dès le début s'est présentée comme une synthèse de faits déjà connus, se trouve confirmée par les faits nouveaux qu'elle a fait prévoir, tels que la dissociation du chlorure d'ammonium par la vaporisation; en outre elle découle de la théorie cinétique des gaz ».

Senza la legge di Avogadro, o meglio, senza una chiara concezione di questa legge, non avremmo avuta l'unificazione dei pesi atomici attuali, nè si sarebbero trovate e chiarite le grandi relazioni fra i pesi

atomici e le proprietà fisiche e chimiche, ossia il sistema periodico degli elementi di Lothar Meyer e Mendeléeff, nè avremmo avuto i nuovi metodi per determinare i pesi molecolari. Le leggi di Raoult sarebbero forse rimaste sterili senza il soffio di vita dato loro dal van't Hoff e dall'Arrhenius coll'applicazione della legge di Avogadro.

Basterebbe ricordare qui la classica Memoria di van't Hoff: *Loi de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (1), ove discorre di una proprietà generale della materia diluita e dopo accennato alle leggi di Boyle e di Gay-Lussac relativamente alla pressione osmotica, a pag. 43 scrive:

« Ce sont là les analogies qui ont été démontrées et vérifiées en détail dans le travail cité: elles ont rapport à la variation de la pression avec les circonstances. Je vais ajouter maintenant une troisième proposition, ayant rapport à la grandeur absolue de cette pression, et n'étant, en réalité, autre chose qu'une extension de la loi d'Avogadro:

« 3^e *Loi d'Avogadro pour les solutions*: La pression exercée par les gaz à une température déterminée, si un même nombre de molécules en occupe un volume donné, est égale à la pression osmotique, qu'exerce dans les mêmes circonstances la grande majorité des corps, dissous dans les liquides quelconques. Cette pression revient à 22,4 atm. environ si à 0° Celsius la quantité moléculaire en grammes se trouve par titre ».

E poco dopo scriveva:

« Tandis que la détermination des poids moléculaires des gaz et des vapeurs raréfiés est une application directe de la loi d'Avogadro, diverses méthodes sont employées pour les solutions diluées et reposent sur la détermination du point de congélation, du point d'ébullition, de la tension de vapeur, etc. Cependant toutes ces méthodes ne sont pas sans relation entre elles et elles sont la conséquence d'une proposition qui correspond entièrement à la loi d'Avogadro mais se rapportent à la pression osmotique, au lieu de la pression gazeuse: *les solutions qui, à la même température, exercent la même pression osmotique, contiennent dans le même volume le même nombre de molécules dissoutes* (2).

Possiamo dunque dire che:

« *Eguale volumi di soluzioni diluite, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione osmotica, contengono lo stesso numero di molecole e*

(1) *Kongl. Sven. vet-s-Akad. Handlingar*, 1885, vol. XXI, n. 17, pag. 1-58, e *Arch. Néerlandaises*, 1886, XX, pag. 229-302, e poi in *Zeits. f. physical Chem.*, 1887, I, pag. 480-508.

(2) VAN'T HOFF, *Leçons de Chim. phys.*, II, pag. 23.

precisamente lo stesso numero che sarebbe contenuto allo stato gasoso in eguali volumi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione (intesa nel senso ordinario). Ossia:

« *Soluzioni isotoniche contengono nello stesso volume e ad uguale temperatura un uguale numero di molecole del corpo sciolto* ».

E questo vale tanto pei gas, come per i liquidi, come per i solidi sciolti.

« *L'intérêt scientifique fondamental que presentent les résultats atteints par l'application de la loi d'Avogadro, réside dans la concordance entre les poids atomiques obtenus dans le domaine de la chimie et les poids moléculaires établis sur une base physique* (van't Hoff, loc. cit., pag. 17).

Le ricerche di van't Hoff dimostrarono che le leggi di Raoult sull'abbassamento del punto di congelazione o crioscopia, ecc., sono una conseguenza della legge di Avogadro. E il Raoult stesso (*C. R.*, 1882, t. XCIV, pag. 1517-1519, e la bibliografia in: *Sur les progrès de la cryoscopie*, Grenoble, 1889, pag. 59), come osserva anche van't Hoff, ha dimostrato che si poteva utilizzare l'abbassamento del punto di congelazione per determinare i pesi molecolari qualora fosse impossibile determinare la densità di vapore.

Il van't Hoff nelle sue lezioni: *La Chimie physique et ses applications*, 1903, pag. 15, scrive:

« *Il s'agit essentiellement de deux principes fondamentaux, sur lesquels repose la chimie physique actuelle: l'extension de la loi d'Avogadro et les lois de la Thermodynamique.*

« *Ajoutons toutefois, que la loi d'Avogadro et son extension, extension très vaste puisqu'elle embrasse tous les corps solubles avec leurs dissolvants, sont limitées dans l'application, en ce sens que ce sont des lois limites* ».

Il Nernst, nella sua conferenza: *Les progrès des disciplines chimiques depuis quarante ans* fatta alla Società Chimica di Berlino (11 novembre 1907), diceva:

« *d'abord, on a prouvé que la plus importante des lois moléculaires théoriques que nous possédions, la règle d'Avogadro, paraît être une loi naturelle infiniment exacte* ».

E la teoria della *dissociazione elettrolitica* di Arrhenius, non è, in fondo, una conseguenza della legge di Avogadro? Quando van't Hoff ebbe applicata la legge di Avogadro alle soluzioni diluite, egli si accorse che vi erano numerose eccezioni, che davano un peso molecolare più elevato di quello che si poteva dedurre dalla legge di

Avogadro. I corpi che in questo caso fanno eccezione alla legge *si notò essere tutti quelli le cui soluzioni sono conduttrici dell'elettricità, cioè tutti quei corpi che diconsi elettroliti*. Tutti gli elettroliti danno delle pressioni osmotiche superiori a quelle che sarebbero indicate dalla teoria Avogadro-van't Hoff, così è del punto di congelazione e dell'innalzamento del punto di ebollizione.

Queste anomalie si spiegano colla dissociazione elettrolitica, come le eccezioni alla legge di Avogadro per i gas e i vapori si spiegano colla dissociazione termica.

Arrhenius nella Memoria: *Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe* (1) ammise che gli elettroliti siano già decomposti in soluzione nei loro rispettivi joni elettropositivi e ioni elettronegativi; questa dissociazione, che fu detta *dissociazione elettrolitica* può essere parziale per le soluzioni di media concentrazione, ma è totale, o quasi, nelle soluzioni diluite. Quando una corrente passa in una soluzione di elettrolite trova questa già separata nei suoi joni e la corrente non fa che trasportare i joni ai due poli, non li separa. Se la corrente passa è segno che i joni erano già separati. Si capisce quindi che determinando la conducibilità elettrica si verrà a conoscere il grado della dissociazione elettrolitica.

L'Arrhenius, in questa memoria, ha preso come punto di partenza la legge di Avogadro. Egli incomincia colle parole:

« In einer der schwedischen Akademie der Wissenschaften am 14 oktober 1885 vorgelegten Arbeit hat van't Hoff sowohl experimentell wie auch teoretisch folgende ausserordentlich bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadroschen Gesetzes bewiesen ».

E più avanti :

« Se un gas dimostra una densità irregolare relativamente alla legge di Avogadro, si spiega ammettendo che si trovi in istato di dissociazione, e un assai noto esempio, ad alta temperatura, l'abbiamo nel cloro, bromo e jodo, i quali corpi in tale stato dimostrano di essere scissi nei relativi atomi.

« La stessa spiegazione può naturalmente valere per spiegare le eccezioni alla legge di van't Hoff, ecc. ».

La legge di Avogadro ha, nel 1894, ricevuto nuova conferma ed estensione colle ricerche di W. Ramsay *sur l'énergie de surface comme*

(1) *Zeits. f. physik. Chem.*, 1887, I, pag. 631-648.

moyen de déterminer la complexité moléculaire des liquides, ed il Ramsay conclude:

« Ecco il risultato delle mie ricerche. Io credo di aver stabilito che la maggior parte dei corpi posseggono allo stato liquido la stessa grandezza molecolare di quella dei loro gas. Ma in generale i composti idrossilici fanno eccezione a questa regola. Essi contengono delle molecole la cui complessità varia colla temperatura; cioè, essi mostrano dei fenomeni di dissociazione ».

A tutte queste importanti conseguenze, e ad altre che non starò ora ad indicare, non si sarebbe arrivati se non si ammetteva in tutta la sua pienezza la legge di Avogadro. Questi ultimi sessanta anni di lavoro dei chimici, specialmente nella chimica organica, servirono a scoprire un immenso numero di corpi nuovi ben definiti, a conoscerne le relazioni fra loro, le relazioni fra le proprietà e la costituzione chimica, ecc. e sono classici soprattutto i lavori di A. v. Baeyer, di Em. Fischer, di R. Willstätter.

J. Perrin in una Nota dal titolo: *Peut-on peser un atome avec précision?* (1) fa vedere quanta importanza ha ora la legge di Avogadro e a pag. 516 scrive:

« Le résultat expérimental se généralise pour les divers corps, en sorte que nous retrouvons, *comme une conséquence nécessaire de l'expérience*, une proposition célèbre formulée à titre hypothétique, il y a plus d'un siècle, par Avogadro et Ampère:

« Deux gaz quelconques, pris aux mêmes conditions de température et de pression, contiennent sous le même volume le même nombre de molécules ».

« On appelle souvent molécule-gramme d'un corps la masse de ce corps qui, à l'état gazeux, occuperait le même volume que 2 grammes d'hydrogène amenés à la même température et à la même pression. L'énoncé d'Avogadro et Ampère équivaut alors au suivant:

« Deux molécules-gramme quelconques contiennent le même nombre de molécules.

« Ce nombre invariable N est une constante universelle (qu'on pourrait appeler *constante d'Avogadro et Ampère*). Le poids de la molécule d'un corps est le quotient par N de la molécule-gramme de ce corps ».

La legge di Avogadro ha oggi assunto un alto grado di certezza sperimentale colle stupende ricerche di Gouy (1888 e 1895) e specialmente di J. Perrin sul movimento browniano e sugli ultramicroscopici. Il Perrin nella bellissima memoria: *Mouvement brownien et réalité molé-*

(1) *La Revue du Mois*, 1908, 10 nov., pag. 513.

culaire (1) propone di chiamare il numero invariabile N di molecole nella molecola-grammo di una sostanza qualunque col nome di *costante d'Avogadro*. Il numero invariabile N è secondo Perrin una *costante universale*.

Già J. J. Thomson (*Elettricità e materia*, 1905) ha indicato col nome di *costante di Avogadro* il numero N di molecole in un millimetro cubo di gas.

E a questo proposito vanno pure ricordate le belle ed estese ricerche di Ph.-A. Guye, *Sur la détermination expérimentale de l'écart à la loi d'Avogadro* (1905-1909), il quale con mezzi esattissimi ci ha dato modo di rettificare i pesi molecolari ed anche i pesi atomici dei principali elementi.

Le ricerche del Perrin e di altri conducono *quasi* alla dimostrazione dell'esistenza *reale* delle molecole, quali le vedeva l'Avogadro cogli occhi acuti e profondi della sua mente. Però, a mio avviso, non tutte le moderne esperienze sulle particelle minime delle emulsioni esaminate all'ultramicroscopio vanno esenti da critiche e perciò a tutte queste ricerche non si deve dare che un valore relativo e vanno accettate con prudenza.

È col più vivo compiacimento che oggi vediamo la grande maggioranza dei chimici e dei chimico-fisici francesi inneggiare alla teoria di Avogadro, già da tanti anni glorificata in Germania, e prenderla come base dei loro studi. Sono straordinariamente mutate le condizioni attuali dai tempi in cui il Wurtz doveva tanto combattere per introdurre nello insegnamento ufficiale la nuova teoria atomico-molecolare che procedeva dalle ricerche classiche di Dalton, di Avogadro, di Gerhardt e di Kekulé.

« Au moment même, scrive giustamente il Brillouin (1902), où le *Énergetistes* se constituaient en École dissidente et niaient la fécondité de l'hypothèse moléculaire en Physique, de l'hypothèse atomique en Chimie, celle-ci reparaisait, imposée par l'expérience en Électricité ».

E ciò relativamente alle ricerche di J. J. Thomson e di altri fisici, e chimico-fisici, moderni.

Le belle ricerche di Barlow e Pope (1906-1911): *Sullo sviluppo della teoria atomico-molecolare relativamente alla struttura chimica e cristallina*, quelle più recenti di Bauer e Moulin (1910): *Sul colore azzurro del cielo in relazione colla costante di Avogadro*, dimostrano come l'idea di

(1) *A. Ch.* [8], sett. 1909, t. XVIII, pag. 5-114.

molecola quale l'ha concepita Avogadro sia stata e sia sempre feconda di immense e svariate ricerche nei campi più disparati della scienza.

La legge di Avogadro è entrata anche nel pensiero filosofico moderno e noi vediamo, ad es., il Lange nella sua eccellente *Histoire du Matérialisme* (1879), il Mabileau nell'*Histoire de la philosophie atomistique* (1895), l'Hannequum nell'*Essai critique sur l'hypothèse des atomes dans la science contemporaine* (1895-1899), ecc., che ne discorrono ampiamente.

X.

Ricerche sui volumi atomici.

Avogadro ha pubblicato quattro voluminose Memorie: *Sui volumi atomici degli elementi e sui volumi atomici dei corpi liquidi e solidi*, complessivamente di 510 pagine in-4° picc. (V. *Bibliografia*, n. 50, 51, 52 e 55). Di questi lavori ho dato un riassunto in questo volume nella Memoria: *Ricerche sui volumi atomici (Frammenti e Annotazioni)*.

Delle sovraricordate quattro Memorie ho trascritto i frammenti più importanti in varî capitoli di questo Discorso storico-critico. Si veggia: Cap. I, *Legge di Avogadro. — Enunciata da lui nel 1811 e 1814 e molte altre volte dopo, ecc.*; Cap. XII, *Sui composti di silicio e di boro*; Cap. XV, *Sul peso atomico dell'argento e dei metalli alcalini*; Cap. XVI, *Formole uniformi usate sempre da Avogadro*.

XI.

Numeri affinitari.

L'Avogadro, nelle sue memorie del 1824 e del 1825 discorre per la prima volta dei numeri affinitari. *L'affinità dei corpi pel calorico è il numero affinitario*; così è definito da Avogadro il numero affinitario nella sua Memoria: *Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires* (1).

(1) *Mem. R. Accad. di Torino*, t. XXVIII, pag. 1, e t. XXIX, pag. 79.

Nel *Bull. de Férussac*, 1827, VII, pag. 129, vi è una Nota dalla quale appare che i numeri affinitari sono i rapporti elettro-chimici dei corpi (*Sur les nombres affinitaires ou détermination des rapports électro-chimiques des corps*) (1).

A pag. 131 della sua prima Memoria sui volumi atomici discorre dei numeri affinitari e ne discorre ancora a pag. 294 della sua seconda Memoria sui volumi atomici.

« En considérant ces qualités comme une conséquence de la position de chaque corps dans une seule série, au-dessus ou au-dessous d'un point de la même série appelé le *point de la neutralité*, et désignant le nombre qui exprime cette position par le nom de *nombre affinitaire*, l'Auteur avait été conduit, par la comparaison des différents corps simples sous ce point de vue, etc. ».

Riguardo ai *numeri affinitari* nella sua Memoria: *Comparaison des observations de M. Dulong sur les pouvoirs réfringens des corps gazeux, etc.* (2), l'Avogadro scrive:

«... J'ai cru d'après cela pouvoir déduire des chaleurs spécifiques des corps gazeux, des déterminations numériques de leurs affinités pour le calorique; affinités que j'ai considérées comme le fondement de tous les rapports électrochimiques d'affinité entre les corps, et que j'ai depuis désignées en conséquence par le nom de *nombres affinitaires* ».

Il concetto di *numero affinitario* non ha più oggi ragion d'essere, perchè allora l'Avogadro considerava il calorico come qualche cosa di materiale con cui i corpi si potessero combinare.

Però anche queste ricerche stanno a dimostrare come egli cercasse sempre delle correlazioni numeriche fra i fenomeni fisico-chimici.

XII.

Sui composti di silicio e di boro. Analogie fra i composti di: silicio, carbonio, stagno, zirconio e titanio.

I chimici hanno sempre attribuito una grande importanza alle formole dei composti di silicio e di boro; specialmente per indagare quali sieno le relazioni fra gli elementi analoghi: carbonio, silicio, stagno, ecc. La questione della formola della silice è in relazione con

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1826, t. XXX, pag. 81.

(2) *Ivi*, 1829, t. XXXIII, pag. 49.

tutto ciò che riguarda il nuovo sistema dei pesi atomici adottato dopo il 1860.

Sui composti di silicio. — Ad Avogadro si debbono le prime formole esatte dei composti di silicio e di boro quali si ammettono ancora oggi.

Molto si è discusso dai chimici sulla formola della silice, ed almeno *sei* sono quelle proposte: SiO , Si^2O^2 , Si^2O^3 , Si^2O^5 , SiO^3 e SiO^2 . Sulle due ultime si è più lungamente discusso; ma l'ultima, che è quella data da Avogadro sino dal 1814, è la sola esatta.

Con logica finissima l'Avogadro deduceva le formole dei composti che non erano trasformabili in vapore o gas; bastava che l'elemento formasse un composto gasoso col cloro o col fluore; allora conoscendo la densità di questo, calcolava la densità e il peso molecolare del silicio sottraendo dalla densità gasosa del primo la densità del secondo ed otteneva così il peso del vapore dell'elemento cercato. Così egli fece nel 1814 per il silicio e la silice. Avogadro dà la formola SiO^2 per la quale calcola:

$$\text{Si} = 47,5$$

$$\text{O} = 52,3$$

mentre oggi si calcola:

$$\text{Si} = 46,93$$

$$\text{O} = 53,07$$

Il peso atomico 27,33 ammesso allora dall'Avogadro è vicino all'attuale 28,3.

Berzelius nel suo: *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, 1819, pag. 135, riteneva probabile che la silice fosse SiO^3 e scriveva:

« *Silicium* (Si). La silice contient, suivant les expériences, 50,3 pour 100 d'oxygène. Elle a tous les caractères d'un acide, et se trouve unie aux bases en nombre de proportions, qui sont telles que la terre contient, soit autant d'oxygène que la base, soit 2, 3 et même 6 fois autant. Parmi ces combinaisons, il semble que celle où la terre contient trois fois autant d'oxygène que la base constitue principalement sa combinaison neutre (bien que dans les compositions d'un si faible acide, il ne soit pas aisé de dire ce qui est plus ou moins neutre). On est donc fondé à croire que la silice contient trois atomes d'oxygène, d'autant plus que les différents rapports entre l'oxygène de l'acide et celui de la base qui se trouvent dans les silicates, existent également dans les sulfates, dont l'acide contient aussi trois atomes d'oxygène. Si l'on calcule en conséquence le poids d'un atome de silicium, il sera de 296,42 ».

L'Avogadro nella sua Memoria del 1821 (V. pag. 217 di questo volume) insiste sempre sulla formola SiO^2 , ma tenendo conto delle nuove esperienze del Berzelius arriva pel silicio al peso atomico 31,3 superiore a quello reale.

Egli poi tenne conto di un altro criterio, e cioè che H^2 , Cl^2 , F^2 equivalgono a O e ne dedusse pel composto ossigenato di silicio la vera formola. Così, ammesso da lui che un volume di silicio in vapore, per formare il fluoruro di silicio, prenda quattro volumi di fluore, ne dedusse per la silice SiO^2 . Dunque egli arrivò alla formola della silice per due vie diverse.

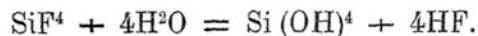
Accennato alle esperienze di John Davy pel gas acido fluorico siliciato, o fluoruro di silicio, ed ammesso essere il *fluorium* un gas semplice (fluore) come il cloro, l'Avogadro fa le considerazioni che sono esposte a pag. 205 di questo volume:

« Ces données nous fournissent le moyen de déterminer à la fois les proportions d'oxigène et de *silicium* dans la silice, et celles de *fluorium* et de *silicium* dans l'acide fluorique silicé. Nous supposerons pour cela que la silice est composée d'un volume de gaz de *silicium* et deux volumes de gaz oxigène (d'après les raisons que j'ai alléguées dans mon second Mémoire, et celles que j'opposerai encore ci-après à l'hypothèse différente que M. Berzelius a adopté à cet égard), et que le volume du gaz *silicium* y contenu, selon l'analogie des autres combinaisons binaires ».

« Il ne reste plus pour déterminer la densité du gaz de *fluorium*, ou la masse de sa molécule, qu'à choisir entre les hypothèses qu'on peut faire sur le nombre relatif de molécules, ou de volumes gazeux de *fluorium* et de *silicium* dans le gaz acide siliceo-fluorique. Or l'hypothèse qui me semble la plus probable à cet égard, est que pour former ce gaz acide un volume de gaz de *silicium* prend quatre volumes de gaz *fluorium*, et en l'admettant on trouve par la composition indiquée en poids, que la densité du gaz *fluorium* doit être 1,125 à très-peu-près en prenant pour unité celle du gaz oxigène, ou 18 à très-peu-près juste en prenant pour unité celle du gaz hydrogène, nouvelle évaluation. C'est à peu-près la moitié de celle du chlore, en sorte que le chlore serait à cet égard au *fluorium*, ce que le soufre est à l'oxigène.

« J'ai dit que cette supposition me paraissait la plus probable, en effet d'après cette supposition sur l'acide siliceo-fluorique, on est obligé d'admettre pour la composition de l'acide hydro-fluorique, volumes égaux de gaz de *fluorium*, et de gaz hydrogène; car dans la décomposition de l'eau lors de l'action de l'ammoniaque sur l'acide siliceo-fluorique un volume de *silicium* doit prendre deux volumes d'oxigène, qui en supposent quatre d'hydrogène à joindre aux quatre volumes de gaz *fluorium*. Or l'analogie de l'acide hydro-fluorique avec l'acide hydro-chlorique rend cette composition très-probable ».

La decomposizione del fluoruro di silicio secondo le idee sviluppate da Avogadro sarebbe coi simboli attuali e come scrissero alcuni chimici dopo il 1856:



Cioè una reazione affatto moderna.

Bisogna pensare che allora (1821) Berzelius ammetteva ancora essere il fluore un corpo composto ossigenato, mentre Avogadro giustamente ammetteva che fosse un corpo elementare analogo al *cloro*.

Egli già nel 1814 e nel 1821 trova analogia di composizione tra la silice e l'acido solforoso: SiO^2 e SO^2 , e tra la silice e l'anidride carbonica: SiO^2 e CO^2 . Insiste sulle analogie tra SiO^2 e CO^2 benchè quest'ultima sia gassosa e la prima sia solida e fissa. Questi confronti non erano allora evidenti, ma sono belli, ma veri. Invece non trovava analogia tra i silicati ed i solfati come all'incontro ammetteva Berzelius per sostenere la formola SiO^3 .

Dumas nel 1828 (*Traité de Chimie*, I, pag. 393-395) ammetteva per il cloruro ed il fluoruro di silicio SiCl^2 e SiF^2 e per la silice SiO . Egli diceva: « 1 atomo di silicio e 2 atomi di cloro = 1 atomo di cloruro di silicio; 1 atomo di silicio e 2 atomi di fluore = 1 atomo di fluoruro di silicio. E per la silice: 1 atomo di silicio 1 atomo di ossigeno = 1 atomo di silice SiO ».

Analogamente il Dumas per l'anidride e l'ossido di carbonio, e pel cianogeno scriveva CO , C^2O e C^2N ; mentre Avogadro sempre scriveva CO^2 , CO e CN .

Dumas in causa della semplicità dell'ipotesi che considerava il cloruro di silicio come contenente un volume di silicio e un volume di cloro condensati in un volume ammise la formola SiO che è quella già data da Thomson. Ma mentre Dumas dava al cloruro la formola SiCl^2 , il Thomson lo scriveva con SiCl . La formola SiO fu accettata da Ebelmen per gli eteri silicici, e quindi, ad esempio, il silicato di etile era scritto con $\text{C}^4\text{H}^5\text{O} \cdot \text{SiO}$.

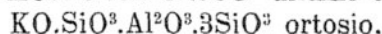
Berzelius ancora nel 1835 (1) ammetteva per la silice SiO^3 e pel peso atomico del silicio 46,26.

Bisogna pensare che a quei tempi pochissimi chimici, fra cui primo Berzelius, erano capaci di discutere la composizione della silice. Il

(1) *Essai etc.*, 2^a ediz., pag. 103.

Thomson di poi nel suo *Système de Chimie*, ediz. 1817, vol. I, pag. 293, ammise anch'esso, dopo Avogadro (1814), la formola della silice SiO^2 , ma, contraddiccendosi, considerò il fluoruro come formato da un atomo di silicio e uno di fluore, cioè SiF . Mentre Avogadro fu sempre costantemente fedele alle sue formole SiO^2 e SiF^4 e SiCl^4 , perchè già dal 1821 ammise giustamente che Cl^2 e F^2 equivalgono a O.

Berzelius ancora nel 1838 era incerto fra SiO^2 e SiO^3 , ma fu propenso ad ammettere quest'ultima formola tenendo conto delle analogie tra il feldspato o silicato di alluminio e potassio, e l'allume:



Si vegga a questo proposito quanto egli scriveva nel suo *Traité de Chimie*, ediz. franc. 1838, t. II, pag. 269 ed in modo analogo, ma più breve, nel suo *Essai*, ediz. 1835.

Però il Berzelius non diede questa formola SiO^3 che come probabile; egli sentiva che gli argomenti addotti non erano troppo solidi.

Quando un acido si combina con le basi in più proporzioni è difficile stabilire dal rapporto dell'ossigeno la formola dell'acido, ossia il rapporto fra il numero di atomi del metalloide e il numero di atomi d'ossigeno. Eppure il Berzelius ancora nella 5^a ediz. tedesca del suo *Traité* (1843-48), vol. V, pag. 110, scriveva per l'*acido silicico* pressochè quello che egli aveva scritto nel 1835. Questa persistenza in SiO^3 è dovuta unicamente all'aver egli veduto una analogia che in realtà non esisteva, cioè l'analogia fra l'ortoclasio e l'allume.

Gaudin nel 1833 (1) applicando, senza dirlo, la legge d'Avogadro e tenendo conto delle densità di vapore del fluoruro e del cloruro di silicio arrivò anch'egli alle formole SiO^2 , SiCl^4 .

Ma tutto il lavoro di Gaudin non è che il sunto della memoria di Avogadro tradotto in formole. L'Avogadro anche nella sua *Fisica de' corpi ponderabili*, 1837-1841, ammise sempre SiO^2 e SiCl^4 e per analogia TiCl^4 , SnCl^4 , SnO^2 , TiO^2 , ecc.

Kühn (2) e Gmelin nel 1843 (3) ammisero come più probabile la formola SiO^2 .

(1) *A. Ch.* [2], 1833, t. LII, pag. 126.

(2) *Lehrb. d. Stoechiometrie*, 1837.

(3) *Handb. d. theor. Chem.*, 4^a Aufl., t. II, pag. 341.

Regnault nella sua terza Memoria sui calorici specifici (1) del 1843 ammise come incerte le formole SiO^2 , SiCl^4 , ecc. Ma nel suo *Cours élém. de Chimie*, 1848-1851, dà senz'altro le formole SiO^3 e SiCl^3 come quelle più probabili e ammesse generalmente. E nella sua Memoria del 1861 sul calorico specifico di alcuni corpi semplici (2) discute ancora le formole della silice ed adotta Si^2O^5 che non fu accettata da nessun chimico.

Embrodt (3), dopo una lunga discussione sulle ricerche di Berzelius, di H. Rose, di Gmelin, ecc., ammise la formola SiO^2 ; mentre L. V. Moro (4) accettava la formola Berzeliana SiO^3 .

Ebelmen nella sua Memoria: *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers* (5) discusse le tre formole SiO , SiO^2 , SiO^3 e concluse coll'accettare la formola di Dumas SiO e corrispondenti alle tre formole precedenti della silice, diede pel fluoruro SiF , SiF^2 , SiF^3 ma preferì SiF . Cioè per Ebelmen F equivale a O.

Naumann (6) nella memoria: *Ueber die polymere Isomorphie*, discutendo le formole di alcuni silicati assegna alla silice la formola SiO^2 e così pure i cristallografi Miller e Brooke ed anche Pelouze (7). Gerhardt (8) dà alla silice la formola Si^2O^2 ammettendo il peso atomico del silicio = 14, quindi SiO^2 col peso atomico 28, ma poi contraddicendosi dà SiO nei protosilicati.

Wöhler e Liebig ancora nel 1850 (9) rappresentavano la silice con SiO .

Come si scorge, riguardo alle formole da attribuirsi alla silice e ad altri composti di silicio vi era una immensa confusione, e grande discordanza fra i chimici. Avogadro invece, fedele sempre alla sua legge, mantenne costantemente la sua formola SiO^2 . Anche nel suo secondo *Mémoire sur les volumes atomiques des corps composés* (10), vi insiste e scrive:

(1) *Recherches sur les chaleurs spécifiques: A. Ch.* [3], t. IX, pag. 341.

(2) *A. Ch.* [3], t. LXIII, pag. 31, ed anche *A. Ch.* [3], 1849, t. XXVI, pag. 268.

(3) *A.*, 1845, t. LV, pag. 333.

(4) *A.*, 1845, t. LV, pag. 354.

(5) *A. Ch.* [3], 1846, t. XVI, pag. 129.

(6) *J. pr.*, t. XL, pag. 1, e *A.*, 1847, t. LXIV.

(7) *C. R.*, t. XX, pag. 1047.

(8) *Introduction à l'étude de la Chimie par le système unitaire*, 1848, pag. 346.

(9) *A.*, t. LXXVI, pag. 257.

(10) *Mem. Accad. delle Scienze di Torino*, letta nel 1843 e pubblicata nel vol. VIII (1846), pag. 427-428.

« *Silice, ou acide silicique*. D'après la manière dont Berzelius a considéré la composition atomique de ce corps, sa formule est $\text{Si} + \text{O}^3$, et le poids de son atome 5,773; mais l'hypothèse, qui semble la plus probable sur cette composition, d'après la constitution et la densité des gaz dont le silicium fait partie, est que dans la silice un atome de silicium soit uni, comme l'atome de carbone dans l'acide carbonique, à 2 atomes d'oxygène. Par là la formule ci-dessus prend la forme $\text{Si} \frac{3}{2} \text{O}^2$ sans que le poids de l'atome en soit changé; mais si on veut alors prendre l'atome de la silice dans sa plus grande simplicité, il faut le réduire à SiO^2 ».

E più avanti a pag. 429:

« Le silicium se trouve ainsi rapproché du carbone dans la série des nombres affinitaires, mais un peu plus électro-positif que lui; place qui peut bien lui convenir d'après ses qualités. et ses rapports chimiques ».

Ancora e più, nella ultima sua Memoria sui volumi atomici: 4.^{ème} *Mémoire sur les volumes atomiques. Détermination des volumes atomiques des corps liquides, etc.* (1), Avogadro discute a fondo le formole dei composti di silicio, mentre tutti i chimici di quel tempo seguendo Berzelius scrivevano SiO^3 , SiCl^6 , ecc. E si badi bene, siamo nel 1850-1852, quando Gerhardt applicava benissimo la legge di Avogadro alla chimica organica, ma non alla chimica inorganica; mentre Avogadro applicava la sua legge a tutta la chimica.

Pierre nel 1848 pubblicò un lavoro: *Recherches sur les combinaisons du silicium* (2) nel quale tenta di dimostrare più esatte le formole SiCl^6 e SiO^3 invece di SiCl^2 e SiO come ammetteva prima. E l'Avogadro a pagina 93 della sovraricordata Memoria, scrive:

« *Chlorure de silicium*. La formule que M. Pierre attribue à ce composé revient à SiCl^2 , en prenant pour Cl l'atome du chlore simple de Berzelius, ce qui suppose par analogie que la formule de la silice ou acide silicique soit SiO , au lieu que Berzelius assignait à la silice la formule SiO^3 , et au chlorure de silicium la formule SiCl^6 . Nous continuerons à suivre ici à cet égard l'hypothèse que nous avons cru la plus probable dans les Mémoires précédents sur les volumes atomiques, savoir que la silice soit SiO^2 , et le chlorure correspondant SiCl^4 ».

E più avanti (pag. 95) fa lo stesso ragionamento per arrivare a SiBr^4 e non a SiBr^6 come invece volevano Berzelius e Pierre.

(1) *Mem. Accad. delle Scienze di Torino* [2], 1852, t. XII, pag. 93; letta il 2 giugno 1850.

(2) *A. Ch.* [3], t. XXIV, pag. 286, e *C. R.*, t. XXVI.

In una lunga e bella Nota a pag. 94-95 della ricordata 4^a Memoria, confuta ancora le ricerche di Pierre ed anche un argomento messo innanzi da H. Kopp per sostenere la formola berzeliana. È bene riprodurre questa Nota per intero, rimasta perfettamente ignota ai chimici. Qui, come qualche altra volta in quel tempo, anche Avogadro usa la parola atomo per molecola :

« Cette hypothèse est principalement fondée sur la densité de la vapeur du chlorure de silicium, qui est telle que dans cette hypothèse l'atome du chlorure SiCl^4 produit deux volumes de vapeur, au lieu que, dans la supposition de Berzelius, l'atome SiCl^6 en produirait 3 volumes, cas, dont on n'a aucun autre exemple bien avéré dans la constitution des composés gazeux. Dernièrement M. Pierre (*Ann. de Chim. et de Phys.*, novembre 1848, et *Comptes Rendus de l'Acad. de Paris*, t. XXVI) a fait connaître deux composés, où, en supposant le chlorure de silicium SiCl^6 , un atome de soufre serait substitué à un équivalent ou double atome de chlore, et 2 atomes de soufre à 2 équivalents de chlore, en sorte que leurs formules seraient SiS^2Cl^4 , et SiS^4Cl^2 , ce dernier du moins ayant une existence probable, quoique M. Pierre n'ait pu l'obtenir à l'état isolé. Dans l'hypothèse où le chlorure de silicium serait SiCl^4 , les formules de ces deux composés en nombre entier d'atomes deviendraient beaucoup plus compliquées, savoir celle du premier $\text{Si}^2\text{S}^2\text{Cl}^8$ et celle du second $\text{Si}^2\text{S}^4\text{Cl}^4$. M. Pierre regarde la simplicité des premières formules comparativement aux secondes comme très-favorable à la supposition que soit SiCl^6 , et la silice SiO^2 , et non SiCl^4 et SiO^2 . Mais cet argument perd de sa force si l'on admet avec Berzelius que les résultats des substitutions doivent être considérés comme des composés de second ordre formés de deux composés binaires en différentes proportions. Ainsi le premier des deux composés dont on vient de parler serait formé, dans l'hypothèse que nous suivons ici, de 2 atomes de chlorure SiCl^4 , et 1 atome du sulfure correspondant SiS^2 , en sorte que sa formule serait :



et le second de 1 atome du chlorure, et 2 atome du sulfure, ayant pour formule



formules qui n'ont rien d'extraordinaire pour des composés de second ordre. Une circonstance paraît cependant s'opposer à cette manière de voir quant au premier de ces deux composés.

« Les 2 atomes de chlorure qui entrent dans sa composition formeraient séparément 4 volumes de vapeur, et l'atome de sulfure devrait être supposé par analogie donner 2 volumes de vapeur. Ces deux vapeurs venant à se combiner entr'elles, le volume gazeux du composé devrait être, selon ce qui arrive le plus ordinairement dans les composés gazeux, ou égal au volume du sulfure, c'est-à-dire double de celui qui répond immédiatement à la formule du composé, ou double de ce volume du sulfure, savoir quadruple de celui répondant à la formule. Or

d'après les expériences que Pierre a faites sur la densité de la vapeur de ce composé, il se trouverait au contraire que son volume est sextuple de celui répondant immédiatement à la formule $\text{Si}^2\text{S}^2\text{Cl}^3$, puisqu'il serait triple de celui répondant à la formule SiSCl^4 du même composé dans l'hypothèse de Berzelius, laquelle contient la moitié moins de chlore que la nôtre. Ainsi on retomberait dans notre hypothèse même sur une division de l'atome pour former le volume gazeux, contenant le diviseur 3, circonstance qui nous a fait rejeter l'hypothèse de Berzelius pour le chlorure simple. Mais ne peut-on pas soupçonner par là même que quelque erreur se soit glissée dans cette détermination de la densité de la vapeur dont il s'agit.

« M. H. Kopp, dans un Mémoire publié dans les *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVII, et dont on trouve un extrait dans la *Biblioth. Universelle*, avril 1849, a cru trouver une autre preuve que la formule du chlorure de silicium doit être SiCl^6 et non SiCl^4 , dans l'observation que le bromure de silicium, dont la composition est analogue à celle du chlorure bout à 153° environ, tandis que le chlorure bout à 59° , nombres dont la différence est de 94° , ou à-peu-près triple de 32° , savoir de la différence qui, selon les observations de M. Kopp, serait occasionnée par la substitution d'un équivalent ou double atome de brome à un équivalent de chlore dans les composés de ce dernier avec d'autres substances; ce qui indiquerait qu'il y a ici substitution de 3 équivalents de brome à 3 équivalents de chlore. Mais les observations de M. Kopp n'ont peut-être pas une généralité suffisante à cet égard pour en tirer cette conclusion; et il n'est pas prouvé d'ailleurs que la substitution de chaque équivalent successif doive produire la même élévation du point d'ébullition que celle d'un premier équivalent ».

Quest'ultima osservazione è anch'essa molto giusta. Il Kopp (1) stesso riconobbe in seguito che il suo argomento aveva poco fondamento. Constatò infatti che la legge che credeva di aver stabilito non era esatta e che in altri casi la sostituzione del bromo al cloro produce delle variazioni assai differenti nel punto di ebollizione. L'Avogadro ebbe completamente ragione; ma non fu nemmeno nominato!

E più innanzi nella surricordata Memoria a pag. 95 l'Avogadro scrive riguardo al bromuro di silicio:

« Nous adopterons pour ce composé, par analogie avec le composé précédent, la formule SiBr^4 , au lieu de celle SiCl^2 admise par M. Pierre, et de celle SiBr^6 de Berzelius ».

Anche il Cahours nella sua Memoria: *Sur les densités des vapeurs des corps composés* (2), osservò giustamente che ammettendo la for-

(1) *A.*, t. XCVIII, pag. 265.

(2) *C. R.*, 1845, t. XX, pag. 54.

mola SiO , il cloruro e l'etere silicico non fornirebbero che un solo volume di vapore, mentre si otterrebbe una molecola divisibile per 2, adottando per la silice SiO^2 , che sarebbe giustificata dall'analogia fra questo acido e gli acidi titanico e stannico. Proprio come diceva Avogadro.

Griffin, che nel 1834 aveva ammesso la formola Si^2O , sostenne poi quella più vecchia di Thomson-Dumas SiO e nel suo libro: *The radical theory in chemistry*, 1858, ove discute a lungo la costituzione dei silicati, difende la formola berzeliana SiO^3 . Il Dumas nel 1857 usava la formola SiO^3 generalmente ammessa (1).

Nei Trattati di chimica inorganica italiani che si pubblicarono dal 1850 al 1856, quali quelli del Piria, del Selmi, ecc., si danno le formole SiO^3 , SiCl^3 che erano ammesse ancora nel 1870. Solo l'Avogadro insisteva sempre con SiO^2 , SiCl^4 , ecc.

Furono finalmente e specialmente le ricerche di Marignac che fecero adottare la formola SiO^2 ; egli in una classica Memoria del 1858: *Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium* (2), dimostra l'isomorfismo dei fluosilicati coi fluostannati e discute tutti i principali argomenti che portano a SiO^2 . In questa memoria anch'egli non ricorda Avogadro, adotta le principali formole di Laurent e Gerhardt e fa notare che l'inconsequenza principale di Gerhardt sta nell'aver ammesso per tutti gli ossidi Me^2O come l'acqua H^2O , mentre per i metalli calcio, bario, ecc., si deve ammettere CaO , BaO , ecc., cioè come ammetteva Avogadro. E termina questa classica memoria colle parole seguenti:

« En voulant donner à tous les protoxydes métalliques une formule Me^2O , analogue à celle de l'eau H^2O , Gerhardt me semble avoir commis une incon- séquence analogue à celle que je reprochais tout à l'heure à nos formules actuelles de l'eau et de l'ammoniaque. Il faut se décider entre les formules équivalentes et les formules atomiques. Les premières sont quelquefois plus simples, c'est ce qui a conduit Gerhardt à dédoubler les poids atomiques des métaux, ce qui lui permet de dédoubler aussi les formules de la plupart des composés chimiques. Mais cette raison n'est pas suffisante. Il serait plus simple aussi de n'introduire dans les formules des corps composés, des acides par exemple, que des quantités équivalentes de ces corps, et de supprimer ainsi toute la catégorie des acides polybasiques que Gerhardt a cependant contribué fortement à établir.

(1) C. R., 1857, t. XLV.

(2) *Arch. des Sciences Phys. et Nat. de Genève*, 1858, II, pag. 89-101.

« Pourquoi refuserait-on à un groupe particulier de corps simples, aux métaux, une propriété que l'on admet dans les corps composés et dans plusieurs corps non métalliques? Une molécule indivisible d'acide phosphorique exige pour son remplacement deux ou trois molécules d'un acide monobasique. Un atome d'oxygène équivaut, suivant Gerhardt lui-même, à deux atomes de chlore; pourquoi n'en serait-il pas de même parmi les métaux, et un atome de barium, de strontium ou de plomb ne serait-il pas l'équivalent de deux atomes de potassium, d'argent ou d'hydrogène?

« Les considérations fondées sur les chaleurs spécifiques des corps simples, et sur l'isomorphisme ne me paraissent laisser aucun doute sur la nécessité d'admettre ces relations ».

E poco dopo Gustavo Rose (1) vi aggiunse l'argomento dell'isomorfismo dell'acido stannico SnO^2 colla silice SiO^2 e col zircone ZrO^2 . Formole pure già ammesse dall'Avogadro.

Infine, Th. Scheerer ancora nel 1860 (2) dalle sue ricerche sui silicati alcalini ne concludeva che la formola SiO^3 per la silice era la più probabile.

Io doverosamente insisto su questo punto assai importante per la storia della chimica, perchè è fuori dubbio che Avogadro ha stabilito la composizione esatta dei composti di silicio (e così pure, si vedrà, del boro) in base alla sua legge sulla costituzione dei gas, prima di ogni altro chimico.

Il peso atomico del silicio vicino a 28, le formole SiO^2 , SiCl^4 , SiF^4 , SiBr^4 che oggi sono riconosciute vere, da cinquant'anni, che ebbero ed hanno tanta importanza per la tetravalenza del silicio e per stabilire le analogie col carbonio, per la composizione e costituzione dei silicati, ecc., si debbono dunque prima di tutti ad Avogadro. E si noti che il silicio, dopo l'ossigeno, è l'elemento più abbondante che esista in natura. E fa meraviglia come coloro che hanno discusso e difeso le formole SiO^2 , SiCl^4 , ecc., e discussa la formola della silice anche in Trattati di chimica recenti, non abbiano conosciuto o data importanza a nessuna delle tante pubblicazioni di Avogadro in cui discute e insiste su queste formole moderne.

Ma, si potrebbe dire da qualcuno: Avogadro è arrivato alle formole esatte dei composti di silicio, ecc., per considerazioni teoriche e non con ricerche sperimentali proprie. Bene, sia pure; ma anche

(1) *P. A.*, 1859, t. CVII, pag. 662.

(2) *A.*, 1860, t. XCVI, pag. 129, e *Rép. Chim. pure*, 1861, pag. 253.

questo non è piccol merito! E poi, diciamo il vero, tutti coloro che dopo di lui, senza ricordarlo, hanno sostenuto la formola SiO^2 , ecc., quali Gaudin, Kühn, Einbrodt, Gmelin, Cannizzaro ed altri, hanno sperimentato? Niente affatto; tennero conto anch'essi solamente di considerazioni teoriche e dei lavori sperimentali degli altri, e dimenticando Avogadro. Esperimentarono invece Berzelius (che era contrario a SiO^2), Marignac, H. Rose ed altri. Quando una teoria od una ipotesi come quella di Avogadro arriva a risultati che sono poi dimostrati esatti anche dall'esperienza bisogna dire che sia proprio di gran valore.

Il Gaudin (1), ricordato erroneamente da qualcuno come il primo autore della formola SiO^2 , arrivò a questa basandosi sulle densità gaseose del fluoruro e del cloruro di silicio precisamente come aveva fatto Avogadro dodici o diciannove anni prima; come Cannizzaro nel 1858 (2) si valse di ricerche già conosciute sulle densità di vapore degli eteri silicici e della loro genesi per l'azione del cloruro di silicio SiCl^4 sugli alcoli. E così le idee di Avogadro erano adottate e ricevevano piena conferma.

Il non aver sperimentato, non toglie il merito di avere creato e difeso un concetto giusto come fece appunto l'Avogadro. Vi è merito certamente ad sperimentare bene, ma vi è merito grande ad interpretare rettamente le esperienze di altri e coordinare i fatti conosciuti. Ciò fece con mirabile concezione l'Avogadro.

Avogadro avrebbe potuto giustamente dire come disse il povero Laurent nell'ultima sua memoria (1852) poco prima di morire (1853), a proposito di alcuni suoi lavori aspramente criticati oppure taciuti: « *On trouve facilement dans mes Mémoires les erreurs que j'ai commises; il ne serait pas plus difficile d'y découvrir les vérités qui y sont* » (3).

Composti del boro. — Idee analoghe a quelle del silicio l'Avogadro emise relativamente ai composti di boro, intorno ai quali si è discusso a lungo tra i chimici.

Nel 1821 l'Avogadro considerò inesatta la formola dell'acido borico data da Berzelius. Ed invero Berzelius nel 1814 (e prima) dava all'acido borico la composizione:

44,37 B
55,63 O

(1) *A. Ch.* [3], 1833, t. LII.

(2) *Nota sulle condensazioni di vapore: Nuovo Cimento*, 1858, t. VII, pag. 375.

(3) *A. Ch.* [3], 1852, t. XXXVI, pag. 341.

mentre Avogadro dalla densità del tricoloruro e dalla nuova formola B^2O^3 da lui ammessa traeva la composizione:

38,02 B
61,98 O

Questa composizione centesimale è errata ancora, ma meno di quella di Berzelius.

In seguito poi si trovò per l'anidride borica:

B = 33 a 36	33	31,19
O = 67 a 64	67	68,81
H. Davy	Gay-Lussac e Thenard	Berzelius

Nel 1817 si ammetteva per il fluoruro di boro la composizione BF , cioè un atomo di boro per un atomo di fluore.

Berzelius sino dal 1819 (1) ammise la formola BO^2 ; poi suppose vi esistessero tre atomi di ossigeno (2) e rappresentò l'acido borico (anidro) con BO^3 . Formola questa che fu poi accettata da tutti i chimici per molti anni.

Avogadro invece sino dal 1814 e meglio dal 1821 (V. questo volume pag. 209) basandosi sulla densità di vapore del fluoruro di boro, ammise per questo corpo la formola BF^3 e per l'acido borico anidro B^2O^3 e per quello cristallizzato $B^2O^3 \cdot 3H^2O$ e riconobbe l'analogia di composizione di questi due corpi con il cloruro fosforoso PCl^3 e l'acido fosforoso P^2O^3 .

Anche nella sua seconda Memoria sui volumi atomici (3) insiste nel dare all'anidride borica la formola B^2O^3 e non BO^3 come voleva Berzelius; fa notare che se si ammette BO^3 bisogna ammettere pel cloruro di boro BCl^6 ; mentre secondo la sua legge B^2O^3 corrisponde a $2BCl^3$, appunto perchè Cl^2 equivale a O. E a questo proposito l'Avogadro scriveva (4):

« *Acide borique*. Un volume de gaz chloro-borique contenant, comme on sait, $1\frac{1}{2}$ volume de gaz chlore, on ne peut guère douter que ce volume de chlore n'y

(1) *Nouveau Système de Minéralogie*, Paris 1819, pag. 101 e 193; *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, 1819, pag. 126.

(2) *Essai etc.*, 2^a ediz., 1835, pag. 100 e 130.

(3) *2^{me} Mémoire sur les volumes atomiques* in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1846, t. VIII, pag. 430-431.

(4) Loc. cit., pag. 430.

soit joint ou à 1 ou à $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de bore, qui serait supposé représenter 1 atome ou $\frac{1}{2}$ atome de cette substance, au premier cas le volume du gaz composé étant égal à celui de la vapeur de chlore, et au second double de ce volume. Cela revient à dire que 3 volumes de chlore s'y joignent ou à 2 atomes ou à 1 seul atome de bore.

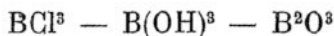
« En admettant que la composition de l'acide borique soit analogue en équivalents à celle de ce chlorure gazeux, $1\frac{1}{2}$ volumes gazeux, ou atomes d'oxigène seraient unis dans cet acide avec 2 ou avec 1 atome de bore, ou en d'autres termes 3 atomes d'oxigène s'y joindraient ou à 4 ou à 2 atomes de bore; la première composition est trop compliquée pour être probable; on est donc conduit à admettre que l'acide borique est formé de 3 atomes d'oxigène et 2 atomes de bore. Berzelius y a admis 3 atomes d'oxigène avec un seul atome de bore; mais alors le gaz chloroborique serait composé par analogie de 1 atome ou volume de vapeur de bore et 6 volumes de gaz chlore, formant 4 volumes de gaz chloro-borique; quadruplication dont on n'a aucun exemple, que je sache, dans les composés gazeux binaires inorganiques, tandis que la duplication qui aurait lieu selon notre supposition en est le cas le plus ordinaire ».

E più avanti nella stessa Memoria a pag. 365 e 487-492, riguardo l'acido borico idrato cioè il vero acido borico fa notare, insistendo, che si deve scrivere $B^2O^3.3H^2O$ e non $BO^3.3H^2O$ come voleva Berzelius.

Riguardo all'acido borico anidro scritto da lui con B^2O^3 e non con BO^3 a pag. 303 della sua terza Memoria sui volumi atomici (1849) scrive (1):

« j'ai dit dans le 2^{me} Mémoire les raisons d'après lesquelles je crois pouvoir admettre plus probablement dans l'acide borique deux atomes de bore au lieu d'un seul combiné avec les trois atomes d'oxigène, et réduire par conséquent l'atome de bore de Berzelius à la moitié ».

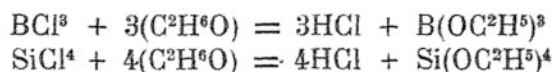
Le formole esatte BCl^3 , $SiCl^4$, ecc., di Avogadro ricevertero poi piena conferma; furono ammesse dal Gaudin, dal Dumas, ecc., integralmente, senza però mai ricordare le osservazioni dell'Avogadro. Anche Gerhardt nel 1854 e 1856 nei vol. II e IV del suo *Traité* dà le formole:



Facendo agire i cloruri di silicio e di boro sugli alcoli si ottennero gli eteri borici e gli eteri silicici corrispondenti, e restò così dimo-

(1) 3^{me} *Mémoire sur les volumes atomiques* in *Mem. della R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1849 (pubbl. 1851) [2], t. XI, pag. 303.

strato che questi cloruri reagiscono con tre e con quattro molecole di alcole (1):

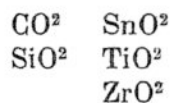


Dopo il 1858 queste formole furono accettate da tutti i chimici progressisti, ma il nome di Avogadro fu sempre passato sotto silenzio. Non è forse questa una grande ingiustizia? Ed ora per una reazione colorata, per un punto di fusione più o meno elevato, per una formola più o meno corretta, non si scrivono delle note di *priorità*? Povero Avogadro! Se potesse drizzarsi sulla tomba, come Farinata, avrebbe ben ragione di acerbamente rimproverare avversari e seguaci, di quel tempo.

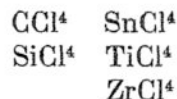
Analogie fra i composti di silicio, carbonio, zirconio, stagno e titanio.

— Ho già fatto vedere che Avogadro dal 1814 al 1856, cioè sino alla morte, ha sempre ammesso SiO^2 ; ed egli riconosceva che lo stabilire questa formola aveva molta importanza per la chimica, perchè quasi in ogni sua grande memoria torna su questa questione, e lo condusse a discutere le formole di altre anidridi di acidi.

Egli basandosi sulle analisi e sulla sua ipotesi ha sempre scritto le anidridi analoghe alla carbonica nel modo seguente:



ed i cloruri corrispondenti:



Nella sua seconda Memoria sui volumi atomici (pag. 505) fa notare le analogie fra zirconio, carbonio e silicio; l'*ossido di zirconio* era scritto con Zr^2O^3 , e il *silicato di zircone* con $\text{Zr}^2\text{O}^3.\text{SiO}^3$ (Berzelius), ma Avogadro afferra subito le analogie colla silice e scrive l'*ossido di zirconio* con ZrO^2 e quindi il suo silicato o zircone $\text{ZrO}^2.\text{SiO}^2$ ossia ZrSiO^4 come si ammette ora dopo le ricerche di Rose e di Marignac.

(1) Gerhardt diede queste formole per interpretare le esperienze di Ebelmen e di Bouquet sugli eteri borici e silicici (*C. E. des trav. de Chim.*, 1846, pag. 203 e 207); senonchè allora egli scriveva il cloruro di silicio con Si^2Cl^4 . Mentre Avogadro più esattamente dava BCl^3 e SiCl^4 .

G. Rose ammise come dimostrata la formola ZrO^2 (1) basandosi sull'isomorfismo del zircone col rutilo e sulle esperienze di Deville sulla densità di vapore del cloruro di zirconio che conduce alla formola $ZrCl^4$, già data da Avogadro.

Assai interessante è il capitolo: *Della determinazione della densità dei vapori ad una data pressione e temperatura* contenuto nel suo trattato: *Fisica de' corpi ponderabili*, 1841, t. IV, pag. 480-502, ove espone chiaramente i metodi adoperati da Dumas, Mitscherlich, ecc., poi secondo i dati sperimentali di questi autori, e applicando la sua legge, arriva alle formole, moderne ed uniformi, $SiCl^4$, $SnCl^4$, $TiCl^4$, SiO^2 , SnO^2 e TiO^2 .

XIII.

Peso atomico e molecolare del carbonio. — Costituzione poliatomico.

Avogadro è stato il primo, o uno dei primi, ad ammettere il peso atomico del carbonio molto vicino al numero esatto 12. (Si vegga la sua Memoria del 1821 in *Mem. Accad. di Torino*, t. XXVI, pag. 77, e in questo volume pag. 183).

Secondo me, Avogadro è stato anche il primo ad ammettere che la molecola del carbonio può essere costituita da molto più che due atomi. Nel 1824 presenta all'Accademia di Torino una Memoria: *Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires* (2), ove sono delle considerazioni importanti sul carbonio, ed a pag. 134 scriveva:

« Le diamant peut être considéré avec beaucoup de probabilité comme du carbone avec un arrangement de molécules différent de celui qui constitue le charbon, et comme sa densité est plus considérable que celle du charbon, on peut supposer qu'il n'en diffère que par une molécule solide composée d'un plus grand nombre de molécules gazeuses..... On peut donc supposer avec vraisemblance que le diamant n'est que du charbon dont la molécule intégrante est formée par la réunion de deux des molécules de ce dernier; et puisque nous avons admis que la molécule solide du charbon est déjà quadruple de la molécule gazeuse du carbone, celle du diamant en sera octuple, c'est-à-dire formée de huit molécules gazeuses ».

(1) *Pogg. Ann.*, 1859, t. CVII, pag. 602.

(2) *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1826 (pres. il 7 marzo 1824), t. XXX.

L'idea di considerare la molecola del carbonio come costituita da più atomi è dunque di Avogadro; egli ne discorre anche nel suo Trattato. Anche i chimici moderni ammettono la complessità della molecola del carbonio, e qui basterebbe ricordare Dewar (1) che ammette essere costituita da 12 atomi in forma di due esagoni concentrici; Aschan (2) che ammette essere questi esagoni collegati gli uni presso gli altri senza tensione; la formola di Aschan spiegherebbe il fatto che il carbone è nero, causa appunto la presenza del gruppo *trichinoide* che contiene; Vaubel (3) ammette la molecola del carbonio formato da 4 atomi o da un multiplo. Precisamente come ammetteva Avogadro.

Avogadro fin dal 1824 fece notare come il carbonio si scosti dalla legge di Petit e di Dulong, ed a pag. 136, in una nota della Memoria sovraricordata, scriveva:

« Tout cela est dit dans la supposition que la molécule gazeuse du carbone soit 0,75. M.M. Dulong et Petit n'ont point compris le charbon dans leur tableau des chaleurs spécifiques; mais nous avons une évaluation de la chaleur spécifique du charbon, d'après laquelle cette masse de molécule ne s'accorderait point avec la loi de Dulong et Petit, conçue comme se rapportant aux molécules gazeuses, et pour l'y conformer il faudrait la doubler. En effet selon Crawford le chaleur spécifique du charbon est 0,26; or $0,26 - 0,75 = 0,195$, dont il faut prendre le double pour avoir 0,39 qui serait à-peu-près égal au nombre constant que la loi dont il s'agit donne pour ce produit; il faudrait donc supposer la molécule gazeuse du carbone 1,5, au lieu de 0,75, ce qui reviendrait à dire qu'une molécule de carbone prend deux molécules d'oxygène pour former le gaz oxide de carbone, et quatre molécules pour former l'acide carbonique. Dans ce cas la molécule du charbon solide serait formée de deux de ces molécules gazeuses, et celle du diamant en contiendrait quatre.

« Mais il faut attendre de nouvelles expériences sur la chaleur spécifique du charbon, et sur la généralité de la loi de M.M. Dulong et Petit avant de renoncer à la molécule 0,75 qui est jusqu'ici fondée sur les considérations chimiques les plus probables ».

(1) *Chem. News*, 1908, vol. XCVII, pag. 16.

(2) *Chem. Zeit.*, XXXIII (1909), pag. 561-562.

(3) *J. pr. Chem.* [2], t. LXXIV, pag. 232, e *Bull.* [4], 1908, t. IV, pag. 193.

XIV.

Sul fluore e suoi composti.

Avogadro aveva idee chiare sulla natura del fluore e sul suo peso atomico più probabile. Egli innanzi tutto dalla densità gasosa del fluoruro di boro e del fluoruro di silicio calcolava la densità del fluore considerato libero come gas e trovò prima 1,125 e poi 1,1875, ed oggi sappiamo dopo le ricerche di Moissan che il fluore libero ha la densità 1,26. Poi insiste nel fatto che il fluore deve essere considerato come un elemento e non come un corpo composto. A pag. 109 della sua prima memoria del 1821, dice :

« Berzelius suit encore, sur la nature de l'acide fluorique, comme pour l'acide muriatique, l'ancienne hypothèse d'un acide oxigéné; mais voyons ce que donnent ses déterminations, lorsqu'on le ramene à la nouvelle théorie .. etc. ».

E più avanti a pag. 109:

« Le fluaté de chaux selon Berzelius serait composé d'une molécule de *calcium*, une de radical fluorique et quatre d'oxigène. Mais selon notre théorie ce que Berzelius considère dans ce composé comme radical fluorique et oxigène n'est que du *fluorium*..... ecc. ».

Si può essere più chiari? E ciò nel 1821.

A pag. 108 fa notare che l'acido fluoridrico ed il fluoruro di silicio non sono H^2F e SiF^2 come voleva Davy, ma bensì HF e SiF^4 .

XV.

Peso atomico dell'argento e dei metalli alcalini e formole dei loro composti.

Dal 1812 al 1850 circa si può dire che quasi tutti i chimici avevano accettato per gli ossidi metallici la composizione ammessa da Berzelius, cioè si consideravano come MeO e quindi KO , AgO , CaO , PbO , MgO , ecc. Gerhardt dal 1845 circa ammise per tutti gli ossidi metallici una formola foggjata su quella dell'acqua, cioè Me^2O e quindi: K^2O , Ag^2O , Ca^2O , Pb^2O , Mg^2O , ecc.

Invece Avogadro, sempre in relazione alla sua legge, ammise per gli ossidi dei metalli alcalini e per l'argento la formola Me^2O e per i metalli alcalino-terrosi, ed altri, MeO e per gli altri ossidi Me^2O^3 e Me^3O^4 , ecc. E da ciò le sue formole moderne K^2O , Ag^2O , CaO , PbO , MgO , ecc.

Riguardo all'argento egli sino dal 1821 insiste nel ridurre a metà il peso atomico di questo metallo ammesso da Berzelius, cioè 108 invece di 216 e nella sua Memoria sui volumi atomici del 1843 insiste ancora per Ag^2O e AgCl , ecc., mentre Regnault scriveva Ag^2O , Ag^2Cl^2 . L'Avogadro calcola il peso atomico dell'argento in 107,96; sarà fortuito caso, ma è certo che egli trovò meno di 108, come poi fece sperimentalmente Stas.

A pag. 137-138 del suo primo *Mémoire sur les volumes atomiques*, letto alla R. Accad. delle Scienze il 17 dicembre 1843 (1), l'Avogadro fa notare come Regnault nella sua Memoria sui calorigi specifici del 1841 per mettere d'accordo il peso atomico dell'argento col suo calorico specifico e ottenere la costante 6,76 secondo la legge di Petit e Dulong, abbia dovuto dividere il peso atomico dato da Berzelius, cioè invece di 216 = 108. Questo è appunto quanto egli aveva già fatto nelle Memorie precedenti del 1811, 1814 e specialmente in quella del 1821.

In questa Memoria del 1843 l'Avogadro scrive:

« L'atome de l'argent est selon Berzelius, en prenant pour unité celui de l'oxygène, 13,55; mais on sait, que pour rendre applicable à ce métal la loi de Dulong et Petit, d'après sa chaleur spécifique observée, et même d'après différentes considérations, que M. Regnault a indiquées dans son *Mémoire sur les chaleurs spécifiques*, cet atome de Berzelius doit être réduit à la moitié ».

Ed in nota aggiunge:

« C'est ce que j'avais déjà proposé dans mes *Mémoires sur les masses des molécules des corps* » (*Journ. de Phys. de Lamétherie*, juillet 1811 et février 1814, e *Mém. de l'Acad. de Turin*, t. XXVIII, publié en 1821).

E a pagina 187 della stessa Memoria scrive:

L'argent et l'or présentent dans la table d'Hermann Kopp des nombres doubles l'un de l'autre, savoir 130 et 65, ou bien dans notre unité des atomes 1,30 et 0,65; c'est qu'il n'y a plus admis la réduction de l'atome d'argent à moitié, dont il paraissait cependant avoir reconnu la convenance, comme j'ai dit ci-dessus, dans un de ses *Mémoires précédents* ».

A pag. 309 della sua seconda Memoria: *Sur les volumes atomiques*, presentata nel 1845 (2), dice ancora riguardo l'ossido d'argento:

« L'oxide d'argent AgO de Berzelius a selon nous une composition atomique semblable à celle de l'oxide de mercure dont nous venons de parler; en effet nous

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1846 (2ª ser.), t. VIII, pag. 129-193.

(2) *Mém. de l'Acad. de Turin* [2], 1846, t. VIII, pag. 309.

avons admis dans le premier Mémoire, et par les raisons que nous y avons alléguées, que l'atome chimique de l'argent, représentant aussi sa molécule solide, devait être pris égal à la moitié seulement de l'atome de Berzelius, en sorte qu'en désignant par Ag notre atome de l'argent, la composition de l'oxide dont il s'agit devient Ag^2O et la constitution de cet oxide peut être admise la même que celle de l'oxidule de mercure Hg^2O , auquel nous l'avons assimilé pour la composition chimique »

E ancora nel 1849 a pag. 241 della sua *terza memoria* sui volumi atomici scrive:

« *Oxide d'argent* Ag^2O (AgO de Berzelius) en prenant pour l'atome de l'argent, par les raisons alléguées dans les Mémoires précédents, la moitié de celui admis par Berzelius ».

Nella sua *seconda memoria* sui volumi atomici, che è importante sotto molti riguardi, discute anche le formole dei metalli alcalini e propone di dimezzare i pesi atomici del potassio e del sodio e quindi scrivere KCl , NaCl , K^2CO^3 , ecc.; egli confronta gli ossidi di argento e di potassio Ag^2O , K^2O all'ossidulo di mercurio e di rame Hg^2O , Cu^2O . precisamente come pochi anni dopo fece il Regnault nella sua Nota sul calorico specifico del potassio (1).

Già nella sua Memoria: *Sui calorici specifici dei corpi solidi e liquidi* (2), crede più probabili pel cloruro di sodio e per l'ossido di sodio le formole NaCl e Na^2O .

E che l'Avogadro abbia proposto, prima di Regnault, di ridurre a metà gli atomi del potassio e del sodio, si vede anche nel riassunto che egli pubblicò della sua seconda Memoria sui volumi atomici negli *Ann. de Chimie et de Phys.* [3], 1845, t. XIV, pag. 347, ove scrive:

« Quant au potassium, son atome chimique, selon M. Berzelius, est 4,90; mais j'ai fait remarquer depuis longtemps, par des considérations purement chimiques (*Mémoire sur la théorie des proportions déterminées*, t. XXVI, de l'Académie de Turin), que l'atome du potassium devait être probablement réduit relativement à celui du sodium, à la moitié de celui adopté par M. Berzelius, et puisque nous avons vu qu'il y avait des raisons de prendre pour l'atome du sodium la moitié de l'atome de M. Berzelius, il faudra, en suivant la même analogie, réduire l'atome du potassium, etc., etc. ».

Come si vede Avogadro sino dal 1821 e più dal 1843 e 1845 insisteva nello scrivere le formole generali dei sali dei metalli alcalini e

(1) Regnault, *Note sur la chaleur spécifique du potassium* (*A. Ch.* [3], 1849, t. XXVI, pag. 264-265).

(2) *Mem. Soc. Ital. Mod.*, 1832, vol. XX, pag. 558.

d'argento con MeR' e $\text{Me}^2\text{R}''$ e quelle dei metalli alcalino-terrosi con MeR^2 . E quindi sino d'allora scriveva KCl , NaCl , AgCl , Hg^2O , Cu^2O , K^2O , Ag^2O , BaCl^2 , CaO , CaCl^2 , ecc. E Regnault nella sua: *Note sur la chaleur spéc. du potassium* (1), nel 1849, arrivò a delle formole perfettamente identiche a quelle già proposte da Avogadro.

Tutti i chimici però continuarono a usare le vecchie formole berzeliane, o quelle di Gerhardt.

Però nel gennaio 1857 comparve una importantissima memoria di H. Rose (2): *Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper*. in cui anch'egli, come già Avogadro, proponeva di dimezzare il peso atomico dell'argento e di ammettere per gli ossidi alcalini, l'ossido d'argento, e gli ossiduli di mercurio, di rame, di piombo e d'oro la formola Me^2O , cioè due atomi di metallo per uno di ossigeno, e per i metalli alcalino-terrosi la formola MeO . I perossidi dei metalli alcalini contengono Me^2O^2 . Due atomi di metallo secondo Rose negli ossidi alcalini non ha nulla di straordinario perchè si hanno dei composti anche con R^2O^5 e R^2O^7 . Colla formola Me^2O secondo H. Rose si spiega bene l'isomorfismo dei sali di sodio con i sali d'argento. Propone egli di raddoppiare i pesi atomici del calcio, bario, magnesio, ecc., ne venivano BaCl^2 , CaCl^2 , ecc., come già scriveva sempre Avogadro. Questa memoria di Enrico Rose è molto importante, nella storia della chimica, per la questione dell'unificazione dei pesi atomici. Anche H. Rose dunque già nel 1857 sentiva il bisogno che si ritornasse ai pesi atomici di Berzelius, per i metalli alcalino-terrosi e pesanti, modificati, occorrendo, secondo i progressi della chimica.

Le idee di Avogadro venivano maturandosi e così confermate, accettate.

Queste idee che modificavano i pesi atomici e tentavano di unificarli furono convalidate dalle ricerche di Marignac, il quale nel giugno 1858 pubblicò la classica Memoria ricordata a pag. xc nel Capitolo XII; egli propose di scrivere la silice con SiO^2 e di

(1) *A. Ch.* [3], 1849, t. XXVI, pag. 264-265.

(2) *Berl. Acad. Ber.*, 1857, pag. 18-38; *Pogg. Ann.*, 1857, vol. C, pag. 270-291; *Chem. Centr.*, 1857, pag. 209; *Vierteljahreschr. pr. Pharm.*, t. VI, pag. 333 e 496; *Jahresb. f. Chem.*, 1857, pag. 24.

Questa Memoria di H. Rose, e l'altra di Marignac citata a pag. xc, meriterebbero di essere poste nella collezione dei classici perchè contribuirono efficacemente a stabilire il nuovo sistema moderno di formole.

scrivere gli ossidi metallici alcalini con Me^2O e quelli alcalino-terrosi con MeO (V. loc. cit.), appunto come già avevano fatto Avogadro e H. Rose.

Come si vede l'idea di uniformare i pesi atomici era proprio, come suol dirsi, nell'aria, veniva da diverse parti, e poco dopo invero il Cannizzaro (1858) con questi ed altri argomenti e con chiarezza, arrivava anch'egli alla proposta di unificare i pesi atomici adottando in tutta l'estensione la legge di Avogadro e tenendo conto dei calorici specifici.

Egli dava giustamente una grande importanza alle formole dei composti di silicio, di boro, dei metalli alcalini, d'argento, ecc., e ne discorre a lungo nelle sue: *Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica* (1), ove ricorda tutti gli argomenti portati in favore di SiO^2 , da Gaudin, da Kühn, da Einbrodt, da Naumann, da Brooke e Miller, da Gmelin, da Marignac e da Rose, ecc., ma però non fa cenno di nessuna delle memorie di Avogadro ove questi discute la formola della silice, degli ossidi, ecc.

Anche le Memorie sui volumi atomici dell'Avogadro non avrebbero dovuto essere dimenticate o rimanere sconosciute ai chimici, sia perchè scritte in francese nelle Memorie dell'Accademia di Torino e riassunte negli *Ann. de Chimie et de Phys.*, sia perchè il Berzelius le riassume nei suoi *Jahresberichte*.

XVI.

Formole uniformi, e moderne, usate sempre da Avogadro tanto per i corpi inorganici, quanto per gli organici.

Avogadro sin dal 1821 e meglio ancora dal 1843 usava un sistema di formole che corrisponde esattamente all'attuale. Per i composti organici le sue formole corrispondono a quelle di Gerhardt (1844-1845); si distinguono le formole dei corpi inorganici date da Avogadro da quelle usate da Gerhardt in ciò che egli giustamente non scriveva tutti gli ossidi sul tipo acqua R^2O come voleva Gerhardt, ma in modo diverso secondo la categoria dei metalli. L'Avogadro scriveva

(1) *Gazz. Chim. Ital.*, 1871, pag. 227.

gli ossidi alcalini e di argento con R^2O come Gerhardt e pei metalli bivalenti come il calcio, bario, ecc., con RO e quindi i cloruri con $MeCl$, $MeCl^2$, ecc., i sequioossidi con Me^2O^3 , gli ossidi salini con Me^3O^4 , le anidridi del gruppo dell'azoto con N^2O^3 e N^2O^5 ; P^2O^3 e P^2O^5 ; As^2O^3 e As^2O^5 , ecc.

In quel tempo tutti gli altri autori scrivevano in modo molto meno uniforme: H. Kopp, ad esempio, nella sua Memoria: *Recherches sur le volume spécifique* (1) dava le formole $AgCl^2$, AgO , $AgCO^3$, KCO^3 , $NaCO^3$, NH^4Cl^2 , AgN^2O^6 , $NH^4.N^2O^6$, KN^2O^6 , $AgSO^4$, ecc.; mentre Avogadro scriveva queste formole come le moderne: $AgCl$, Ag^2O , Ag^2CO^3 , K^2CO^3 , NH^4Cl , $AgNO^3$, $NH^4.NO^3$, ecc.

Chi legge attentamente le principali Memorie di Avogadro, e specialmente le quattro molto lunghe sui *volumi atomici*, s'accorge che egli dal 1821 al 1856 usava sempre per gli ossidi e composti corrispondenti le formole uniformi identiche alle moderne. In fondo dunque l'idea di unificare i pesi atomici e di togliere le discordanze tra le formole di Berzelius e quelle di Gerhardt scaturiva già, per chi ben vi guardi, dal complesso delle osservazioni che trovansi nelle Memorie di Avogadro, in particolare quelle sui *volumi atomici*, e nelle Memorie di H. Rose e di Marignac. Ma Avogadro era già molto vecchio ed a lui mancò, nel periodo dal 1850 al 1856, l'energia per far prevalere le sue idee. Si vegga a proposito delle *Memorie sui volumi atomici* ciò che ho detto a pag. 329 e seguenti di questo volume.

Tutti i chimici hanno sempre creduto che Avogadro non avesse altro merito che quello, invero grandissimo, di aver detto che volumi eguali di gas contengono egual numero di molecole. Errore ed ingiustizia gravi. Molte e molte altre verità Egli ha scoperto.

E che le formole moderne siano in fondo quelle già adottate da Avogadro prima del 1850 risulta chiaramente dando uno sguardo alle tabelle nelle pagine seguenti (2).

(1) *A. Ch.* [3], 1842, t. IV.

(2) Si noterà che Berzelius per ragioni che non è qui il caso di esporre rappresentava già prima del 1835 l'atomo dei metalli alcalini, d'argento, ecc., con l'atomo doppio che rappresentava con il simbolo sbarrato, come $\bar{H} = H^2$, $\bar{K}Cl^2 = K^2Cl^2$, $\bar{NO} = N^2O$, $\bar{NH}^2 = N^2H^2$, ecc.

	FORMOLE DI			
	1 Berzelius	2 Gerhardt	3 Avogadro	4 Moderne (Attuali)
Idrogeno	H oppure H	H ²	H ²	H ²
Ossigeno	O	O ²	O ²	O ²
Azoto	N (composto)	N ²	N ²	N ²
Fosforo	P	P ²	P ⁴	P ⁴
Arsenico	As	As ²	As ⁴	As ⁴
Antimonio	Sb	Sb ²	Sb	Sb ⁴
Ammoniaca	N ³ H ⁶	NH ³	NH ³	NH ³
Cloro	Cl (composto)	Cl ²	Cl ²	Cl ²
Jodo	J	J ²	J ²	J ²
Fluore	F (composto)	F ²	F ²	F ²
Acqua	HO e HO	H ² O	H ² O	H ² O
Acido solfidrico	HS e HS	H ² S	H ² S	H ² S
Ossido di potassio	KO (KO)	K ² O	K ² O	K ² O
» di sodio	NaO (NaO)	Na ² O	Na ² O	Na ² O
» di calcio	CaO	Ca ² O	CaO	CaO
» di bario	BaO	Ba ² O	BaO	BaO
» di piombo	PbO	Pb ² O	PbO	PbO
» di zinco	ZnO	Zn ² O	ZnO	ZnO
» di mercurio	HgO	Hg ² O	HgO	HgO
» di rame	CuO	Cu ² O	CuO	CuO
» rameoso	Cu ² O	Cu ⁴ O	Cu ² O	Cu ² O
» ferrico	Fe ² O ³	Fe ⁴ O ³	Fe ² O ³	Fe ² O ³
» ferroso	FeO	Fe ² O	FeO	FeO
» mercurioso	Hg ² O	Hg ⁴ O	Hg ² O	Hg ² O
Cloruro d'argento	AgCl ²	Ag ² Cl	AgCl	AgCl
Ossido d'argento	AgO	Ag ² O	Ag ² O	Ag ² O
Solfuro d'argento	AgS	Ag ² S	Ag ² S	Ag ² S

	FORMOLE DI			
	1 Berzelius	2 Gerhardt	3 Avogadro	4 Moderne (Attuali)
Solfuro rameoso	Cu^2S	Cu^4S	Cu^2S	Cu^2S
» rameico	CuS	Cu^2S	CuS	CuS
Cloruro mercuroso	HgCl	Hg^2Cl	HgCl	HgCl o Hg^2Cl^2
» mercurico	HgCl^2	Hg^2Cl^2	HgCl^2	HgCl^2
» di sodio	NaCl^2	NaCl	NaCl	NaCl
» di ammonio	NH^4Cl^2	NH^4Cl	NH^4Cl	NH^4Cl
» di potassio	KCl^2	KCl	KCl	KCl
» di piombo	PbCl^2	Pb^2Cl^2	PbCl^2	PbCl^2
» di calcio	CaCl^2	Ca^2Cl^2	CaCl^2	CaCl^2
» di bario	BaCl^2	Ba^2Cl^2	BaCl^2	BaCl^2
Fluoruro di calcio	CaF^2	Ca^2F^2	CaF^2	CaF^2
Solfuro di zinco	ZnS	Zn^2S	ZnS	ZnS
Carbonato di argento	AgCO^3	Ag^2CO^3	Ag^2CO^3	Ag^2CO^3
» di piombo	PbCO^3	Pb^2CO^3	PbCO^3	PbCO^3
» di zinco	ZnCO^3	Zn^2CO^3	ZnCO^3	ZnCO^3
» di manganese	MnCO^3	Mn^2CO^3	MnCO^3	MnCO^3
» di potassio	KCO^3	K^2CO^3	K^2CO^3	K^2CO^3
Anidride solforosa	SO^2	SO^2	SO^2	SO^2
» solforica	SO^3	SO^3	SO^3	SO^3
Solfato d'argento	AgSO^4	Ag^2SO^4	Ag^2SO^4	Ag^2SO^4
» di potassio	KSO^4	K^2SO^4	K^2SO^4	K^2SO^4
» di piombo	PbSO^4	Pb^2SO^4	PbSO^4	PbSO^4
» di rame	CuSO^4	Cu^2SO^4	CuSO^4	CuSO^4
» di calcio	CaSO^4	Ca^2SO^4	CaSO^4	CaSO^4
Carbonato di zinco	ZnCO^3	Zn^2CO^3	ZnCO^3	ZnCO^3
Protossido d'azoto	NO	N^2O	N^2O	N^2O
Biossido d'azoto	NO^2	N^2O^2	NO	NO

	FORMOLE DI			
	1 Berzelius	2 Gerhardt	3 Avogadro	4 Moderne (Attuali)
Anidride nitrosa.	NO^3	N^2O^3	N^2O^3	N^2O^3
Perossido di azoto.	NO^4	N^2O^4	N^2O^4	N^2O^4
Anidride nitrica.	NO^5	N^2O^5	N^2O^5	N^2O^5
Acido nitrico.	NHO^6	NHO^3	NHO^3	NHO^3
Nitrato di potassio.	NKO^6	NKO^3	NKO^3	NKO^3
Acido fosforoso.	PH^3O^6	PH^3O^3	PH^3O^3	PH^3O^3
» fosforico.	PH^2O^6	PH^2O^4	PH^2O^4	PH^2O^4
Anidride arseniosa.	AsO^3	As^2O^3	As^2O^3	As^2O^3
» arsenica.	AsO^5	As^2O^5	As^2O^5	As^2O^5
» antimoniosa.	SbO^3	Sb^2O^3	Sb^2O^2	Sb^2O^3
» antimonica.	SbO^5	Sb^2O^5	Sb^2O^5	Sb^2O^5
» borica.	BO^3 e B^2O^3	B^2O^3	B^2O^3	B^2O^3
Cloruro di boro.	BCl^6	BCl^3	BCl^3	BCl^3
Fluoruro di boro.	BF^6	BF^3	BF^3	BF^3
Silice.	SiO^3	Si^2O^2	SiO^2	SiO^2
Cloruro di silicio.	SiCl^6	Si^2Cl^4	SiCl^4	SiCl^4
Fluoruro di silicio.	SiF^6	Si^2F^4	SiF^4	SiF^4
Bromuro di silicio.	SiBr^6	Si^2Br^4	SiBr^4	SiBr^4
Allumina.	Al^2O^3	Al^4O^3	Al^2O^3	Al^2O^3
Magnetite.	Fe^3O^4	Fe^6O^4	Fe^3O^4	Fe^3O^4
Solfuro d'antimonio.	SbS^3	Sb^2S^3	Sb^2S^3	Sb^2S^3
Ossido zirconico.	Zr^2O^3	—	ZrO^2	ZrO^2
Biossido di piombo.	PbO^3	Pb^2O^2	PbO^2	PbO^2
Silicato di zirconio.	$\text{Zr}^2\text{O}^3\text{SiO}^3$	—	$\text{ZrO}^2.\text{SiO}^2$	$\text{ZrO}^2.\text{SiO}^2$
Anidride stannica.	SnO^2	Sn^2O^2	SnO^2	SnO^2
Cloruro stannico.	SnCl^6	Sn^2Cl^4	SnCl^4	SnCl^4
Ossido di carbonio.	CO	CO	CO	CO

	FORMOLE DI			
	1 Berzelius	2 Gerhardt	3 Avogadro	4 Moderne (Attuali)
Anidride carbonica.	CO^2	CO^2	CO^2	CO^2
Sesquiossido di cromo	Cr^2O^3	Cr^4O^3	Cr^2O^3	Cr^2O^3
Alcol etilico	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$
Etere	$\text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}^2$	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$
» cloridrico	$\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Cl}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Cl}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Cl}$
» jodidrico	$\text{C}^4\text{H}^6\text{J}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{J}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{J}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{J}$
Alcol metilico.	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	CH^4O	CH^4O	CH^4O
Formiato di etile	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$
Acetato di metile	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$
Alcol amilico	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$
Aldeide	$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$
Bisolfuro di metile.	$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{S}^2$	$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{S}^2$	$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{S}^2$	$(\text{CH}^2)^2\text{S}^2$
Cloriformio	C^2HCl^2	CHCl^2	CHCl^2	CHCl^2
Cloruro di etilene	$\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$
Tetracloruro di carbonio	C^2Cl^4	CCl^4	CCl^4	CCl^4
Cloruro di amile	$\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Cl}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl}$
Joduro di metile.	$\text{C}^2\text{H}^2\text{J}$	CH^2J	CH^2J	CH^2J
Bromuro di etile	$\text{C}^4\text{H}^6\text{Br}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Br}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Br}$	$\text{C}^2\text{H}^6\text{Br}$
» di metile	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$	CH^2Br	CH^2Br	CH^2Br
» di amile	$\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$
Acetato di etile	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^4$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$
Acido butirrico	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^4$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$
Acetone	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$
Butirrato di metile.	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$
Etere solforoso	$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2.\text{SO}^2$	$\text{C}^4\text{H}^{10}.\text{SO}^2$	$\text{C}^4\text{H}^{10}.\text{SO}^2$	$(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^2.\text{SO}$

Si può essere più chiari? In quel tempo non vi erano che Gerhardt e Laurent che usassero delle formole per i composti organici come faceva Avogadro, il quale certamente era al corrente dei lavori di tutti i chimici. E noi abbiamo visto come egli sino dal 1821 rappresentasse i composti etilici colle formole volumetriche moderne:

C²H⁶O alcol
 C⁴H¹⁰O etere
 C²H⁵Cl etere cloridrico
 C²H⁵J etere jodidrico

Pei composti *inorganici* erano più esatte le formole date da Avogadro che non quelle usate da Gerhardt.

Anche sotto questo riguardo l'Avogadro è stato il vero precursore delle formole uniformi moderne, basate sulla determinazione dei pesi molecolari secondo la sua legge.

XVII.

Combinazioni a proporzioni variabili. Degli stati liquido e solido. Delle soluzioni dei solidi nei liquidi e dei solidi nei solidi fusi, e specialmente delle leghe.

Avogadro, nella sua *Fisica de' corpi ponderabili*, vol. IV, libro III: *Dei cambiamenti d'aggregazione dei corpi prodotti dalle variazioni di temperatura, e reciprocamente* ed in particolare nell'art. I: *Dell'influenza della temperatura nella formazione delle soluzioni, e nella separazione dei loro componenti*, a pag. 101, discute a fondo ciò che riguarda la soluzione di solidi nei liquidi e di solidi nei solidi fusi.

Per combattere la teoria atomico-molecolare si è voluto da alcuni affermare che in natura i corpi esistono generalmente allo stato di miscela e che quindi più generalmente le combinazioni avvengono in proporzioni indeterminate, pure non escludendo che i composti, quali li prepara il chimico, siano in proporzioni definite.

Proust ed altri chimici, dopo Lavoisier, hanno, verso il principio del secolo XIX, fatte numerose ricerche per dimostrare che i veri composti chimici sono sempre formati da componenti in proporzioni fisse e determinate. La classica Memoria del Berzelius, pubblicata nel 1811, confermò e stabilì nettamente la legge di Proust. Tutte le ricerche

fatte in questi ultimi sessant'anni dimostrarono la necessità di una teoria atomico-molecolare quale era concepita da Dalton e da Avogadro, anche se esistono dei composti a proporzioni indeterminate.

Le grandi leggi della chimica furono stabilite in base alla composizione ben definita di un numero immenso di corpi; il che non toglie che possano esistere anche altre forme di combinazione.

Già Berthollet, dopo la sua prolungata lotta con Proust (1800-1808), finì col riconoscere che la maggior parte delle reazioni chimiche hanno luogo in proporzioni fisse; però non escludeva, anzi riteneva certo, che altre reazioni chimiche avvenissero in proporzioni indeterminate.

È una questione tutt'altro che risolta, ed essendochè si connette collo stato naturale di moltissimi corpi che esistono in miscele variabili, così la questione resterà quasi eterna.

Gay-Lussac, per quanto ammettesse la legge delle proporzioni definite, non escludeva anche le combinazioni a proporzioni variabili, e nel 1808 (1) scriveva:

« Les substances gazeuses se combinent toujours dans les rapports les plus simples, selon la loi de Dalton; seulement à l'état gazeux les substances présentent des lois régulières..... Berthollet pense que les combinaisons se font d'une manière continue; par exemple: les sulfates acides, les alliages, le verre, mélanges des divers liquides..... La force qui produit les combinaisons chimiques est identique avec celle qui produit les dissolutions ».

Avogadro seppe apprezzare l'opera del Berthollet, e a pag. 233 della sua 3^a Memoria sui volumi atomici scriveva:

« Je me fondais en cela sur le principe de Berthollet que le pouvoir chimique d'un corps dépend à la fois du degré de force électro-positive, ou électro-négative propre à sa substance, et de la masse pondérale par laquelle il peut agir dans les combinaisons ».

Avogadro era propenso ad ammettere le idee di Berthollet sulle combinazioni chimiche in proporzioni non determinate. Naturalmente egli ammetteva senza alcun dubbio le proporzioni definite e costanti fra i gas ed in moltissimi altri casi, secondo la legge di Proust, però credeva anche che in certi casi si potessero conciliare le idee di Proust e di Dalton con quelle di Berthollet. Alla fine della sua classica Memoria del 1811 (2) scriveva:

(1) *Mém. Soc. d'Arcueil*, t. II, pag. 207.

(2) *Journ. de Phys.*, 1811, t. LXXIII, pag. 58-76; e *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare* di I. GUARESCHI, Torino 1901, traduzione di MARIA GUARESCHI, pag. 30.

« Si capisce come il ravvicinamento delle molecole nei corpi solidi e liquidi, non lasciando fra le molecole integranti se non distanze dello stesso ordine di quelle delle molecole elementari, possa dar luogo a rapporti più complicati e anche a combinazioni in qualunque proporzione; ma queste combinazioni sono, per così dire, di genere diverso da quelle di cui ci siamo occupati e questa distinzione può servire a conciliare le idee di Berthollet sulle combinazioni colla teoria delle proporzioni fisse ».

Queste idee sono affatto moderne, ed i lavori sui colloidi hanno reso molto probabile questo genere di combinazioni.

Il van Bemmelen nella sua Memoria: *Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau* in *Rec. trav. Pays-Bas*, 1888, t. VII, pag. 39, ricorda onorevolmente le parole di Avogadro e dice: « *De même, Avogadro n'est nullement enclin à rejeter ces combinaisons indéfinies* ». E poi a pag. 67 scrive:

« Pour résumer, je regarde les combinaisons des éléments, des oxydes, des sulfures, des sels, etc., avec l'eau, à l'état colloïdal, non comme des combinaisons chimiques et définies, mais comme des combinaisons indéfinies dans un état particulier d'agrégation ».

Avogadro dunque, nel 1811, quando la legge di Proust e di Dalton coll'autorità di Berzelius, di Davy e di tutti i migliori chimici era ammessa come dogma assoluto, osava parlare di combinazioni indefinite, quali appunto sono ammesse oggi.

Egli aveva idee chiare sullo stato dei metalli e degli altri elementi nelle leghe. Tenuto conto che gli acidi solforico e acetico formano determinati idrati che poi si sciolgono in acqua, per analogia ammise che nelle leghe considerate come soluzioni solide si formano dei composti definiti che poi si sciolgono in un eccesso di uno dei metalli. È importante specialmente ciò che riguarda lo stato del carbonio nel ferro. Nel vol. IV a pag. 121 e seg. scrive (si badi bene che siamo nel 1840):

« 909. Le stesse considerazioni che abbiamo fatte sull'effetto del raffreddamento di una soluzione di due liquidi tra loro possono applicarsi a quella di due metalli liquefatti insieme, partendo in primo luogo da una temperatura, a cui ambedue rimarrebbero liquidi separatamente. Si può supporre che in questo caso i metalli sono reciprocamente solubili tra loro in ogni proporzione; se si concepisce poi che la temperatura si abbassi sino ad un punto in cui uno di essi si solidificherebbe separatamente, mentre l'altro rimarrebbe ancor liquido, si avrà allora una soluzione di un metallo solido in un metallo liquido, del che gli amalgami ci offrono esempi alla temperatura ordinaria. Se in questo stato il metallo solido fosse ancora solubile nel metallo liquido in ogni proporzione, ed a qualunque

temperatura, potrebbe finalmente questa soluzione solidificarsi per intero, senza alterazione o separazione di un metallo dall'altro; ma questo probabilmente non è il caso tra due metalli qualunque; è naturale il credere, sopra tutto quando si tratta di metalli di un grado molto diverso di fusibilità, che la quantità di metallo solido che potrà rimanere sciolto nel metallo liquido diverrà limitata, e tanto minore quanto più si abbasserà la temperatura. Allora adunque se la quantità del metallo solido è abbastanza grande, perchè il metallo liquido debba deporne una parte avanti di giungere ad una temperatura ancor più bassa, in cui la soluzione si solidificherebbe per intero, quella parte se ne separerà realmente, e questa deposizione o separazione di porzioni del metallo solido disciolto andrà successivamente crescendo, finchè la residua soluzione si congeli intieramente con quella porzione del metallo meno fusibile, che potrà ritenere ancora alla temperatura richiesta per tale solidificazione. Quindi appare che la massa solida che così si otterrà finalmente non potrà essere omogenea, ma conterrà particelle di una vera alligazione, o soluzione solidificata dei due metalli, ed altre del metallo meno fusibile, che si saran separate nel corso del raffreddamento, e che solo saranno meccanicamente mescolate alla massa, se nel corso del raffreddamento si sarà agitato continuamente il metallo liquido, come sovente si fa per avere una lega solida in apparenza omogenea. Se poi i due metalli fossero suscettivi di unirsi tra loro in proporzioni determinate, l'aggregato che ne risulterebbe allo stato solido sarebbe formato non della lega di un metallo coll'altro, e di uno dei metalli puro, ma della lega di un composto a proporzioni determinate con un altro composto a proporzioni determinate, o con uno dei due metalli, mescolata con uno di questi composti o dei metalli semplici. In ogni caso si vede che generalmente non dee risultare dalla fusione dei due metalli insieme, quando vengono quindi a consolidarsi unitamente, una lega uniforme ed omogenea dei due metalli, ma un misto meccanico di metalli e composti diversi, il che pare infatti conforme alla sperienza, sebbene l'opacità naturale dei metalli non permetta di vedere chiaramente ciò che accade in queste operazioni, come ciò è possibile nelle soluzioni di liquidi, e solidi trasparenti.

« La liquefazione, e consolidazione di più sostanze vetrose dee poi offrire fenomeni analoghi, e appunto più facili ad osservarsi per la trasparenza di queste sostanze; lo stesso si dica delle soluzioni degli olii tra loro, ecc. Ed a simili separazioni di sostanze da una mescolanza liquefatta si debbono probabilmente riferire sia le diverse modificazioni del vetro ordinario, sia le combinazioni d'ossidi metallici e di terre, talvolta in istato cristallino, ed analoghe ai minerali cristallizzati della natura, che si formano sovente nelle scorie, ed altri prodotti delle operazioni in grande e ad alte temperature, che si fanno per l'estrazione e purificazione dei metalli dalle loro miniere.

« Secondo i principii qui esposti il composto solido che si ottiene dalla congelazione della soluzione reciproca di due liquidi, è o può essere sempre distinto da una combinazione propriamente detta a proporzioni determinate, ed essi ci

dispensano dall'adottare a tale riguardo le idee manifestate dal sig. Karsten in una Memoria pubblicata tra quelle dell'Accademia di Berlino, e che tenderebbero a far confondere le combinazioni propriamente dette colle semplici soluzioni, le proporzioni non essendo determinate secondo lui che dalla forza di coesione, nella solidificazione, e non essenzialmente dipendenti dalla natura della combinazione.

« 910. Qualunque però sia la natura e l'ordine delle separazioni di sostanze che debbono succedere in una soluzione reciproca di due liquidi, o di un solido in un liquido, metallica o non metallica, quando si spinge il raffreddamento sino al punto di congelare la soluzione che rimane dopo queste separazioni, il solido risultante da quest'ultima congelazione dee necessariamente contenere ancora il corpo che l'ultimo si congelerebbe se fosse solo, unito ad una porzione del corpo che prima si solidificherebbe separatamente, cioè a quella porzione che poteva mantenersene disciolta nel primo di questi corpi ancor liquido, alla temperatura in cui la soluzione si è congelata per intero. E si può dimandare quale sia la natura di questa sorta d'unione, astrazion fatta dalle sostanze precedentemente deposte nella soluzione, e che potessero rimanervi meccanicamente frapposte o mescolate. Pare che il composto solido risultante da quest'unione debba considerarsi come omogeneo, sebbene ciascuno dei componenti sia in certo modo sussistente da sè, e non possa dirsi chimicamente unito all'altro nè per combinazione a proporzioni determinate, nè in istato di soluzione, e questo composto costituirebbe appunto la vera *alligazione* per esempio di due metalli. Siccome però la congelazione consiste probabilmente in generale nella formazione di cristalli, quanto si voglia piccoli, del corpo congelato, ciascuno se si vuole anche formato di una sola molecola integrante, dovrà riguardarsi un simile composto come un aggregato di cristalli dei due corpi, o di molecole cristallizzate di ciascuno di essi in contatto, ed intimamente mescolate tra loro. Del resto non ho qui parlato che dei due corpi considerati come puri, per semplificare le espressioni; ma può accadere, conformemente a ciò che sopra abbiamo già detto, che i due componenti di questo solido finale siano due composti dei medesimi a proporzioni determinate, oppure uno di questi composti, ed uno dei corpi semplici adoperati.

« Queste considerazioni possono dare un'idea dello stato in cui si trovano in un composto certe sostanze che vi entrano in troppo piccola quantità, perchè si possano riguardare come formanti colla massa intiera una vera combinazione a proporzioni determinate, sebbene esse diano al composto proprietà particolari, e che non paiono poter convenire ad un semplice miscuglio meccanico, per esempio il carbonio nell'acciaio; questo carbonio, o forse un composto a proporzioni determinate di esso col ferro, può essere rimasto *disciolto* nel ferro liquefatto al momento della sua congelazione, e fare così con esso un composto del genere di quelli di cui abbiamo parlato. Simili composti possono anche trovarsi nei minerali naturali, e render così ragione delle piccole quantità di una sostanza che alterano talvolta la purezza di un'altra sostanza, senza che sia necessario di ammettere che vi siano sempre semplicemente mescolate meccanicamente. Se le

sostanze che rimangono così unite nella solidificazione hanno gradi di fusibilità poco diversi, cosicchè quando la più refrattaria si solidifica, l'altra vi potesse ancora rimaner disciolta in grande proporzione, od anche in qualunque proporzione illimitata, ne potranno pur anche risultare minerali omogenei composti di sostanze in proporzioni indeterminate, almeno sotto ad un certo limite, e se queste sostanze fossero di più *isomorfe*, cioè cristallizzanti sotto la stessa forma, il composto di questo genere potrebbe anche presentarsi cristallizzato, e si avrebbero così cristalli di grossezza sensibile ed assai considerevole, formati di corpi diversi in proporzioni indeterminate; ciascun cristallo sensibile potrebbe considerarsi come risultante dalla disposizione regolare di molecole integranti delle sostanze isomorfe riunite, intimamente coaggragate tra loro. Questo renderebbe dunque ragione dell'indifferente sostituzione delle sostanze isomorfe, in ogni proporzione, che si è realmente osservata nelle specie minerali ».

Dopo aver riassunto le esperienze di Kupffer e di altri sulle leghe, scriveva (loc. cit., pag. 183):

« Sarebbe desiderabile che esperienze analoghe si facessero sul grado preciso di fusibilità dei diversi miscugli terrosi o vitrei, che in generale anch'essa, come già si è accennato al n. 897, è più grande di quella dei loro componenti.

« Si potrebbero pure istituire sopra questi miscugli esperienze simili a quelle di Kupffer sulle leghe, relativamente alla loro densità, e dilatabilità, paragonata con quella dei loro componenti. Del resto converrebbe poi esaminare più specialmente quale influenza abbiano, per riguardo a queste proprietà, le proporzioni in atomi, o in peso, o in volume, la corrispondenza del minimo di dilatazione o di contrazione ad un rapporto semplice in volume, osservata da Kupffer, potendo essere puramente accidentale. Bisognerebbe pure aver riguardo alle combinazioni definite, che potessero succedere in queste alligazioni anche fatte in proporzioni qualunque, e per cui dovessero esse considerarsi, non come coaggregazioni, o soluzioni reciproche di un corpo semplice per mezzo dell'altro, ma di diversi di questi composti in proporzioni definite, tra loro, o di uno o più di questi composti con alcuno dei corpi semplici.

« In generale vi è ancora molta incertezza sullo stato in cui si trovano i metalli allegati tra loro, sia quando sono liquefatti insieme, sia quando passano poi all'aggregazione solida. Così si ignora realmente in che maniera il carbonio unito in piccola quantità al ferro, ne cangi le proprietà, onde permettergli d'indurarsi per la tempra, ecc.; abbiamo ammesso come probabile che si formi una combinazione in proporzioni determinate di carbonio e di ferro, la quale poi rimanga sciolta nel ferro liquefatto; ma è ancora incerto in quale stato questa combinazione resti poi nella massa dopo la sua solidificazione, sebbene abbiamo proposto qualche conghiettura a tale riguardo al n. 910. Lo stesso si dica delle leghe del ferro e dell'acciaio con piccole quantità di altri metalli. Faraday e Stodart in una serie d'esperienze a tale riguardo hanno trovato che queste mesco-

lanze potevano dare all'acciaio ottime qualità, e che a ciò contribuivano soprattutto l'argento e l'alluminio. Per altra parte Karsten in una Memoria inserita tra quelle dell'Accademia di Berlino pel 1826, ha osservato che in generale piccole quantità di questi ed altri metalli collegati col ferro ne alterano le qualità in maniera da renderlo inetto a qualunque uso, ed egli crede che se nelle esperienze di Faraday e Stodart ciò non ha avuto luogo, dee attribuirsi a che questi metalli vi fossero solo meccanicamente mescolati, e non veramente collegati. Ma come abbiamo detto non si ha alcun mezzo di decidere in quale stato queste unioni di metalli realmente si trovino nella mescolanza ».

Già nel vol. I, relativamente al carbonio, scrive (pag. 60):

« L'acciaio non è altro che una combinazione particolare di ferro colla sostanza combustibile del carbone, la quale dai chimici si dice *carbonio*, ma in piccola quantità, cioè di uno o due centesimi del suo peso, e probabilmente una lega di una piccola porzione di carburo di ferro di composizione determinata con una quantità molto maggiore di ferro ».

XVIII.

Ricerche sui calorici specifici.

Avogadro, come dissi, è stato il primo o uno dei primi a ricercare e trovare delle correlazioni numeriche fra le proprietà fisiche e chimiche. In tutte le sue Memorie ha essenzialmente di mira il collegamento delle proprietà fisiche colle proprietà chimiche, o meglio le proprietà dei corpi in relazione colla loro costituzione atomico-molecolare. Cominciò col tentare di trovare delle correlazioni numeriche fra i calorici specifici dei gas e la loro composizione chimica (1816-17).

L'idea che vi fosse una relazione semplice fra il calorico specifico di un gas composto ed il calorico specifico dei gas costituenti era in fondo nuova; a nessuno era venuto in mente di trovare dei rapporti fra calorico specifico e peso atomico.

Egli non fece esperienze in proposito, ma si valse delle esperienze di altri. Due anni dopo Petit e Dulong pubblicarono la loro celebre Memoria in cui dimostrano le relazioni fra il calorico specifico degli elementi ed i loro pesi atomici (1819).

La sua mente era essenzialmente rivolta allo studio della costituzione dei corpi, che è in fondo il precipuo scopo della chimica; e

già il titolo stesso del suo *Trattato* lo dice; egli diede a questo suo voluminoso libro il titolo seguente: *Fisica de' corpi ponderabili*, ossia: *Trattato della costituzione generale dei corpi*, in 4 vol. dal 1837 al 1841.

De la Rive e Marcet (1827-29), nella loro Memoria sul calorico specifico dei corpi, scrivono:

« Avogadro ha pubblicato delle Memorie interessanti su questo argomento, ma le leggi che egli stabilisce sembrano troppo complicate e le determinazioni su cui esse sono fondate riescono troppo incerte ancora e troppo poco numerose perchè si possa adottarle senza altre indagini ».

Dopo le ricerche di Dulong sul calorico specifico dei gas, egli modificò la sua regola dedotta dai calorici specifici e la semplificò dicendo (*Note sur la relation entre les chaleurs spécifiques des gaz composés, et celles de leurs gaz composans* in *Bull. de Férussac*, 1830, XIII, pag. 213):

« La chaleur spécifique d'un gaz composé, à volume égal, ou pour chaque molécule ou atome, est exprimée par la racine carrée de la somme des nombres entiers ou fractionnaires de volumes ou de molécules des gaz simples qui concourent à former un volume ou une molécule de gaz composé; ou que le carré de la chaleur spécifique du gaz composé est égal à cette somme ».

Nel Congresso degli scienziati italiani tenutosi in Torino nel 1840 (*Atti*, pag. 13) l'Avogadro fece una lettura sulla legge da lui stabilita che i calorici specifici dei gas composti, ritenuti sotto volume costante, comparati a quelli d'un egual volume d'aria o di un gas semplice sotto la stessa temperatura e pressione, sono espressi dalla radice quadrata della somma dei numeri interi e frazionari dei volumi dei gas semplici.

Dopo le ricerche di Petit e Dulong, egli volle vedere, ritornando sulle sue vecchie osservazioni, se vi era relazione fra i calorici specifici dei corpi composti e dei loro elementi, e nel 1832 pubblicò una Memoria intorno a ricerche sperimentali fatte sul calorico specifico dei corpi solidi e liquidi, semplici e composti (1). Egli usò strumenti ed apparecchi fatti da lui appositamente costruire e molto ingegnosi, ma semplici. Il metodo adoperato, che fu poi perfezionato dal Regnault,

(1) *Memoria sui calorici specifici dei corpi solidi e liquidi* in *Mem. Soc. Italiana Mod.*, 1832, t. XX (pubbl. 1833), pag. 451; *A. Ch.* [2], 1834, t. LV, pag. 80; *Note sur la chaleur spécifique des différents corps, principalement à l'état gazeux* in *Bibl. Univ. Arch.*, 1840, t. XXIX, pag. 142.

non era forse molto esatto; però i risultati numerici ch'egli ha ottenuto non sono così errati come si è voluto esageratamente far credere da alcuni (1).

Regnault, che teneva il nostro Avogadro in grande considerazione e col quale si trovava in corrispondenza epistolare, osservò che il modo col quale l'Avogadro aveva applicato il metodo delle mescolanze non poteva dare risultati molto esatti.

Ma ad ogni modo Avogadro ha il merito di avere iniziate queste ricerche quando ben pochi fisici e chimici si occupavano di questo difficile argomento.

L'Avogadro, oltre a determinare il calorico specifico di alcuni corpi semplici, cercò, determinando il calorico specifico dei corpi composti, di scoprire se esiste un rapporto semplice tra il calorico specifico di un corpo composto ed i calorici specifici delle sostanze elementari che lo compongono (2).

Regnault nella sua prima Memoria (3) dice:

« Depuis le dernier travail de Petit et Dulong, deux physiciens distingués, M. Neumann de Königsberg et M. Avogadro, ont fait des recherches sur les chaleurs spécifiques des corps, etc. ».

E nella sua seconda Memoria sul medesimo argomento Regnault scrive (4):

« Les principales expériences qui ont été faites sur cette matière sont dues à M. Avogadro et à M. Neumann ».

(1) Da qualche chimico italiano si è aspramente criticato il lavoro di Avogadro sui calorici specifici, ma si sono dimenticate le sue belle Memorie del 1821, del 1849, la polarizzazione dei dielettrici, le ricerche elettrochimiche, ecc., ecc.; si è attribuito il merito della divisibilità delle molecole a Gaudin e ad altri, si sono dimenticate le sue formole esatte dei composti di silicio, di boro, dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, dei sali d'argento, ecc.; tutto dimenticato, eccetto i pochi errori!

(2) Non è poi esatto il dire, come ha fatto qualcuno, che Avogadro intraprese quelle ricerche per estendere la legge di Petit e Dulong ad alcuni altri elementi, ma invece l'Avogadro intraprese quelle ricerche secondo un concetto più generale, che si connette colle sue idee esposte nella memoria sul calorico specifico dei gas scritta nel 1816-1817.

(3) *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés* (A. Ch. [2], 1840, t. LXXIII, pag. 10).

(4) *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et des corps composés* (A. Ch. [3], 1841, t. I, pag. 129).

Poi ricorda le ricerche di Avogadro, e a pagina 131 scrive:

« La question des chaleurs spécifiques des corps composés peut être envisagée sous deux points de vue. On peut se demander:

« 1° S'il existe dans chaque classe de corps composés une relation semblable à celle qui a été découverte par Petit et Dulong dans les corps simples. C'est le point de vue qui a été abordé par M. Neumann;

« 2° Existe-t-il un rapport simple entre la chaleur spécifique d'un corps composé et celles des substances élémentaires qui le constituent ?

« Cette seconde question, qui comprend nécessairement la première, a été traitée par M. Avogadro ».

Per far vedere come i risultati sperimentali di Avogadro non fossero poi tanto errati, riprodurrò i numeri ottenuti da Avogadro di confronto con quelli di Regnault:

	Calore specifico	
	Avogadro 1832	Regnault 1840-41
Arsenico	0,081	0,0814
Jodio	0,054	0,089
Carbone	0,260	0,257
Fosforo	0,188	0,385
PbO	0,050	0,0508
HgO	0,050	0,051
CuO	0,146	0,142
Al ² O ³	0,200	0,1976
SiO ²	0,179	0,190
FeS	0,135	0,135
PbS	0,046	0,050
HgS	0,045	0,051
NaCl	0,221	0,214
KCl	0,184	0,174
CaSO ⁴	0,190	0,196
Na ² CO ³	0,281	0,272

Pel carbone, ad es., si noterà che Crawford aveva trovato 0,227, mentre Avogadro trova quasi lo stesso numero che Regnault.

L'Avogadro nella sua prima Memoria sui volumi atomici (1) nel 1843 scriveva:

« Mes expériences avaient donné pour la chaleur spécifique du phosphore une valeur à-peu-près double, ce qui exigerait pour l'application immédiate de la loi

(1) *Mem. Accad. di Torino*, 1846, t. VIII, pag. 157.

de Petit et Dulong *la réduction de l'atome du phosphore à la moitié; cette détermination et celle relative à l'iode sont les seules par où mes résultats soient essentiellement différens de ceux de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques* ».

Si è voluto dare grande importanza a queste due determinazioni non esatte (1), mentre non si pensa che due distintissimi sperimentatori, quali erano Petit e Dulong, avevano pure errato ed invero:

	Petit e Dulong	Regnault
Cobalto	0,1498	0,1069
Solfo	0,1880	0,20259
Tellurio	0,0912	0,05155
Oro	0,03244	0,0298

Si noterà poi che i numeri trovati da Avogadro per i corpi composti sono abbastanza concordanti anche con quelli ottenuti contemporaneamente da Neumann.

A proposito della legge dei calori atomici dei corpi composti, il Daguin (*Traité de Physique*, 1867, II, pag. 260) scriveva:

« On a cherché à établir relativement aux atomes des corps composés, une loi analogue à celle qui existe pour les corps simples. Les premiers essais dans cette voie paraissent avoir été faits par M. Avogadro, auquel on doit un travail considérable sur les chaleurs spécifiques des composés solides et liquides. M. Neumann, vers la même époque .. etc. ».

Si noterà poi che pel calorico specifico 0,063 dell'antimonio trovato da Wilke l'Avogadro prevede che il risultato era probabilmente inesatto; egli lo corresse in 0,0497, ed invero Regnault trovò poi 0,0507. Si vegga la lunga nota di Avogadro a pag. 119 della sua Memoria: *Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires* (2).

Nel suo *Trattato*, vol. III, pubblicato nel 1840, discorre a lungo dei calori specifici degli elementi e dei corpi composti. A pag. 206-209 torna sull'idea di dimezzare i pesi atomici dei metalli ammessi da Berzelius, e così farli concordare coi calorici specifici. A pag. 150-156 dà una *Tavola dei calorici specifici secondo i diversi autori*, che è la più completa che si conosca, prima delle ricerche di Regnault.

(1) È giusto e doveroso far rilevare gli errori, ma è non meno giusto e doveroso far rilevare i meriti. E anche a questo proposito Avogadro avrebbe potuto ripetere: « On trouve facilement dans mes Mémoires les erreurs que j'ai commis; il ne serait pas plus difficile d'y découvrir les vérités qui y sont ».

(2) *Mém. Acad. des Sciences de Turin*, 1826, t. XXX, letta il 7 marzo 1824.

Nel 1841 la R. Accademia delle Scienze di Torino pubblicò un programma per un premio a chi meglio soddisfaceva alla soluzione del quesito seguente:

« Déterminer expérimentalement la chaleur spécifique du plus grand nombre possible de gaz permanents, soit simples, soit composés. On désire que l'on détermine séparément, au moins pour quelques substances gazeuses, la chaleur spécifique sous pression constante et sous volume constant, afin de vérifier la relation admise par Dulong entre les deux sortes de chaleurs spécifiques des gaz rapportés au même volume, et qui consisterait en ce que leur différence serait une quantité constante pour tous les gaz ».

Questo fu fatto per iniziativa di Avogadro.

XIX.

Ipotesi della polarizzazione dei dielettrici.

Le prime ricerche scientifiche di Avogadro risalgono al 1803, nel quale anno, col fratello suo Felice, presentò all'Accademia delle Scienze di Torino una Memoria: *Essai analytique sur l'électricité*, e poco dopo (1804) un'altra Memoria: *Considérations sur la nature des substances connues sous le nom de sels métalliques et sur l'ordre de combinaisons auquel il paraît le plus convenable de les rapporter*, presentata pure insieme col fratello Felice. Di queste due Memorie, che si conservano manoscritte negli archivi della R. Accademia, venne pubblicato un riassunto nel volume XIV delle *Mém. de l'Acad. des Sciences de Turin*, pag. 80 e 118. L'Avogadro cominciò dunque la sua carriera scientifica con osservazioni sulla elettricità. In seguito a questi primi lavori l'Avogadro fu nominato Socio corrispondente della R. Accademia delle Scienze di Torino.

Nel 1806-1807 egli presentò all'Accademia due Memorie molto più importanti e che riguardano il potere induttivo dei corpi *idioelettrici* o *non conduttori* o *corpi isolatori*, come egli li chiamava. I corpi non conduttori furono poi chiamati dal Faraday *corpi dielettrici*. Secondo Faraday nei corpi isolatori o coibenti si generano degli strati molecolari alternativamente negativi e positivi e ciò dicesi *polarizzazione dei dielettrici*.

Secondo Faraday ogni corpo coibente può diventare polarizzato, e ne dedusse la conseguenza che tutti i fenomeni di induzione hanno luogo per il loro intermezzo e che non vi ha azione a distanza.

Queste prime idee esatte sulla polarizzazione dei dielettrici debbonsi ad Avogadro, e le sue due Memorie sono integralmente riprodotte in questo volume (vedi pag. 335 e 353). La storia di questa questione è riassunta nelle annotazioni a queste due Memorie del 1806-1807.

XX.

Ricerche elettrochimiche. — Galvanometro o voltmetro moltiplicatore.

Avogadro nel 1821-22 inventò un voltmetro moltiplicatore che era il più sensibile ed esatto prima del galvanometro astatico inventato nel 1825 dal Nobili. Fece delle esperienze interessanti la teoria chimica della pila, anche insieme al prof. Michelotti. Di queste ricerche si discorre nella Memoria di Avogadro: *Sur la construction d'un voltmètre multiplicateur* e nelle annotazioni alla detta Memoria che abbiamo riprodotta in questo volume.

Le ricerche di V. Michelotti: *Intorno ad alcuni fenomeni elettromagnetici, ecc.* (*Mem. R. Acc. delle Scienze di Torino*, t. XXVI, pag. 365, e t. XXVII, pag. 1) furono fatte col *voltmetro moltiplicatore* di Avogadro, e dietro iniziativa di questi.

XXI.

Idee sull'acidità e sull'alcalinità.

Avogadro nel 1809 pubblicò una Memoria: *Idées sur l'acidité et l'alcalinité* (vedi pag. 379 di questo volume) nella quale, in base alle ricerche di Davy specialmente, emise delle idee originali e giuste riguardo l'acidità e l'alcalinità, che considerava come i due estremi di una serie unica nel cui mezzo vi è un punto neutro. Ai due estremi della serie unica degli elementi egli poneva l'idrogeno e l'ossigeno come i due elementi più lontani della scala elettrochimica. Nel concetto di Avogadro i corpi formano una sola serie, relativamente alla eterogeneità elettrica, nella quale gli elementi che sono posti verso l'una delle estremità tengono l'ufficio di acido relativamente ai corpi più vicini all'altra estremità (corpi basici) della serie, ed in modo tanto più marcato quanto più questi corpi occupano dei posti più lontani, ecc. Nel centro della serie vi è un punto neutro.

L'Avogadro torna su quest'idea dell'influenza dell'elettricità riguardo la funzione acida o basica dei corpi anche nella sua Memoria del 1811.

Berzelius nel *Journal de Chimie* di Schweigger, VI, e *A. Ch.* [1], 1813, LXXXVI, pag. 146, pubblicò poi una Memoria: *Sull'influenza dell'elettricità sulle affinità, base di una teoria elettrochimica*, che ha in fondo, secondo Avogadro, molta analogia con le idee sue, ed egli appunto fece ciò notare in una breve Nota: *Réflexions sur la théorie électro-chimique de M. Berzelius* (1) che abbiamo riprodotta in questo volume.

Nel 1824 (2) egli tornò su queste sue idee *sull'acidità e l'alcalinità* e riassunse la Memoria del 1809, ed allora scriveva:

« In questa Memoria ho procurato di stabilire, che dietro ai fatti conosciuti sulle relazioni d'affinità che i corpi ci presentano nelle loro mutue combinazioni, si doveano essi riguardare come formanti nel loro complesso una serie unica, e tale che quelli che sono collocati verso un'estremità di questa serie fanno funzione d'acido relativamente a quelli che si trovano più vicini all'altra estremità, e reciprocamente questi fanno funzione di base o d'alcali relativamente ai primi; così che la stessa sostanza che fa funzione d'acido per riguardo ad un'altra più vicina di quella all'una di queste estremità, dee far funzione di base nella sua combinazione con una terza più vicina, che essa nol sia, all'opposta estremità.

« La proprietà di far funzione d'acido o d'alcali, considerata sotto quest'aspetto, non è più una qualità assoluta de' corpi, ma l'espressione d'una relazione o ordine che regna fra loro nella maniera con cui essi si conducono nelle loro combinazioni, e non si può riguardare come cosa assoluta, che la situazione più o meno elevata d'un corpo nell'anzidetto ordine o scala, e in virtù di cui esso dee far funzione d'acido o d'alcali relativamente a un maggior numero d'altri corpi. Supponendo che si mettano in capo della serie le sostanze che fanno funzione d'acido relativamente alle altre, ho proposto per esprimere, la proprietà di cui si tratta il nome di *ossigenicità*, tratto dal nome della sostanza in cui questa preminenza è stata dapprima osservata, o piuttosto dal principio stesso, su cui si è fondata l'etimologia del nome di questa sostanza. L'ossigenicità sarebbe dunque l'attitudine, o tendenza più o men grande de' corpi a far funzione d'acido nelle combinazioni, attitudine però che non impedisce che corpi anche molto ossigenici possano fare funzione di base relativamente ad altri corpi più ossigenici di loro. Se si volesse considerar quest'ordine inversamente, si potrebbe adoperare il nome di *basicità* per esprimere al contrario la tendenza d'un corpo a far funzione di base nelle combinazioni, cosicchè le sostanze più basiche sarebbero le meno ossigeniche, e reciprocamente.

(1) *A. Ch.*, 1813. t. LXXXVIII, pag. 286.

(2) *Giornale di Brugnatelli*, t. VII, pag. 427. Si veggia il n. 23 della *Bibliografia*.

« Quanto all'acidità ed alcalinità propriamente detta od assoluta, o almeno quanto alla tendenza de' corpi a mostrarne i caratteri quando la lor troppa coesione o la loro elasticità non vi mettano ostacolo, essa è determinata dal punto della serie suddetta, nel quale si trovano poste le sostanze che non hanno alcuna azione per cangiare certi colori vegetali, e che si qualificano perciò di neutre; cosicchè si possono chiamar acide, o almeno ossigeniche in un senso più assoluto quelle che si trovano, nella serie, al di sopra di questo punto, e alcaline o assolutamente basiche quelle che si trovano al di sotto.

« Ho ammesso nella stessa Memoria che il grado di ossigenicità de' corpi composti poteva determinarsi dietro alle ossigenicità de' loro componenti, e alle loro proporzioni in peso con una semplice regola d'alligazione; cosicchè la combinazione divenga neutra, quando secondo questa regola l'ossigenicità del composto si trova uguale a quella che costituisce la neutralità. Questa però si dee intendere della neutralità reale, o vera; poichè io ho fatto osservare che quando un corpo composto si trova molto vicino a questa neutralità reale e fissa, in guisa che secondo la teoria delle proporzioni determinate esso non possa passare per mezzo d'una diversa proporzione dei suoi elementi, se non ad un grado d'ossigenicità più lontano da questa neutralità, esso dee parer neutro, cioè non esercitare alcuna azione sui colori che col loro cangiamento servono a determinare questo punto, quantunque nol sia realmente, e nel senso più rigoroso; e questo stato io lo indico col nome di neutralità apparente o varia.

« Risulta poi da questa proprietà de' corpi componenti di concorrere colle loro ossigenicità a determinare quella de' corpi composti, che certi corpi, che nello stato d'isolamento, sia per la loro troppo grande coesione, o troppo grande elasticità, sia per mancanza d'un certo grado di composizione, senza cui l'azione sui colori vegetali non può forse aver luogo, non mostrano i caratteri d'acidità o d'alcalinità, sono nondimeno attissimi a comunicare queste qualità ai corpi composti in cui entrano in quantità considerevole; cosicchè alcune sostanze che non sono acide, per esempio, nel senso che si attribuisce ordinariamente a questo nome, sono però la sorgente dell'acidità de' composti di cui essi fanno parte, ossia ne sono il principio acidificante; questo appunto si osserva particolarmente riguardo all'ossigeno, e quindi si è dedotto il nome di ossigenico e di ossigenicità per esprimere in questi corpi una proprietà che è loro inerente, qualunque sia lo stato in cui si trovano.

« Ho fatto inoltre notare, che l'affinità delle diverse sostanze fra loro è tanto più grande, quanto più remote esse sono l'una dall'altra, nella scala dell'ossigenicità; onde la ricerca dell'ordine dell'ossigenicità de' corpi ricade essenzialmente in quella delle loro affinità, ovvero de' loro poteri di saturazione, o di neutralizzazione le une relativamente alle altre; od almeno queste due cose hanno tra loro una strettissima connessione.

« Finalmente ho cercato nella stessa Memoria di collegare questa proprietà dell'ossigenicità con quella per cui un corpo posto in contatto con un altro prende,

secondo la scoperta di Volta, l'elettricità positiva o negativa, ovvero per cui quando una combinazione è scomposta dall'azione dall'apparecchio Voltiano, l'uno de' componenti è attratto dal polo negativo e l'altro dal polo positivo di questo apparecchio, e fondandomi principalmente sulle sperienze di Davy, ho stabilito che in generale di due sostanze di cui l'una fa funzion d'acido, e l'altra funziona d'alcali nella loro combinazione, la prima diviene negativa, e l'altra positiva quando essendo separate esse vengono a porsi in mutuo contatto; di modo che se ciò avesse luogo senz'eccezione, l'ordine dell'ossigenicità non sarebbe altro che l'ordine dell'eterogeneità elettrica, quale Volta lo ha stabilito colle sue sperienze tra i diversi metalli. Così l'ossigenicità d'un corpo sarebbe anche indicata dall'attitudine a divenire elettro-negativo pel suo contatto con un maggior numero d'altre sostanze; e la basicità, ossia la proprietà inversa dell'ossigenicità, sarebbe indicata dall'attitudine d'un corpo a divenire elettro-positivo nel contatto cogli altri: e si potrebbe dire indifferentemente che un corpo fa funzion d'acido, oppure è elettro-negativo relativamente ad un altro, ovvero che esso fa funzione di base, od è elettro-positivo riguardo al medesimo.

« Queste mie idee sulle relazioni d'affinità de' corpi sono state dappoi generalmente adottate, astrazion fatta di alcune modificazioni, dalla maggior parte dei chimici. Il sig. Berzelius in particolare ne ha fatto la base delle sue importanti considerazioni teoriche sulle forze che presiedono alle combinazioni, si è però astenuto dall'indicare con un nome generale la proprietà che io avea chiamata ossigenicità, e si contentato di considerare come electro-negativa nelle combinazioni la sostanza più ossigenica, e come elettro-positiva la meno ossigenica, ossia la più basica ».

Berzelius non ricordò mai questi lavori di Avogadro benchè fossero pubblicati nel *Journ. de Physique*, negli *Ann. de Chim. et de Phys.*, ecc. che erano i medesimi giornali nei quali egli pubblicava molti dei suoi lavori. Come non volle mai ricordare le Memorie del 1811, 1814, 1821, ecc. Invece ricordò alcuni altri lavori di molto minore importanza.

XXII.

Ricerche sull'azione capillare.

Avogadro ha fatto delle ricerche teoriche e sperimentali anche sulla capillarità che sono esposte in una sua lunga Memoria: *Expériences sur quelques points douteux relatifs à l'action capillaire* (lu à la Séance du 10 juillet 1836, *Mém. Acad. des Sciences de Turin*, 1838, t. XL, pag. 191-280), e da lui riassunte negli *A. Ch.* [2], 1837, t. LXIV, e nella sua: *Fisica de' corpi ponderabili*, vol. II. Si veggano le *Annotazioni* alla Memoria pubblicata in fine di questo volume.

XXIII.

Varie. — Sulla tensione di vapore del mercurio.

Ad Avogadro dobbiamo altre ricerche scientifiche, fra le quali ricordiamo le seguenti: *Ricerche sulla tensione di vapore del mercurio.*

Avogadro è stato il primo a fare delle determinazioni della tensione di vapore di mercurio a temperature inferiori al punto di ebollizione (*Mem. della R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1833, t. XXXVI).

Ecco quanto egli stesso scriveva nella sua *Fisica de' corpi ponderabili*, 1841, vol. IV, pag. 387:

« È noto per altra parte che il mercurio bolle alla temperatura di circa 360° C. presa sulla scala del termometro a mercurio medesimo, od a quella di 350° del termometro aereo, come Petit e Dulong lo stabilirono all'occasione delle loro sperienze sulla comparazione di questi due termometri di cui abbiamo parlato al n. 769, e che perciò la forza di tensione del vapor del mercurio a questa temperatura è uguale alla pressione atmosferica. Ma niuno aveva cercato di determinare sperimentalmente l'andamento di questa forza elastica del vapor di mercurio alle temperature inferiori a tale punto, ed abbastanza elevate perchè essa giungesse ad un valore suscettibile di esser misurato, avanti all'anno 1831, in cui ho letta all'Accademia delle Scienze di Torino una Memoria contenente i risultati di una serie d'esperienze a questo riguardo, la quale fu pubblicata nel t. XXXVI di quell'Accademia, e per estratto negli *Annales de Chimie et de Physique*, avril 1832; questi risultati io passo qui a riferire coll'indicazione del metodo da me seguito per la loro determinazione ».

E più avanti, a pag. 392, scrive:

« Applicando questi calcoli ai risultati immediati delle mie esperienze quali gli ho riferiti nella citata Memoria, ho trovato i numeri seguenti per le tensioni del vapor di mercurio corrispondenti alle diverse temperature comprese tra 230° e 290° di 10 in 10 gradi:

Temperatura	Tensione del vapor di mercurio in millimetri di mercurio ridotto a 0°.
230° C.	58,01
240°	80,02
250°	107,88
260°	133,62
270°	165,22
280°	207,59
290°	252,51

« L'osservazione relativa a 300°, limite estremo delle temperature a cui ho spinto le sperienze, mi ha dato mm. 309,40; ma questo risultato non è intieramente comparabile agli altri. perchè esso non è più, come questi, dato dalla media di due osservazioni, l'una ascendendo, l'altra discendendo ».

« Ho fatto anche osservazioni a temperature inferiori a 230°, ma mi sono convinto che la tensione diveniva troppo piccola a queste temperature, perchè se ne potesse aspettare una certa esattezza nella sua determinazione, avuto riguardo all'influenza che vi esercitano gli errori delle osservazioni ».

Questi risultati sono alquanto diversi da quelli che poi molti anni dopo ottenne il Regnault con mezzi grandiosi: ma bisogna pur riconoscere che sono esperienze difficili e che quelle di Avogadro erano le prime che si facevano su questo argomento.

Queste esperienze sono assai più difficili per temperature inferiori a 100°, nel qual caso si hanno risultati discordantissimi fra i diversi autori (Regnault, Hagen, Ramsay e Joung, Morley, ecc.) e già a 100°, mentre Regnault trovava per la tensione di vapore di mercurio 0,7455, Hagen otteneva 0,210!

XXIV.

Trattato. — Cristallografia.

Avogadro dal 1837 al 1841 pubblicò un libro voluminoso, già da noi più volte ricordato: *Fisica de' corpi ponderabili* ossia *Trattato della costituzione generale dei corpi*, in quattro grossi volumi in-8° di circa 950 pagine ognuno. Questo suo grande ed ammirevole Trattato era perfettamente al corrente della scienza in quel tempo. Questo non è un libro di compilazione, ma è veramente originale, diverso dai soliti Trattati di fisica. In esso l'autore riassume, discute, sviluppa o critica i lavori degli altri fisici e chimici, e spesse volte v'introduce le ricerche proprie, e delle osservazioni sue di grande interesse.

In un altro paese che non fosse l'Italia questo libro sarebbe annoverato fra le opere classiche; anche perchè esso è scritto in ottima lingua italiana. Questo voluminoso libro, che tanto piaceva al Mossotti, al Matteucci, si legge volentieri ancora oggi. L'autore trasse il materiale dalle memorie originali e non di seconda mano. Quando pubblicò questo libro aveva 64 anni. È dedicato al re Carlo Alberto, il quale ne aveva assunto le ingenti spese di pubblicazione, e la

dedica è molto dignitosa; molto diversa da quelle che altri scienziati o società scientifiche di quel tempo, purtroppo con bassa servilità, scrivevano per altri sovrani, non degni di essere qui ricordati.

Nella dedica è accennato, con poche parole, allo scopo del libro:

« Li miei studi sulle scienze naturali, scrive l'Avogadro, si sono particolarmente aggirati intorno a quella parte della Fisica che riflette alla costituzione generale de' corpi ponderabili, e conseguentemente alle qualità delle loro molecole componenti, e alle forze da cui sono animate, alla capacità de' diversi corpi pel calore ed alla loro dilatazione dal medesimo, alla densità e forza elastica de' loro vapori ecc. ».

Questo grande ramo della fisica in relazione colla chimica, egli chiama *chimico-meccanica*, ed oggi si potrebbe chiamare *chimico-fisica*, della quale, come giustamente scrive il van't Hoff, Avogadro può essere considerato come uno dei fondatori.

Nel vol. I, Libro Primo, *Della costituzione de' corpi in generale*, pubblicato nel 1837, discorre a lungo delle molecole e sono particolarmente interessanti le pagine da 6 a 14; alcuni brani furono riprodotti a pag. 320 di questo volume. Interessanti sono le considerazioni sull'*acciaio temperato* e sull'influenza di piccole quantità di sostanze nel modificare le proprietà de' corpi.

Bellissimo è tutto il Capo Quarto di questo volume I ove discorre: *Delle relazioni tra la distanza e la grossezza delle molecole dei corpi solidi, e la loro densità*, da pag. 304 a pag. 331.

In questo volume I, da pag. 332 a pag. 904, l'Avogadro tratta ampiamente (Sezione 2^a): *Della disposizione particolare delle molecole dei corpi solidi, ossia della cristallizzazione*; anzi queste 572 pagine si possono considerare come il vero *primo Trattato italiano di cristallografia* e specialmente cristallografia geometrica riassunta dalle opere di Weiss e di Naumann cui aggiunse delle utilissime nozioni di cristallografia fisica ed anche importanti osservazioni di cristallografia chimica relativa specialmente all'isomorfismo, al dimorfismo ed in genere alle relazioni fra costituzione cristallografica e costituzione chimica.

Il volume II, pubblicato nel 1838, è, secondo me, il più importante dei quattro volumi; comprende i Libri III e IV della Parte Prima. Nel Libro III da pag. 1 a 402 tratta della *Capillarità* e della *Viscosità*. Nel Libro IV da pag. 403 a pag. 976 discorre: *Della costituzione dei gaz o fluidi aeriformi*; ma per la chimica hanno speciale importanza i Capi 3^o, 4^o e 5^o ove discorre: *Della densità o peso specifico dei diversi*

fluidi aeriformi sotto la stessa temperatura e pressione e soprattutto il capitolo ove tratta della: Relazione della densità dei fluidi aeriformi colla loro costituzione (che abbiamo, da pag. 842 a 879, riprodotto in questo volume pag. 273), ed il Capo 5° ove tratta: *Dell'azione che i corpi solidi e liquidi esercitano sopra i fluidi aeriformi.*

Nel volume III pubblicato nel 1840 tratta del calorico e principalmente dei calorici specifici dei gaz e dei solidi, e da pag. 150 a 156 dà una tabella completa di tutti i calorici specifici determinati sino allora, comprendendovi anche le proprie ricerche. Allora non vi erano ancora i lavori di Regnault, ed è la tabella più *completa* che si conoscesse in quel tempo. Propone e discute delle modificazioni alla legge di Petit e Dulong, fra le quali accenna alla riduzione a metà dei pesi atomici di alcuni metalli (alcalini e argento).

Anche il volume IV, pubblicato nel 1841, è molto importante. Nel Libro III discorre: *Dei cangiamenti d'aggregazione dei corpi prodotti dalle variazioni di temperatura. e reciprocamente;* fa delle considerazioni importanti sulla densità e volume dei vapori relativamente ai loro liquidi, ricorda e discute la sua nota legge, espone molto bene tutto ciò che riguarda le *densità di vapore* e insiste sulle formole SiO^2 , SiCl^4 , SuCl^4 , TiCl^4 , ecc. Discute a fondo la legge di Boyle e Mariotte. A pag. 121 ecc. e 183 ecc. tratta della soluzione dei solidi nei solidi (che abbiamo riprodotto a pag. cx e seguenti di questo discorso, poi espone le sue ricerche sulla tensione di vapore del mercurio, ecc. È importante tutta la parte che riguarda la struttura molecolare dei metalli.

XXV.

Manoscritti.

Avogadro aveva una elevata ed estesa cultura. Egli raccoglieva i dati scientifici dalle varie opere e dai giornali e li riuniva in fascicoli; il tutto scritto con cura, ma molto minutamente, al punto che la lettura ne è difficile. Tutti questi fascicoli comprendono anche i manoscritti delle memorie pubblicate, ma non sempre complete, bensì nella loro prima redazione. In questo modo egli lasciò più di 75 volumi in-8° di circa 700 pagine ognuno, di manoscritti consistenti in miscellanee di note, appunti, memorie, riassunti, ecc. di matematica, di astro-

nomia, di fisica, di chimica generale, di chimica organica, ecc., e ciò fece sino al 1854, cioè sino a poco prima della sua morte. I primi 40 volumi vanno sino al 1829. Dal 1829 comincia con regolarità la redazione di circa un volume all'anno. Questi volumi costituiscono una specie di annuario, in cui riassume e critica specialmente i lavori di chimica ed in particolare di chimica organica; si accorge che la sua legge è adottata ed invero riassume e trascrive dei lunghi brani dei lavori di Gerhardt, di Laurent, di Chiozza, di Malaguti, di Strecker, di Wurtz, di Hofmann, ecc.

I volumi I-IV trattano delle opere di Berzelius, di Berthollet, della determinazione dei pesi atomici, della nomenclatura, di mineralogia, ecc. Il volume II ha per titolo: *Estratti da opere diverse. Determinazione degli atomi. Teoria elettrochimica. Nomenclatura chimica.* Questo volume mi pare il più importante perchè in esso trovansi le minute delle Memorie principali del 1811, 1814 e 1821. A pag. XIII ho riprodotto fotografata la prima pagina del manoscritto della Memoria del 1811. Le Memorie del 1821 erano evidentemente scritte prima. Il carattere è fittissimo e di difficile lettura. Nella Memoria del 1821: *Nouvelles considérations sur la théorie etc.*, si trovano estese le sue considerazioni anche sopra altri elementi oltre quelli di cui discorre nella Memoria pubblicata, quali sono: il *palladio*, il *nickel*, il *romo*, il *cadmio*, il *selenio*, il *cerio*, l'*uranio*, il *titanio*, il *cobalto*, il *bismuto*, ecc., che l'autore stesso non ha creduto opportuno di pubblicare, e noi rispettiamo la sua volontà.

I volumi V-VI trattano di astronomia, del Trattato di Lalande, della *Philosophiae naturalis principia mathematica* di Newton.

I volumi VII-VIII dell'elettricità e magnetismo.

I volumi IX-XI dell'ottica e del calore raggiante, ecc.

I volumi XII al XIV trattano di meccanica, e contengono riassunti della Meccanica Celeste di Laplace.

I volumi XV-XVI discorrono della fisica.

I volumi XVII-XXIII trattano di chimico-meccanica, della costituzione dei corpi. Una parte di questo materiale deve aver servito pel suo Trattato.

I volumi XXIV-XXVI trattano dei volumi atomici.

I volumi XXVII-XXXIII si riferiscono alla matematica.

I volumi XXXIV a XL sono di *miscellanea* e comprendono estratti e riassunti delle Memorie dell'Accademia di Francia dal 1785 al 1793 e

dal 1780 al 1790; del *Journ. de Phys.* di Delamétherie 1794-1807, poi 1808-1809 e 1814-1818. Memorie diverse, con indice in fine di ogni volume.

I volumi XLI a LXXV sono *miscellanees*; un volume ogni anno, eccetto gli anni 1819-1820 in un sol volume e 1849-1850 pure in un solo volume. Negli ultimi volumi la scrittura è sempre più difficilmente leggibile, le righe storte, irregolari. Quando scriveva l'ultimo volume era in età di 78 anni!

Nel volume 1849-1850, ossia il LXXI, riassume molte ricerche sul calore; i lavori di Knoblauch, Melloni, Forbes, ecc. Dà un esteso estratto del lavoro di Gerhardt sulle *anilidi*; riassume in due o tre pagine il lavoro di Isid. Pierre sui composti del silicio, ma non fa osservazioni proprie come poi fece nell'ultima Memoria sui volumi atomici.

Nel volume LXXV, ultimo, del 1854, riassume o traduce molti lavori di chimica organica, fra i quali quello di Williamson: *Sur la théorie de l'éthérification*; qua e là trovansi alcune osservazioni proprie ma quasi illeggibili.

Questi manoscritti erano posseduti dal conte Luigi Nomis di Cosila, Conservatore dei Regi Archivi di Corte ed amicissimo della Casa Avogadro, e furono dal figlio conte Augusto Nomis, senatore, e sindaco di Torino nel 1860-61, legati al Municipio di Torino con testamento 7 gennaio 1876. Quando il conte Nomis morì nel 1881 i manoscritti furono consegnati al Municipio e provvisoriamente depositati al Museo Civico, per essere poi consegnati alla Biblioteca Civica.

Questi manoscritti, ben rilegati in 75 volumi, sono con molta cura conservati nella Biblioteca Civica di Torino, e furono così bene ordinati per cura dell'assessore alle Biblioteche sen. prof. Chironi e del bibliotecario dott. Enrico Mussa. A questi due egregi uomini la gratitudine dei chimici.

Dall'egregio dottor Mussa ho avuto molte agevolezze per poter esaminare i numerosi manoscritti e all'occorrenza farli fotografare. Lo ringrazio vivamente.

Pochi altri manoscritti si conservano presso la R. Accademia delle Scienze di Torino (fra i quali le due Memorie accennate ai numeri 1 e 2 della *Bibliografia*) e presso la Famiglia.

DOCUMENTI

A) *Atto di nascita.*

Non tutti sono d'accordo nell'ammettere il 9 agosto come data della nascita dell'Avogadro. Il Romani, il Trompeo e tutti coloro che hanno attinto le notizie biografiche da questi due sovranominati, ammettono il 9 agosto. Il Botto (loco citato), che fu allievo e collaboratore dell'Avogadro, indica il mese di giugno. Nel *Poggendorff's Biographisch-Literarisches Handwörterbuch*, volume III, si trova indicato il 9 giugno: ciò ha importanza, perchè la notizia biografica che si trova in questo *Handwört.* è stata comunicata dall'autore stesso ed è segnata (Or), cioè *Originalmittheilungen der Autoren*. Il Schaedler nel *Biogr.-liter. Handw.* indica anch'esso il 9 giugno. Anche l'Heller nella sua *Geschichte d. Physik v. Aristoteles bis auf d. neueste Zeit*, 2° volume, 1882-84 (in *Griesbach Physik.-Chem. Propaed.*, 1895, pag. 1881), dà il 9 giugno.

Parrebbe dunque il più probabile fosse vera la data 9 giugno. Però in vista di queste contraddizioni, e per togliere ogni dubbio, nel 1901 ho fatto ricerca dell'atto di nascita, che ho trovato nella parrocchia del Carmine in Torino e che debbo alla cortesia di quel signor Parroco.

Die 10 augusti 1776, baptizatus fuit per me infrascriptum infans, natus pridie huius diei paulo ante mediam noctem, filius Ill.morum D.norum equitis et senatoris Philippi et Annae Mariae, natae Vercellone, Jugalium Avogadro de Quaregna et Cereto, cui nomen impositum fuit Laurentius Romanus Amedeus Carolus. Patrini fuere Per Illus.es D.ni Advocatus Carolus Albertus Alasia, Loci Caballarii Maioris, et Anna Maria Bon, incola huius Civitatis et Paroeciae.

Baptizabat Rev.dus P. Telesforus Sica Bennensis V.tus.

Resterebbe così dimostrato essere veramente il 9 agosto la data della nascita, benchè l'Avogadro stesso abbia dato, forse per distrazione, 9 giugno.

Alcuni affermano erroneamente che l'Avogadro morì nel 1850.

B) *Nomina a Professore in Vercelli.*

Sulla data della nomina di Avogadro a Professore di matematica e di fisica in Vercelli vi sono delle discordanze. In un documento non esatto trovasi affermato che l'Avogadro fu nominato Professore nella città di Vercelli il 25 marzo 1811; in un altro si afferma che fu nominato il 31 ottobre 1815.

Nell'Archivio di Stato di Torino esiste però il decreto di nomina dell'Avogadro a Vercelli e porta la data 7 novembre 1809, come già scrissi nel mio opuscolo: *Am. Avogadro e la teoria molecolare*, Torino 1901. Ecco il decreto sovra ricordato:

À M. Amé Avogadro,
Répétiteur au Pensionnat de l'Académie (Bielle).

Le 7 9bre 180

J'ai l'honneur de vous prévenir qu'en suite de la démission donnée par M. le Directeur du Collège de Verceil, je vous ai nommé *provisoirement* à cette place importante, savoir de Directeur et Professeur.

Je vous prie, M., de vouloir bien vous y rendre le plus tôt possible, et d'agréer les assurances de la considération distinguée avec laquelle

Votre &
Pour M. le Recteur en mission
Le Prof. de Litt. Italienne autorisé
(Signé) REGIS FRANÇOIS.

Nel detto Archivio esiste una lettera in data 19 gennaio 1810 diretta a: *M. Avogadro Prof. de Mathématique et Directeur provisoire du Collège de Verceil* (Sesia), la quale si riferisce alla giurisdizione dell'Avogadro anche sulle scuole primarie, per l'andamento di queste, ecc.

C) *Nomina a Professore nell'Università di Torino.
Proposte di Avogadro pel nuovo insegnamento.*

Trascrivo qui le lettere di nomina di Avogadro a Professore nell'Università quali si trovano nell'Archivio della nostra Università:

Il 22 luglio 1820.

Ho l'onore di comunicare alla S. V. Ill.ma Ecc. che S. M. si è degnata di nominare il Sig. Conte Franchi, Professore di Archeologia ed il Sig. Cav. Avogadro, Professore di Fisica in cotesta R. Università.

Sebbene, per non essere sin'ora determinato lo stipendio che loro si assegnerà, nè la parte della fisica che dovrà insegnarsi dal predetto sig. Cav. Avogadro, non siasi ancora spedite le rispettive loro Patenti di nomina, favoriranno, ciò non di meno, le EE. LL. di darne loro informazione, e quando che sia potranno divenire alla proposizione di un altro Professore per le scuole di Vercelli, da surrogarsi a detto Sig. Cavaliere.

Ho l'onore di professarmi con distintissimo ossequio

Il Ministro di Stato al Magistrato della Riforma.

Firm.: BALBO.

Il 9 novembre 1820.

Ho l'onore d'annunziare alle SS. LL. Ill.me ed Eccl.me che S. M., con lettere Patenti del 6 di questo mese, si è degnata di nominare il Sig. Conte Franchi di Pont Professore di Archeologia in cotesta R. Università.

Nello stesso tempo, la M. S. si è pur degnata di nominare il Sig. Cav. Avogadro di Quaregna Professore di Fisica in detta Università.

Con lettere mie di quest'oggi, dò avviso ai medesimi della loro nomina. E, con distintissimo ossequio, mi pregio dichiararmi

Il Ministro di Stato al Magistrato della Riforma.

Sotto, per S. E. il Ministro,
il P.mo Uff.: MANGIARDI.

Il 6 gennaio 1821.

S. M., avendo approvata la proposizione contenuta nella rappresentanza di cotesto Magistrato in data del 26 detto scaduto dicembre, si è degnata di firmare il 2 del corr. un Viglietto, con cui i due Professori di fisica in cotesta R. Università vengono nominati soggetti soprannumerari nella classe matematica.

Mentre ho l'onore di renderne partecipi le SS. LL. Ill.me ed Eccl.me, ho pure quello di protestarmi con distinto ossequio

Il Ministro di Stato al Magistrato della Riforma.

Il sost.: BALBO.

Risulta anche che l'Avogadro sin dal 18 settembre 1819 si era ritirato dalla cattedra di Vercelli. Nell'Archivio della nostra Università esiste la comunicazione seguente:

Il 18 settembre 1819.

A norma del sentimento manifestato da cotesto Magistrato nella sua rappresentanza del 10 corrente, si è S. M. degnata di accordare, con Biglietti di ieri, le proposte pensioni di ritiro a tutti i Professori in detta rappresentanza accennati, e di assegnare un annuo trattenimento di lire 300 al Sig. Cav. Avogadro di Quaregna, di lire 200 al Sig. Carlo Lobetti e di altre 200 al Sig. Sacerdote Galvagna.

Rendo di ciò partecipe le SS. LL. ed Eccl.me.

*S. E. il Conte Balbo, Ministro di Stato
al Magistrato della Riforma.*

Firm.: BALBO.

Da un manoscritto inedito dell'Avogadro, che debbo alla cortesia del pronipote conte capitano Filippo Avogadro, risulta che Amedeo Avogadro aveva già avuto alla fine del 1819 l'assicurazione della prossima nomina a Professore di fisica sublime, ed anzi era stato incaricato di preparare un progetto per l'impianto della nuova cattedra alla quale doveva essere annesso un nuovo Laboratorio o Gabinetto di fisica. La cattedra avrebbe dovuto essere anche sperimentale e quindi più propriamente di *fisica superiore* che non di *fisica-matematica*. Il manoscritto di cui ho dato la fotografia della prima pagina consta di poco più che 3 fitte pagine di 18 × 14, di pugno dell'Avogadro. Espone al ministro d'allora le sue idee in proposito. Lo scopo della cattedra doveva essere: *che fosse frequentata da quelli che dopo aver finito il loro corso ordinario di filosofia aspirassero alla carriera di professori di scienze*, ecc. Propone la formazione di un nuovo Gabinetto con apparecchi e strumenti diversi da quelli del Gabinetto di fisica sperimentale, ecc. È un vero progetto di studi di fisica superiore quale poi più in grande, anche per altre scienze, fu tentato dal Matteucci nel 1866 colla creazione dell'*Istituto di Studi Superiori e di Perfezionamento* in Firenze. Anche qui l'Avogadro aveva delle vedute larghe ed importanti. Ecco il prezioso documento:

Ecc. len.

(persona terza e sottoscritto).

Quando ebbi l'onore di avere una conferenza con lei nell'autunno dell'anno 1816, ella si degnò manifestarmi un suo pensiero tendente al nobilissimo scopo di mettere questo nostro paese al livello delle cognizioni più esatte che si vanno di giorno in giorno propagando negli altri paesi d'Europa, nelle scienze naturali, e tosto prender parte alle più luminose scoperte che vi si vanno facendo coi mezzi ed istrumenti sempre più perfetti che le matematiche, e le arti forniscono ai loro coltivatori: cioè d'istituire un gabinetto di fisica in cui si potessero almeno ripetere tutte le esperienze più recenti, ed anche, se fosse possibile, ampliarle e perfezionarle, ed aggiungere qualche cosa ai loro risultati, se non trovarne dei nuovi, al che mi parve V. E. convinta non poter servire gli strumenti che appartengono all'attuale gabinetto di fisica, annesso alla cattedra di fisica sperimentale, come quelli, che (eccettuate alcune poche machine d'un uso generale, come la machina elettrica, la machina pneumatica etc.), non tendono che a render commoda la dimostrazione in pubblico delle verità più conosciute in fisica, e non sono proprii per la lor natura e costruzione a esperienze di ricerca, e da farsi con quella precisione che sola addi nostri può condurre a nuove scoperte in questa scienza.

V. E. per la singolar bontà che mi ha sempre dimostrato si compiacque inoltre di lasciarmi vedere che a questa istituzione ella avrebbe inteso di applicare la mia

tenue opera, e che questa era una delle incumbenze in vista delle quali ella aveva destinato di fissare in qualche maniera la mia esistenza a Torino.

Quest'ultima a me favorevolissima risoluzione ella l'ha poi nello scorso autunno, per somma sua degnazione, mandata ad effetto, col propormi a S. M. per l'onorevolissimo incarico di Professore della nuova cattedra di fisica sublime, da frequentarsi da quelli che, dopo aver finito il loro corso ordinario di filosofia, aspirassero alla carriera di professori di questa facoltà; altra istituzione non meno utile per lo avanzam. degli studi fisici presso di noi, che riempie una lacuna che realm. esisteva nel nostro sistema di publico insegnam. Onde non mi resta più a questo riguardo che a fare ogni sforzo per corrispondere in qualche modo per quanto i miei scarsi talenti lo permettono alla aspettaz. di V. S. e alla non meritata confidenza che ella ha collocato in me, nel chiamarmi a riempierne le difficili funzioni.

Ma questa stessa istituzione verrebbe appunto ad avere ora il suo intiero complemento per l'unione che vi si facesse di un gabinetto di fisica quale V. E. l'avea sin dall'epoca suddetta divisato, e senza il quale dovrebbero il Professore e gli allievi limitarsi a esporre, e studiare teoricamente quelle scoperte per cui in questi ultimi tempi si illustrarono i dotti de' paesi stranieri, senza mai poterne riprodurre e mettere sotto occhio i risultati, solo mezzo di capirli in tutta la loro estensione prendendone pratica; non che aspirare ad aumentarne, con lustro anche della nostra patria, la massa, e partecipando così colle altre nazioni d'Europa alla gloria di rimuovere i limiti delle umane cognizioni nelle scienze progressive.

Il sottoscritto non dubita di asserire di nuovo ciò che V. E. stessa ha già riconosciuto: il gabinetto di fisica già esistente non è stato mai destinato, nè può venir destinato a quest'uso; esso ne ha un altro, che conviene, come si è già accennato, alla specie di insegnamento a cui è annesso, e quelle persone che sono al corrente degli attuali progressi delle scienze fisiche, e con cui il sottoscritto ha avuto occasione di parlarne, sono su questo punto pienam. d'accordo. Poichè V. E. ha stabilita una nuova cattedra per formare dei Professori in questa parte, nulla pare più vantaggioso e più naturale di aggiungervi pure una collezione di strumenti quali si richiedono per la pienezza della istruzione degli allievi, per la riputazione della nuova scuola e dei progressi degli studii in Piemonte presso gli stranieri, e il sottoscritto crede di dover aggiungere per la soddisfazione, e perfezionamento delle cognizioni del Professore medesimo.

Dietro a queste riflessioni il sottoscritto si fa animo a sottoporre al giudizio di V. E. un progetto di stabilimento di questo genere, che sarebbe annesso alla cattedra di fisica sublime, e che supplica medesim. V. E. di prender in considerazione e dare quindi a questo riguardo quelle disposizioni che crederà opportune per quest'istituzione, o sotto questa o sotto quella migliore forma che ella giudicherà.

Il sottoscritto crederebbe adunque che essa si potrebbe ordinare a un dipresso nella maniera seguente. Lo stabilimento di cui si tratta sarebbe eretto sotto il nome di *Regio stabilimento per la verificazione delle scoperte fisiche*, che sembra il più proprio a distinguerlo da quello già esistente, annesso alla cattedra di fisica

sperimentale, e indicare il suo principale scopo. Questo nuovo stabilimento sarà essenzialmente annesso alla cattedra di *Fisica sublime*, e il Professore di questa scuola ne sarebbe il *Direttore*. Sarà ufficio del direttore il ripetere le sperienze più importanti su cui si fondano le recenti scoperte di fisica, a misura che verranno pubblicate; verificarne i risultati, ed anche ampliarli se è possibile variando opportunamente le sperienze medesime o eseguendone altre da lui immaginate: e potrà, per tale oggetto, associarsi anche i Professori delle diverse parti più da vicino collegate e in contatto con quella di cui è incaricato e approfittare de' loro lumi e soccorsi. Porrà queste sperienze sott'occhio ai suoi allievi, e li eserciterà a ripeterle da loro medesimi, servendosi opportunamente degli strumenti a ciò destinati e a tal fine li inviterà ad assistervi nei giorni di vacanza, od anche negli altri giorni fuori delle ore fissate per la scuola, ogniquale volta vi saranno nuove scoperte da verificare, o lo stimerà opportuno per loro istruzione.

Uno degli allievi potrà essere particolarmente applicato allo stabilimento, col l'obbligo di assistere il direttore in tutte le operazioni relative al suo ufficio, e con uno stipendio proporzionato. Vi sarà inoltre un machinista o aiutante addetto al medesimo stabilimento, con uno stipendio, per eseguire le operazioni puramente meccaniche, o che il direttore gli ordinerà, e che perciò dovrà trovarsi al gabinetto nelle ore che egli gli indicherà; potrà altronde il direttore, in caso di qualche operazione straordinaria, prezzolare a spese dello stabilimento quel numero di persone che stimerà necessario per eseguirla.

Il locale dello stabilimento sarà o nel palazzo dell'Università, o in qual altro si stimerà, e se fosse possibile attiguo alla sala destinata per la scuola di fisica sublime, e dovrà esser composto almeno di due camere, l'una per custodirvi le machine ed istrumenti massime di più delicata costruzione, l'altra per servir di laboratorio, per la preparazione delle sperienze.

Il Professore attuale di fisica sublime avrà cura di far costrurre nel paese, o anche se è necessario procurare dagli artefici stranieri più rinomati, per la prima volta, tutti quegli stromenti che crederà necessari al nuovo stabilimento, e il direttore dell'azienda economica della R. Università sarà incaricato di dare per l'interno del locale quelle disposizioni che si credessero opportune per la miglior collocazione e conservazione dei medesimi.

Per questo primo provvedimento degli stromenti o sarà fissata una somma, e posta alla disposizione del direttore, il quale renderà quindi conto del suo impiego coll'indicazione dei diversi stromenti di cui avrà fatto acquisto per lo stabilimento (la qual somma il sottoscritto crede che non dovrebbe essere minore di dieci mille lire, stante la perfezione degli stromenti che si richiedono per corrispondere allo scopo dello stabilimento), oppure il direttore darà anticipatamente una nota degli stromenti che si propone di acquistare, e del loro scopo approssimativo, e se ne ordinerà il pagamento ai rispettivi artefici a misura che si eseguiranno.

Per le spese successive poi, necessarie sia per lo eseguitamento delle sperienze, sia per l'acquisto di nuovi stromenti che potessero credersi necessari, sarà pure

fissata una somma annua, che il direttore distribuirà nella maniera che crederà più conveniente, dando però una nota distinta dei diversi oggetti a cui l'avrà impiegata; e se occorre qualche spesa straordinaria, potrà anche, sulla rappresentanza del direttore, concedersegli un supplemento particolarmente destinato all'oggetto che egli indicherà.

Per rendere più proficue per l'istruzione generale la operazioni che formano l'oggetto del nuovo stabilimento, e farle conoscere più facilmente e più rapidamente anche agli stranieri, e dare così maggior lustro allo stabilimento medesimo potrà il direttore incaricarsi di pubblicare un giornale o mensile o almeno per trimestri, in cui, dopo avere esposto colla maggior precisione possibile i risultati più degni di attenzione, ottenuti ne' diversi paesi d'Europa, che verranno successivamente pubblicati ne' giornali stranieri, e tendenti ad aumentare la scienza fisica, indicherà quelli che egli e i suoi colleghi incaricati di altri rami di scienze fisiche avranno ottenuti ripetendo e variando le sperienze su cui si erano stabiliti, onde confermarli, modificarli, od ampliarli; e consegnerà anche i fatti affatto nuovi che potesse riuscire a lui o a quei professori che si associeranno a' suoi lavori, di osservare sopra i diversi punti della scienza fisica. Questo giornale potrà indicarsi col titolo di *Giornale del Regio stabilimento di Torino per la verificazione delle scoperte fisiche*. Questo giornale sarà stampato a spese dell'erario delle R. Università, e gli altri Professori potranno anche inserirvi quegli articoli che stimeranno sul ramo di scienze fisiche di cui sono particolarmente incaricati, e per far conoscere i loro lavori in questa parte.

Ecco adunque le idee del sottoscritto relativamente alla forma che si potrebbe dare al nuovo stabilimento. Egli esprime di nuovo con confidenza e franchezza il suo vivo desiderio per l'erezione di un simile stabilimento, che egli riguarda come necessario per dare all'insegnamento, di cui è stato incaricato, quell'utilità e animamento di cui lo crede suscettibile, e con cui solo egli potrà in qualche modo tentar giustificare la scelta che V. E. ha fatto di lui per la nuova cattedra, e non dubita che lo zelo di cui V. E. è animata per l'istruzione pubblica, e per la coltura e il lustro del nostro paese, e di cui ha già tante prove, la porterà ad aggiungere ancora questo beneficio insigne agli altri che ha già fatti in questo ramo d'istruzione, e a favore del sottoscritto medesimo, per lo che mentre gli rinnova l'attestato della più alta riconoscenza e profondo rispetto, passa a dichiararsi, etc.

Però poco più di un anno dopo, la cattedra, causa i moti del 1821, veniva soppressa.

D) *Soppressione della Cattedra dopo i moti politici del 1821.*

Per ciò che riguarda la soppressione della cattedra d'Avogadro è detto a pag. III, ove trovasi anche in nota il decreto di destituzione di varî professori. Due anni dopo quel decreto, e precisamente

il 3 aprile 1824, fu confermata all'Avogadro la pensione di L. 300 con biglietto 18 settembre 1819, sovracitato.

E) *Reintegrazione nell'ufficio di Professore nella R. Università.*

Quando il Cauchy lasciò Torino nel 1833 la cattedra di Fisica Sublime fu ridata all'Avogadro, per il quale era stata creata nel 1820; la nuova nomina di Avogadro porta la data del 28 novembre 1834 come risulta dal decreto seguente comunicato al Magistrato della Riforma:

*Insegnamento della Fisica Sublime
affidato al Sig.^r Cav.^e AVOGADRO DI QUAREGNA.*

Il Re di Sardegna, ecc.,

Mag^{ri} Fedeli ed Amati N^{ri}: Abbiamo ravvisate giustissime le considerazioni da voi fatte circa alla convenienza di provvedere temporaneamente alla Cattedra di Fisica sublime in codesta nostra Università, rimasta vacante dopo la partenza del Prof. Cav. Cauchy, e di destinare all'insegnamento provvisorio di essa il Cavaliere Amedeo Avogadro di Quaregna, Mastro Uditore nella nostra Camera dei Conti e Membro della reale nostra Accademia delle Scienze. Pertanto, ben di buon grado vi autorizziamo ad affidare provvisoriamente, finchè venga da noi altrimenti disposto, l'insegnamento di detta Cattedra al predetto Cavaliere Avogadro di Quaregna, persuasi ch'egli, siccome già si distinse altra volta in modo lodevolissimo nell'insegnamento di questa scienza medesima, vorrà ora con pari zelo e talento disimpegnarne le incombenze. Nel rendervi partecipi di questa nostra determinazione, acciò ne curiate l'eseguimento, preghiamo il Signore che vi conservi.

Dato a Genova, addì 28 di novembre 1834.

Al Magistrato della Riforma.

Firm.: C. ALBERTO.

Sotto. DE L'ESCARENE.

F) *Corrispondenza.*

Avogadro era in corrispondenza con alcuni dei principali naturalisti, fisici e chimici del suo tempo, quali De la Rive, De Saussure, Regnault, Faraday, Mossotti, Matteucci, Plana, ecc. Io mi limito a pubblicare alcune delle lettere inedite trovate fra le carte dell'Avogadro:

Col celebre astronomo Plana l'Avogadro era in ottimi rapporti di amicizia, specialmente nei primi tempi. Ecco quanto il Plana scriveva all'Avogadro nel 1816 nell'inviargli il calcolo di cui è fatto cenno nella

Memoria: *Sul calorico specifico dei gaz composti paragonato a quello dei loro gaz componenti*, pubblicata nel 1816-1817 (Vedi questo volume, pag. 116-117):

Torino, 29 ottobre 1816

Monsieur,

Notre ami Bidone m'a communiqué votre lettre du 26 octobre, par laquelle je vois que vous avez parfaitement saisi l'objection que la lecture de votre intéressant mémoire m'avait fait naître, il y a quelques jours.

Maintenant que mes idées se sont de nouveau portées sur ce sujet, il me semble d'avoir mis hors de doute, que, d'après votre principe, le pouvoir attractif doit être proportionnel au carré du calorique spécifique. Voici, Monsieur, mon raisonnement.

.

Je suis charmé d'avoir cette occasion pour vous témoigner que il y a bien du tems que j'ai appris à vous estimer particulièrement par la lecture des mémoires que vous avez publiés. Je voudroy bien qu'une heureuse combinaison vous fixât à Turin, mais il est très-rare de voir les hommes occuper les places qui sont dues à leur mérite.

Je vais différer de quelques jours avant d'envoyer votre mémoire à Milan pour attendre votre reponse.

J'ai l'honneur de vous saluer bien sincerement.

V.e Devoué Serviteur

PLANA.

Ecco quanto scriveva Théod. de Saussure all'Avogadro che a lui aveva inviato in dono gli ultimi due volumi della sua *Fisica de' corpi ponderabili*:

Genève, le 11 sept 1842

Monsieur,

Je voudrais pouvoir vous témoigner combien je suis honoré et reconnaissant de l'envoi que vous m'avez fait des deux derniers volumes de votre important ouvrage sur la Physique des corps ponderables. Tout ce qui j'en ai lu m'a montré l'étendue, l'exactitude de votre travail et la sagacité des observations dont vous l'avez enrichi. Il met le lecteur au courant des nouvelles decouvertes; il est assez étendu pour dispenser de recourir aux sources originales et il donne avec plus de precision leurs resultats.

Je dois en particulier vous remercier Monsieur de l'usage que vous avez fait des travaux de mon Pere, du role que vous leur accordez et de la manière dont vous les avez exposés.

Veillez agréer l'assurance de la haute considération avec laquelle j'ai l'honneur d'être, Monsieur,

Votre très humble et obeissant serviteur

THÉODORE DE SAUSSURE.

L'Avogadro era in corrispondenza anche con il Faraday il quale ne aveva grande stima.

Pubblico volentieri la lettera seguente del Faraday all'Avogadro anche perchè è di quel periodo in cui il grande fisico e chimico inglese sentiva la stanchezza dell'immenso lavoro e lo preoccupava specialmente l'indebolimento della memoria. Si può dire che dal 1840 al 1844 restò quasi inoperoso. Ricevuti i due volumi della *Fisica de' corpi ponderabili*, scrisse all'Avogadro la lettera seguente:

ROYAL INSTITUTION.

Londra, 40 agosto 1842.

Mio caro Signore,

La cortesia che voi mi avete sempre mostrata e particolarmente nella vostra ultima nota, mi obbliga a scrivervi, sebbene una lettera per posta possa forse non valere il disturbo ch'essa sarà per recarvi.

Se sapessi come altrimenti comunicare con voi, me ne varrei volentieri. Ricevetti di volta in volta i due primi volumi della vostra grande opera e, sebbene io legga l'italiano con stento, pure ho tratto da essi molto profitto. Farò in modo di procurarmi immediatamente gli altri due volumi da Parigi. Vorrei potervi ringraziare, come ho detto, di questo lavoro e dei vostri gentili pensieri nel farmene dono.

Ogni giorno mi sento meno degno di tali attenzioni, perchè ora non sono più in grado di lavorare com'ero solito e neppur di tentare di farlo. Tuttavia posso godere dei lavori e delle scoperte degli altri e rallegrarmi ch'essi mi vogliano in qualche modo associato con loro.

Vi ho in diverse volte mandate le copie delle mie *Experimental Researches*, via via che si stampavano, e, se le avete ricevute, spero le gradirete come segno della mia considerazione per i vostri alti meriti, operosità e zelo per la causa della scienza. Io ve le inviai per mezzo del sig. Robertson, nostro segretario alla Royal Society, il quale credo le abbia mandate insieme colle *Philosophical Transactions*, ma so che molte copie per altri paesi non giunsero a destinazione e non so se queste per voi abbiano avuto miglior fortuna.

Vorrei avere qualche novità da comunicarvi, ma presentemente mi si proibisce tanto di lavorare quanto di leggere, e ciò, insieme con una cattiva memoria, rende la mia mente quasi vuota rispetto a quelle che sono più attive nel campo della scienza.

Con sentiti ringraziamenti per la vostra cortese premura e più caldi auguri per la vostra salute e felicità e colla più profonda considerazione per i vostri meriti, sono, mio caro Signore,

il vostro riconoscente e fedel servo
M. FARADAY.

In un'altra lettera datata: *Royal Institution* London 29 luglio 1840 aveva scritto all'Avogadro riguardo i due primi volumi della *Fisica*:

«..... Quel lavoro è un profondo studio per un filosofo e deve avervi dato molta fatica, come vi fa ora il più alto onore. Solo vorrei che io potessi apprezzare meritatamente il suo valore e approfittare delle verità in esso contenute ».

N.B. - Nella pubblicazione delle Memorie originali raccolte in questo volume fui validamente aiutato dal mio assistente, dott. Mario Ghiglieno, il quale confrontò tutte le Memorie col testo dell'Autore.

Le **Annotazioni** alle singole Memorie pubblicate in questo volume furono fatte da me e ne assumo intera la responsabilità.

MEMORIE ED ALTRI SCRITTI

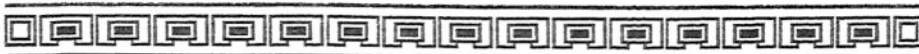
DI

AMEDEO AVOGADRO

ESSAI

D'UNE MANIÈRE DE DÉTERMINER LES MASSES RELATIVES DES
MOLÉCULES ÉLÉMENTAIRES DES CORPS, ET LES PRO-
PORTIONS SELON LESQUELLES ELLES ENTRENT DANS CES
COMBINAISONS ⁽¹⁾.

(1) *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, de Delamé-
therie. Paris, juillet, an 1811, t. LXXIII, pag. 58-76.



I.

M. GAY-LUSSAC a fait voir dans un Mémoire intéressant (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome II) que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très-simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très-simple avec celui de ses composans; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paroissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent, et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très-simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paroît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des *molécules intégrantes* (1) dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes. En effet, si on supposoit que le nombre des molécules contenues dans un volume donné fût différent pour les différens gaz, il ne seroit guère possible de concevoir que la loi qui présideroit à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer,

nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules. Au contraire, on conçoit très-bien que les molécules dans les gaz étant à une distance telle, que leur attraction mutuelle ne peut s'exercer entre elles, leur attraction différente pour le calorique puisse se borner à en condenser une quantité plus ou moins grande autour d'elles, sans que l'atmosphère formée par ce fluide ait plus d'étendue pour les unes que pour les autres, et par conséquent, sans que la distance entre les molécules varie, ou, en d'autres termes, sans que le nombre de molécules contenues dans un volume donné soit lui-même différent. M. Dalton, à la vérité, a proposé une hypothèse directement contraire à cet égard, savoir, que la quantité de calorique soit toujours la même pour les molécules d'un corps quelconque à l'état de gaz, et que l'attraction plus ou moins grande pour le calorique, ne fasse que condenser plus ou moins cette quantité de calorique autour des molécules, et varier par là la distance entre les molécules mêmes; mais dans l'obscurité où nous sommes sur la manière dont cette attraction des molécules sur le calorique s'exerce, rien ne nous peut déterminer *a priori*, pour l'une de ces hypothèses plutôt que pour l'autre, et on seroit plutôt porté à adopter une hypothèse mixte, qui feroit varier la distance des molécules et la quantité de calorique selon des lois inconnues, si celle que nous venons de proposer n'étoit pas appuyée sur cette simplicité de rapport entre les volumes dans les combinaisons des gaz qui paroît ne pouvoir être autrement expliquée.

En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très-aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différens gaz, à

pression et température égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison, est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par exemple, les nombres 1,10359 et 0,07321 exprimant les densités des deux gaz oxygène et hydrogène, lorsqu'on prend celle de l'air atmosphérique pour unité, et le rapport entre les deux nombres représentant par conséquent celui qui a lieu entre les masses de deux volumes égaux de ces deux gaz, ce même rapport exprimera dans l'hypothèse proposée, le rapport des masses de leurs molécules. Ainsi la masse de la molécule de l'oxygène sera environ 15 fois celle de la molécule d'hydrogène, ou plus exactement, elle sera à celle-ci comme 15,074 à 1. De même, la masse de la molécule de l'azote sera à celle de l'hydrogène comme 0,96913 à 0,07321, c'est-à-dire comme 13, ou plus exactement 13,238 à 1. D'un autre côté, comme on sait que le rapport des volumes de l'hydrogène à l'oxygène dans la formation de l'eau est de 2 à 1, il s'ensuit que l'eau résulte de l'union de chaque molécule d'oxygène avec deux molécules d'hydrogène. De même, d'après les proportions en volume, établies par M. Gay-Lussac dans les élémens de l'ammoniaque, des gaz oxide d'azote et nitreux, et de l'acide nitrique, l'ammoniaque résultera de l'union d'une molécule d'azote avec trois d'hydrogène, le gaz oxide d'azote d'une molécule d'oxygène avec deux d'azote, le gaz nitreux d'une molécule d'azote avec une d'oxygène, et l'acide nitrique d'une d'azote avec deux d'oxygène.

II.

Une réflexion paroît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires, devrait avoir

sa masse égale à la somme des masses de ces molécules, et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre des molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourroit avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou, ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse: c'est de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc., du nombre de molécules élémentaires dont étoit formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devrait se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui-ci de demi-molécules, de quarts de molécule, etc., de cette seconde substance; ensorte que le nombre des molécules intégrantes du composé devienne double,

quadruple, etc., de ce qu'il devrait être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte (a) (2).

En parcourant les différens composés gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composans, qui s'adjoint une ou plusieurs fois son volume de l'autre: on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniaque est, comme on sait, double de celui de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxide d'azote est égal à celui de l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxigène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxigène a un volume égal à la somme des deux gaz composans, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux. Ainsi, dans tous les cas il doit y avoir partage des molécules en deux; mais il est possible que dans d'autres cas le partage se fasse en quatre, en huit, etc. La possibilité de ce partage des molécules composées auroit pu être conjecturé, même *a priori*; car sans cela les molécules intégrantés des corps composés de plusieurs substances avec des nombres relatifs de molécules un peu considérables, deviendroient d'une masse excessive en comparaison des molécules des corps simples; on pouvoit donc penser que la nature avoit quelque moyen de les faire rentrer dans l'ordre de ces dernières, et les faits nous ont indiqué l'existence de ce moyen. D'ailleurs une autre considération paroît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit; car comment pourroit-on concevoir sans cela une véritable combinaison entre deux corps

(a) Ainsi la molécule intégranté de l'eau, par exemple, sera composée d'une demi-molécule d'oxigène avec une molécule, ou, ce qui est la même chose, deux demi-molécules d'hydrogène.

gazeux qui se réuniroient à volumes égaux, sans qu'il y eût condensation, ainsi que cela a lieu dans la formation du gaz nitreux? Les molécules restant à la même distance à laquelle l'attraction mutuelle des molécules de chacun des deux gaz ne pouvoit s'exercer, on ne pourroit supposer qu'une nouvelle attraction eût eu lieu entre les molécules de l'un et celles de l'autre; mais dans l'hypothèse du partage, on voit bien que la combinaison réduit réellement deux molécules différentes à une seule, et qu'il y auroit contraction de tout le volume de l'un des gaz, si chaque molécule composée ne se divisoit pas en deux molécules de même nature. M. Gay-Lussac a bien vu que d'après les faits la diminution de volume dans la combinaison des gaz ne peut représenter le rapprochement de leurs molécules élémentaires. Le partage des molécules dans les combinaisons nous explique comment ces deux choses peuvent être rendues indépendantes l'une de l'autre.

III.

M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molécules dans les combinaisons, a tâché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée.

Ainsi Dalton a supposé (*a*) que l'eau se formoit par l'union de l'hydrogène et de l'oxigène, molécule à molécule. Il en résulteroit,

(*a*) Dans ce qui suit, je me servirai de l'exposition des idées de Dalton, que Thomson nous a donnée dans son *Système de Chimie*.

d'après le rapport en poids de ces deux composans, que la masse de la molécule de l'oxygène seroit à celle de l'hydrogène environ comme $7\frac{1}{2}$ à 1, ou, d'après les évaluations de Dalton, comme 6 à 1 (3). D'après notre hypothèse ce rapport est double, savoir de 15 à 1, comme on a vu. Quant à la molécule de l'eau, elle devoit avoir sa masse exprimée par $15 + 2 = 17$ environ, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'y avoit pas partage de la molécule en deux; mais à cause de ce partage elle se réduit à la moitié $8\frac{1}{2}$, ou plus exactement 8,537, comme on le trouveroit aussi immédiatement en divisant la densité de la vapeur aqueuse 0,625, selon Gay-Lussac, par la densité de l'hydrogène 0,0732. Cette masse ne diffère de 7, que Dalton lui assigne, que par la différence dans l'évaluation de la composition de l'eau; ensorte qu'à cet égard le résultat de Dalton se trouveroit à peu près juste par la combinaison de deux erreurs qui se compensent, celle sur la masse de la molécule de l'oxygène et celle de n'avoir pas égard au partage.

Dalton suppose que dans le gaz nitreux la combinaison de l'azote et de l'oxygène se fait de molécule à molécule: nous avons vu que cela est effectivement ainsi d'après notre hypothèse. Ainsi Dalton auroit trouvé la même masse de molécules que nous pour l'azote, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'étoit pas parti d'une évaluation différente de celle de l'oxygène, et s'il avoit suivi précisément la même évaluation des quantités des élémens du gaz nitreux en poids; mais en supposant la molécule de l'oxygène moindre de la moitié de la nôtre, il a dû faire aussi celle de l'azote égale à moins de la moitié de celle que nous lui avons assignée, savoir, 5 au lieu de 13. Quant à la molécule du gaz nitreux même, le défaut de la considération du partage rapproche encore le résultat de Dalton du nôtre; il l'a fait de $6 + 5 = 11$, tandis que selon nous elle

est $\frac{15 + 13}{2} = 14$ environ, ou plus exactement, $\frac{15,074 + 13,238}{2} = 14,156$,

comme on le trouveroit aussi en divisant 1,03636, densité du gaz nitreux, selon Gay-Lussac, par 0,07321. Dalton a encore établi de la même manière que les faits nous l'ont donné, le nombre relatif des molécules dans la composition de l'oxide d'azote et de l'acide nitrique, et la même circonstance a rectifié le résultat de la grosseur de la molécule par rapport au premier; il la fait de $6 + 2.5 = 16$, tandis

que selon nous, elle doit être $\frac{15,074 + 2.13,238}{2} = 20,775$, nombre

qu'on obtient de même en divisant 1,52092, densité du gaz oxide d'azote, selon Gay-Lussac, par celle du gaz hydrogène.

Quant à l'ammoniaque, la supposition de Dalton sur le nombre relatif des molécules dans sa composition, seroit entièrement fautive selon notre hypothèse; il y suppose l'azote et l'hydrogène unis molécule à molécule, tandis que nous avons vu qu'une molécule d'azote s'y adjoint trois molécules d'hydrogène. Selon lui, la molécule de

l'ammoniaque seroit $5 + 1 = 6$; selon nous elle doit être $\frac{13 + 3}{2} = 8$,

ou, plus exactement, 8,119, comme cela peut se déduire aussi immédiatement de la densité du gaz ammoniaque (4). Le partage de la molécule que Dalton n'a pas fait entrer dans son calcul, corrige encore ici en partie l'erreur qui résulteroit de ses autres suppositions.

Toutes les combinaisons que nous venons de parcourir, résultent de l'union d'une molécule de l'un des composans avec une ou plusieurs molécules de l'autre. L'acide nitreux nous présente une autre combinaison de deux de ces mêmes substances dont nous avons parlé, dans laquelle les deux termes du rapport entre le nombre des molécules sont tous deux différens de l'unité. En effet, il résulte des

expériences de Gay-Lussac à cet égard (même volume de la *Société d'Arcueil* déjà cité), que cet acide est formé d'une partie en volume d'oxygène et trois de gaz nitreux (5), ou, ce qui revient au même, de trois parties d'azote et cinq d'oxygène; d'où il suivroit, d'après notre hypothèse, que sa molécule, abstraction faite de tout partage qu'il puisse y avoir, seroit composée de 3 molécules d'azote et 5 d'oxygène; mais on peut ramener cette manière de composition à la forme plus simple des précédentes, en la considérant comme le résultat de l'union d'une molécule d'oxygène avec trois de gaz nitreux, c'est-à-dire avec trois molécules composées chacune d'une demi-molécule d'oxygène et d'une demi-molécule d'azote, ce qui renferme le partage de quelques-unes des molécules de l'oxygène qui entrent dans celle de l'acide nitreux. En ne supposant point d'autre partage, la masse de cette dernière molécule seroit 57,542, celle de l'hydrogène étant prise pour unité, et la densité du gaz acide nitreux seroit 4,21267, la densité de l'air étant prise pour unité; mais il est probable qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à moitié; il faut attendre que l'on ait déterminé cette densité par l'expérience.

IV.

Parcourons encore quelques autres combinaisons qui peuvent nous donner, selon notre hypothèse, des connoissances au moins conjecturales sur les masses relatives des molécules, et sur leur nombre dans ces combinaisons, et comparons-les avec les suppositions de Dalton.

M. Gay-Lussac a fait voir qu'en supposant que l'acide sulfurique sec est composé de 100 de soufre et 138 d'oxygène en poids, ainsi que les derniers travaux des chimistes l'ont établi, et que la densité du gaz acide sulfureux est 2,265, celle de l'air étant prise pour unité,

comme Kirwan l'a déterminée, et en admettant que l'acide sulfurique est composé de deux parties en volume de gaz acide sulfureux et une de gaz oxigène, ainsi que cela résulte des expériences de Gay-Lussac, le volume de l'acide sulfureux est à peu près le même que celui du gaz oxigène qui y entre; et cette égalité se trouveroit exacte si les bases sur lesquelles on a établi le calcul l'étoient elles-mêmes. Si on suppose la détermination de Kirwan exacte, et qu'on rejette toute l'erreur sur l'analyse de l'acide sulfurique, on trouve dans l'acide sulfureux que 100 de soufre en poids prennent 95,02 d'oxigène, et par conséquent dans l'acide sulfurique $95,02 + \frac{95,02}{2} = 142,53$, au lieu de 138. Si au contraire on suppose l'analyse de l'acide sulfurique exacte, il s'ensuivra que l'acide sulfureux contient 92 d'oxigène sur 100 de soufre, et sa pesanteur spécifique devra être 2,30314 au lieu de 2,265.

Une réflexion paroît nous porter à prendre le premier parti, jusqu'à ce que la densité du gaz acide sulfureux ait été confirmée ou rectifiée par de nouvelles expériences; c'est qu'il a dû y avoir dans la détermination de la composition de l'acide sulfurique, une cause d'erreur tendante à augmenter la quantité du radical, ou, ce qui revient au même, à y diminuer celle de l'oxigène. Cette détermination a été faite par la quantité d'acide sulfurique sec produit. Or il paroît à peu près certain que le soufre ordinaire contient de l'hydrogène; on a donc ajouté au poids véritable du radical, celui de cet hydrogène qui a dû se convertir en eau dans cette opération. Je supposerai donc l'acide sulfureux composé de 92,02 d'oxigène sur 100 de soufre, ou plutôt de radical sulfurique, au lieu de 92 (a).

(a) Ceci étoit écrit avant que j'eusse vu le Mémoire de M. Davy sur l'acide oximuriatique qui contient aussi de nouvelles expériences sur le soufre et le phosphore. Il y détermine la densité du gaz acide sulfureux, et ne la trouve que

Pour déterminer maintenant la masse de la molécule du radical sulfurique, il faudroit savoir quelle seroit la proportion en volume de ce radical supposé gazeux, par rapport à l'oxygène dans la formation de l'acide sulfureux. L'analogie tirée des autres combinaisons dont nous avons déjà parlé, où il y a en général redoublement de volume, ou partage de la molécule en deux, nous porte à supposer qu'il en est de même de celle dont il s'agit, c'est-à-dire, que le volume du gaz de soufre est la moitié de celui de l'acide sulfureux, et par conséquent aussi du gaz oxygène qui y entre. Dans cette supposition, la densité du gaz de soufre sera à celle de l'oxygène comme 100 à $\frac{95,02}{2}$, ou 47,51; ce qui donne 2,323 pour cette densité du gaz de soufre, en prenant pour unité celle de l'air. Les masses des molécules étant, selon notre hypothèse, dans le même rapport que les densités des gaz auxquels elles appartiennent, la masse de la molécule du radical sulfurique sera à celle de l'hydrogène comme 2,323 à 0,07321, ou comme 31,73 à 1. Une de ces molécules combinées, d'après ce que nous avons dit, avec deux d'oxygène, formera l'acide sulfureux (abstraction faite du partage), et combinée encore avec une molécule d'oxygène de plus, formera l'acide sulfurique. D'après cela, l'acide sulfureux sera analogue, pour le nombre relatif des molécules de ses composans, à l'acide nitrique, et l'acide sulfurique n'aura point d'analogue relativement à l'azote. La molécule de l'acide sulfureux, en égard au partage, sera égale à $\frac{31,73 + 2 \cdot 15,074}{2}$, ou 30,94, comme

de 2,0967, ce qui donne une nouvelle force aux réflexions que je faisais ici. Si on admet cette densité, on trouve que dans l'acide sulfureux 100 de soufre prennent 111 d'oxygène en poids, et dans l'acide sulfurique 167 au lieu de 138; mais peut-être cette densité du gaz acide sulfureux, selon Davy, pêche-t-elle par défaut.

on l'obtiendrait aussi immédiatement en divisant la densité 2,265 du gaz acide sulfureux par celle du gaz hydrogène. Quant à celle de l'acide sulfurique, on ne peut la déterminer, parce qu'on ne sait s'il y a encore partage ultérieur, ou non, de la molécule dans sa formation (a).

(a) M. Davy, dans le Mémoire cité, a fait les mêmes suppositions sur le nombre relatif des molécules d'oxygène et de radical dans les acides sulfureux et sulfurique. En partant d'ailleurs de la détermination de la densité du gaz acide sulfureux, on trouve que la densité du radical sulfurique seroit 1,9862, et sa molécule en prenant pour unité celle de l'hydrogène 27,13. Davy par un calcul analogue la fixe à la moitié environ, savoir, 13,7, parce qu'il suppose, d'après l'hypothèse de Dalton sur l'eau, la molécule de l'oxygène égale à la moitié environ de la nôtre.

Il trouve la même masse à peu près, savoir 13,4 en partant de la densité du gaz hydrogène sulfuré qui est, d'après ses expériences, 1,0645, résultat peu différent de celui de Kirwan, et supposant que ce gaz (qui contient, comme on le sait, un volume égal au sien de gaz hydrogène uni au soufre) est composé d'une molécule de soufre et d'une d'hydrogène. Comme nous supposons la molécule du soufre à peu près double, nous devons admettre que ce gaz résulte de l'union d'une molécule de ce radical avec deux au moins d'hydrogène, et que son volume est double de celui de ce radical supposé gazeux, comme dans tant d'autres cas. Je dis *au moins* avec deux molécules d'hydrogène, car s'il y avoit déjà de l'hydrogène dans le soufre ordinaire, comme les expériences connues sur cette substance l'indiquent, il faudroit y ajouter cette quantité. Si, par exemple, le soufre ordinaire étoit composé d'une molécule de radical sulfurique et d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré le seroit de trois molécules d'hydrogène sur une de radical. Cela pourroit se décider par la comparaison de la pesanteur spécifique du gaz hydrogène sulfuré, avec celle du gaz acide sulfureux, si on les connoissoit toutes deux exactement. Par exemple, en supposant exacte celle du gaz hydrogène sulfuré, selon Davy, la molécule du radical sulfurique dans la supposition de deux molécules d'hydrogène seulement, seroit 27,08, en prenant celle de l'hydrogène pour unité; mais dans la supposition de trois molécules d'hydrogène, 27,08 seroit encore la somme d'une molécule de radical avec une d'hydrogène, et la première se réduiroit en conséquence à 26,08. Si la densité du gaz acide sulfureux supposée exacte, confirmoit l'un ou l'autre de ces résultats, elle confirmeroit par là l'une ou l'autre de ces hypothèses; mais on n'est pas encore assez d'accord sur ces densités, pour pouvoir tirer aucune conclusion à cet égard, des déterminations qu'on en a jusqu'ici.

Dalton avoit supposé que l'acide sulfurique étoit composé de deux molécules d'oxigène sur une de radical, et l'acide sulfureux d'une molécule d'oxigène et une de soufre. Ces deux suppositions sont incompatibles entre elles, d'après les résultats de Gay-Lussac, selon lesquels les quantités d'oxigène dans ces deux acides, pour une quantité donnée de radical, sont représentées par 1 et $1\frac{1}{2}$. Il est parti d'ailleurs pour la détermination de la molécule, d'une fausse évaluation de la composition de l'acide sulfurique, et ce n'est que par accident que la masse 15, qu'il lui assigne, se trouve avoir avec la masse de celle de l'oxigène, selon lui, un rapport approchant de celui que les masses de ces deux substances présentent selon nos hypothèses.

Le phosphore a tant d'analogie avec le soufre, qu'il paroît qu'on doit supposer aussi que l'acide phosphorique est composé de trois molécules d'oxigène contre une de radical. On peut, dans cette supposition, calculer par approximation la masse de la molécule du radical phosphorique. Rose a trouvé par une méthode analogue à celle qui avoit été employée pour l'acide sulfurique, que l'acide phosphorique contient environ 115 d'oxigène en poids sur 100 de phosphore. Il doit y avoir un peu plus d'oxigène si on suppose que le phosphore contient, comme le soufre, de l'hydrogène; nous pouvons, par approximation, faire cet accroissement dans la même proportion que nous avons vu qu'il auroit lieu pour l'acide sulfurique, d'après la pesanteur spécifique de l'acide sulfureux, et porter ainsi la quantité d'oxigène à 120. On trouve alors, d'après nos hypothèses, que la masse de la molécule du radical phosphorique est environ 38, celle de l'hydrogène étant prise pour unité. Dalton a aussi adopté, pour les acides phosphoreux et phosphorique, des hypothèses analogues à celles qu'il avoit faites pour les acides sulfureux et sulfurique; mais comme il est parti d'évaluations différentes des élémens de ces

acides en poids, il est arrivé à une détermination de la molécule du phosphore, qui ne garde pas même avec celle du soufre, selon lui, le même rapport qu'il y a, selon nous, entre ces deux molécules; il a fixé celle du phosphore à 8, en prenant pour unité celle de l'hydrogène (*a*).

Voyons maintenant quelle conjecture nous pouvons former sur la masse de la molécule d'une substance qui joue dans la nature un beaucoup plus grand rôle que le soufre et le phosphore, savoir, celle du carbone. Comme il est certain que le volume de l'acide carbonique est égal à celui du gaz oxygène qui y entre, si l'on admet que le volume du carbone qui en forme l'autre élément, supposé gazeux, se double par le partage des molécules en deux, comme dans plusieurs combinaisons de ce genre, il faudra supposer que ce volume est la moitié de celui du gaz oxygène avec lequel il se combine, et que par conséquent l'acide carbonique résulte de l'union d'une molécule de carbone et deux d'oxygène, et est ainsi analogue aux acides sulfureux et phosphoreux, selon nos suppositions précédentes. En ce cas on trouve, d'après la proportion en poids entre l'oxygène et le carbone, que la densité du gaz de carbone seroit 0,832, en prenant pour unité celle de l'air, et la masse de sa molécule 11,36, en prenant pour unité celle de l'hydrogène (6). Cette supposition a cependant une difficulté contre elle, c'est de donner à la molécule du carbone une masse

(*a*) M. Davy a adopté pour le nombre des molécules d'oxygène et de radical dans les acides phosphoreux et phosphorique, les mêmes suppositions que nous; et en supposant d'ailleurs toujours la molécule de l'oxygène à peu près la moitié de la nôtre, il trouve 16,5 pour celle du phosphore, ce qui donneroit 33 environ, selon notre évaluation de la molécule de l'oxygène, au lieu de 38. La différence vient de ce que Davy, d'après ses expériences, évalue à 34 parties sur 25, c'est-à-dire à 136 sur 100 de phosphore, la quantité d'oxygène dans l'acide phosphorique, au lieu de 120 que nous y en avons supposé; les expériences ultérieures éclairciront ce point.

moindre que celle de l'azote et de l'oxigène, tandis qu'on seroit porté à attribuer la solidité de son agrégation dans les températures les plus élevées, à une masse plus considérable de molécules, ainsi que cela s'observe dans les radicaux sulfurique et phosphorique. On arriveroit à un résultat qui seroit à l'abri de cette difficulté, en supposant dans la formation de l'acide carbonique, un partage de la molécule en quatre, ou même en huit; car on auroit par là la molécule du carbone double ou quadruple de celle que nous venons d'établir; mais cette composition ne seroit analogue à celle d'aucun des autres acides; et d'ailleurs la forme gazeuse ou non, d'après d'autres exemples que nous en avons, ne paroît pas dépendre uniquement de la grosseur de la molécule, mais aussi de quelqu'autre propriété inconnue des substances. Ainsi nous voyons l'acide sulfureux à la forme de gaz à la pression et température habituelle de l'atmosphère avec une molécule très-considérable, et à peu près égale à celle du radical sulfurique qui est un solide. Le gaz acide muriatique oxigéné a une densité, et par conséquent, une masse de molécules encore plus considérable. Le mercure qui, comme nous verrons ci-après, doit avoir une molécule extrêmement grosse, est cependant gazeux à une température infiniment inférieure à celle qui rendroit tel le fer dont la molécule est moins considérable. Ainsi rien n'empêche que nous regardions l'acide carbonique comme composé de la manière indiquée ci-dessus, et par là analogue aux acides nitrique, sulfureux et phosphoreux, et la molécule du carbone comme ayant une masse exprimée par 11,36.

Dalton a fait la même supposition que nous sur la composition de l'acide carbonique, et a été conduit par là à attribuer au carbone une molécule 4,4, qui est à celle du gaz oxigène, selon lui, à peu près dans le même rapport que 11,36 est à 15. masse de la molécule de l'oxigène selon nous.

En supposant la masse et la densité indiquées à la molécule du carbone et au gaz de cette substance, le gaz oxide de carbone sera formé, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, de parties égales en volume de gaz de carbone et de gaz oxigène, et son volume sera égal à la somme des volumes de ses composans; par conséquent il sera formé du carbone et de l'oxigène unis molécule à molécule, avec partage en deux; le tout dans une parfaite analogie avec le gaz nitreux.

La masse de la molécule de l'acide carbonique sera

$$\frac{11,36 + 2 \cdot 15,074}{2} = 20,75 = \frac{1,5196}{0,07321},$$

et celle du gaz oxide de carbone sera

$$\frac{11,36 + 15,074}{2} = 13,22 = \frac{0,96782}{0,07321}.$$

V.

Parmi les substances simples non métalliques il en est une dont il nous reste à parler, qui étant naturellement gazeuse, ne peut laisser de doute, d'après nos principes, sur la masse de sa molécule, mais sur laquelle les dernières expériences de M. Davy, et même celles antérieures de MM. Gay-Lussac et Thenard, nous forcent de nous éloigner des idées reçues jusqu'ici, quoique ces deux derniers chimistes eussent encore essayé de les expliquer d'après ces idées. On voit bien qu'il s'agit de la substance connue jusqu'ici sous le nom d'*acide muriatique oxigéné*, ou *acide oxi-muriatique* (7). On ne peut plus en effet, dans l'état actuel de nos connoissances, regarder cette substance que comme encore indécomposée, et l'acide muriatique que comme un composé de cette substance et d'hydrogène. C'est donc d'après cette théorie que nous appliquerons à ces deux substances nos principes sur les combinaisons.

La densité de l'acide oxi-muriatique, selon MM. Gay-Lussac et Thenard, est 2,470, celle de l'air atmosphérique étant prise pour unité; cela donne pour sa molécule, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, 33,74, en partant de la densité du gaz hydrogène déterminée par MM. Biot et Arago. Selon Davy, 100 pouces cubes anglais de gaz oxi-muriatique pèsent 74,5 grains, tandis que, selon le même, un égal volume de gaz hydrogène en pèse 2,27. Cela donneroit pour la molécule de cette substance $\frac{74,5}{2,27} = 32,82$. Ces deux évaluations diffèrent

fort peu de la masse que M. Davy lui-même assigne à cette substance d'après d'autres considérations, savoir 32,9. Il résulte tant des expériences de Gay-Lussac et Thenard que de celles de Davy, que le gaz acide muriatique est formé de la combinaison de volumes égaux de gaz oxi-muriatique et hydrogène, et que son volume est égal à leur somme; cela veut dire, selon notre hypothèse, que l'acide muriatique se forme de ces deux substances unies molécule à molécule, avec partage de la molécule en deux, comme nous en avons déjà vu tant d'exemples (8). D'après cela, la densité du gaz acide muriatique, en partant de celle du gaz oxi-muriatique marquée ci-dessus, devoit être 1,272; elle est 1,278 selon les expériences de MM. Biot et Gay-Lussac. Si on suppose cette dernière détermination exacte, la densité du gaz oxi-muriatique devra être 2,483, et la masse de sa molécule 33,91. Si l'on veut adopter de préférence cette évaluation, la masse de la molécule de l'acide muriatique sera $\frac{34,91}{2} = 17,45 = \frac{1,278}{0,07321}$. La

détermination de la pesanteur spécifique du gaz acide muriatique par Davy, selon laquelle 100 pouces cubes de ce gaz pèsent 39 grains, donneroit des nombres peu différens, savoir, 33,36 pour la masse de la molécule de l'acide oxi-muriatique et 17,18 pour celle de l'acide muriatique.

VI.

Appliquons maintenant notre hypothèse à quelques substances métalliques. M. Gay-Lussac suppose que l'oxide de mercure au *minimum*, dans la formation duquel 100 parties de mercure en poids, en absorbent 4,16 d'oxigène, selon Fourcroy et Thenard, est analogue au gaz oxide d'azote, c'est-à-dire, que le mercure supposé gazeux, s'y combine avec la moitié de son volume de gaz oxigène, ce qui, dans notre hypothèse, revient à ce qu'une molécule d'oxigène s'y combine avec deux molécules de mercure. En ce cas, la densité du gaz de mercure devrait être à celle du gaz oxigène comme 100 à 8,32, ce qui donneroit pour cette densité 13,25, en prenant pour unité celle de l'air, et par la masse de la molécule du mercure 181, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Dans cette supposition l'oxide de mercure au *maximum*, qui contient le double d'oxigène, devrait être formé d'oxigène et de mercure unis molécule à molécule; mais quelques raisons me portent à penser que c'est l'oxide au *minimum* qui est dans ce dernier cas, et que dans l'oxide au *maximum* une molécule de mercure s'adjoit deux molécules d'oxigène. Alors la densité du gaz de mercure et la masse de sa molécule seront doubles de ce qu'elles étoient dans l'hypothèse précédente, savoir, la première $26 \frac{1}{2}$, et la seconde 362. Je m'appuie, à cet égard, sur des analogies tirées des autres métaux, et particulièrement du fer. Il résulte des expériences des différens chimistes, discutées avec soin par Hassenfratz, que les deux oxides de fer les plus connus, le noir et le rouge, sont composés, l'un, de 31,8, l'autre, de 45 environ d'oxigène en poids sur 100 de fer. On voit que la seconde de ces deux quantités d'oxigène est à peu près une fois et demie la première, ensorte qu'on est natu-

rellement porté à supposer que dans le premier oxide une molécule de fer se combine avec deux molécules d'oxigène, et dans le second, avec trois molécules. Si cela est, en admettant la proportion indiquée pour l'oxide noir comme la plus exacte, celle de l'oxide rouge seroit de 47,7 pour cent de fer, ce qui se rapproche beaucoup de la proportion trouvée immédiatement par Proust, de 48 pour cent. En ce cas, la masse d'une molécule de fer sera à celle d'une molécule d'oxigène comme 100 à 15,9, ce qui donne pour cette masse 94 environ en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Il paroît, d'après cela, qu'il doit y avoir un autre oxide de fer qui contienne 15,9 d'oxigène sur 100 de fer, et c'est peut-être là l'oxide blanc, quoique les expériences connues jusqu'ici y indiquent une plus grande proportion d'oxigène. Maintenant les deux oxides de mercure dont nous avons parlé, et dont l'un contient le double d'oxigène de l'autre, paroissent devoir être analogues à ce dernier oxide de fer et à l'oxide noir, tandis que l'oxide rouge n'aura point d'analogue pour le mercure.

Les autres métaux offrent de même, pour la plupart, deux oxides dans lesquels les quantités d'oxigène sont comme 1 et 2, et on peut, d'après les proportions de leurs élémens en poids, déterminer de la même manière les masses de leurs molécules. Je trouve, par exemple, 206 pour la molécule du plomb, 198 pour celle de l'argent, 123 pour celle du cuivre, etc. (a).

(a) J'ajouterai ici quelques mots sur la molécule du potassium, Davy, en supposant que la potasse est formée de potassium et d'oxigène unis molécule à molécule, a fixé celle du potassium à 40,5, d'après la quantité d'oxigène en poids que cette substance y prend, et supposé que la molécule de l'oxigène soit 7,5. En portant, comme nous l'avons fait, cette dernière molécule à peu près au double, celle du potassium sera double aussi, savoir, environ 81, en adoptant d'ailleurs les suppositions de Davy; mais il se pourroit que dans la potasse une molécule de potassium en prit deux d'oxigène, et en ce cas, on devroit encore doubler la

VII.

Nous allons encore appliquer nos principes à quelques combinaisons salines; cela nous fournira l'occasion d'examiner un point important dans la théorie de ces combinaisons. M. Gay-Lussac a fait voir que le carbonate, le fluo-borate et le muriate d'ammoniaque neutre, sont composés de volumes égaux de leurs acides respectifs, et de gaz ammoniaque. Arrêtons-nous à considérer le carbonate. Selon notre hypothèse, ce sel sera composé d'une molécule d'acide carbonique avec une molécule d'ammoniaque, c'est-à-dire, d'après nos évaluations précédentes, et indépendamment de tout partage, d'une molécule de carbone, deux d'oxygène, une d'azote et trois d'hydrogène, ce qui donneroit pour la masse de sa molécule 57,75; mais en admettant le partage en deux, qui avoit déjà lieu dans les composans, cette molécule se réduit à 28,87; elle se réduiroit encore à la moitié de ce nombre, s'il y avoit un nouveau partage dans l'union de l'acide avec l'alcali.

première et la porter à 162; il se pourroit aussi (car l'analogie tirée des autres métaux ne pourroit pas être ici un guide bien sûr) qu'il y eût deux molécules de potassium contre une d'oxygène, ce qui ramèneroit celle du potassium à 40,5.

C'est en supposant cette dernière valeur à la molécule du potassium, que Davy trouve, d'après la composition du muriate de potasse, 32,9 pour celle de l'acide oximuriatique; en supposant aussi ce sel formé d'une molécule de potassium avec une d'acide; si on suppose une masse différente à la molécule du potassium, il faudra admettre un autre nombre relatif de molécules dans le muriate, puisque 32,9 est bien à peu près selon notre hypothèse, et d'après la densité du gaz acide oximuriatique, la molécule de ce gaz. Si on suppose la molécule du potassium 81, celle du soufre sera, d'après les proportions en poids dans le sulfure de potassium, et en admettant que cette combinaison ait lieu de molécule à molécule, environ 27 au lieu de 13 $\frac{1}{2}$ que trouve Davy par cette considération, et cela mettra entre ce résultat et celui tiré du gaz acide sulfureux, selon nos calculs, l'accord qui existoit dans les évaluations de Davy.

M. Gay-Lussac a soupçonné que l'égalité de volume entre l'alcali et l'acide gazeux qui forment un sel neutre, puisse être générale. Cela reviendrait à dire, selon notre hypothèse, que tous les sels neutres sont composés d'acide et d'alcali, unis molécule à molécule; mais quelques réflexions paroissent s'opposer à ce qu'on admette ce principe dans toute sa généralité. L'idée la plus conforme aux phénomènes qu'on puisse se former de l'acidité, de l'alcalinité et de la neutralité, me semble encore être celle que j'ai exposée dans mon Mémoire sur ce sujet (*Journal de Physique*, tome LXIX). Selon cette idée, toutes les substances forment entre elles une série dans laquelle elles jouent le rôle d'acide ou d'alcali, les unes par rapport aux autres, et qui est la même d'où dépend l'électricité positive ou négative qu'elles prennent dans leur contact mutuel; j'exprime par le mot d'*oxigénicité* la propriété par laquelle les corps sont placés plus ou moins haut dans cette échelle, en mettant à sa tête ceux qui jouent le rôle d'acide par rapport aux autres; dans cette échelle il y a un point vers lequel sont placées les substances que nous appelons *neutres*, au-dessus celles qui sont absolument acides, et au-dessous celles qui sont alcalines, lorsque leur agrégation leur permet d'exercer ces qualités; enfin, les substances composées tiennent, dans cette échelle, une place intermédiaire entre celles dont elles sont composées, eu égard au degré d'oxigénicité et à la proportion en poids de ces substances composantes, ensorte qu'une substance neutre résulte de la combinaison de deux substances, l'une acide, l'autre alcaline, dans une certaine proportion (*voyez* le Mémoire cité) (a). L'observation des

(a) Les propriétés de l'acide oxi-muriatique, telles que Davy les conçoit, analogues à celles de l'oxigène, n'ont rien d'extraordinaire dans cette manière de voir; elles montrent seulement que cette substance est très-oxigénique. J'avois déjà

rapports simples qui ont lieu dans les combinaisons, et en particulier dans celles d'où résultent des substances neutres, nous conduit maintenant à une manière plus exacte de concevoir l'état de neutralité. L'oxigénicité dans deux corps qui se combinent, ne peut être supposée avoir un tel rapport avec les masses de leurs molécules, que de la réunion de certains nombres précis de ces molécules dans des rapports simples il doit résulter un degré précis d'oxigénicité qui soit celui de la neutralité, et qui ne dépende, comme nous l'avons supposé de l'oxigénicité en général, que de la proportion en poids et du degré d'oxigénicité des composans. Il paroît donc qu'il faut admettre que le degré d'oxigénicité qui répond à la neutralité n'est pas entièrement fixe, quoique se rapprochant plus ou moins d'un degré fixe, et que cet état dépend de ce que l'excès de masse de l'un des composans, d'où pourroit résulter la qualité acide ou alcaline, soit empêché d'exercer ces qualités par la combinaison même avec le principe contraire qui le retient par son attraction, quoique le composé ait d'ailleurs une agrégation convenable pour agir comme acide ou comme alcali, s'il étoit doué de ces qualités; cet excès de masse ainsi retenu, sera celui qui est nécessaire pour compléter un certain rapport simple entre les nombres de molécules qui se combinent. Ainsi entre les différens rapports simples de nombres, selon lesquels les molécules peuvent se combiner, il y en a un qui donne la neutralité, et c'est celui où la combinaison approche le plus d'être dans le point précis d'oxigénicité dont nous avons parlé, ensorte que si dans la combinaison formée selon ce rapport, l'un des principes composans laissoit encore échapper une molécule de l'autre, ou en prenoit une de plus,

remarqué dans le Mémoire cité, que les propriétés des alcalis supposés être des oxides, s'expliquent très-bien d'après ces idées.

la combinaison s'éloigneroit davantage de ce point précis. Ce dernier point, autour duquel oscillent, pour ainsi dire, les oxigénités des différens composés neutres, est celui qui donneroit l'état neutre dans la combinaison de deux substances qui pussent se combiner entre elles en toute proportion, ou selon des rapports exprimés par des nombres de molécules quelconques. On voit que cette manière d'envisager la neutralité des corps composés concilie la théorie exposée dans le Mémoire cité avec les idées que M. de Laplace a présentées sur ce point, et que M. Haüy a exposées dans son *Traité de Physique*.

D'après cette théorie on voit bien que si l'oxigénité de deux acides et de deux alcalis qui se combinent respectivement, n'est pas extrêmement différente, et si en même temps la masse de la molécule de l'un des acides n'a pas avec son alcali un rapport différent de celui que l'autre acide a à cet égard avec son alcali, le rapport entre les nombres de molécules qui donne la neutralité, pourra être le même dans les deux combinaisons; mais dans le cas contraire, ce rapport pourra varier, ensorte qu'au lieu de celui de l'égalité de volumes, ou de la combinaison de molécule à molécule qu'on observe entre l'acide carbonique et quelques autres acides d'un côté, et l'ammoniaque de l'autre, il y ait d'autres rapports simples comme de 1 à 2, etc., qui donnent l'état neutre. Néanmoins la simplicité qu'il y aura toujours dans ces rapports, y joint la connoissance qu'on pourra avoir d'ailleurs de la masse des molécules, et du degré d'oxigénité des composans, pourra quelquefois faire deviner, ou du moins conjecturer quel est celui de ces rapports simples qui doit avoir lieu dans un cas donné; mais c'est à l'expérience qu'il appartient de confirmer ou rectifier ces aperçus théoriques.

VIII.

En lisant ce Mémoire, on aura pu remarquer, en général, qu'il y a beaucoup de points d'accord entre nos résultats particuliers et ceux de Dalton, quoique nous soyons partis d'un principe général, et que Dalton ne se soit réglé que sur des considérations particulières. Cet accord dépose en faveur de notre hypothèse, qui n'est au fond que le système de Dalton, muni d'un nouveau moyen de précision par la liaison que nous y avons trouvée avec le fait général établi par M. Gay-Lussac. Ce système suppose que les combinaisons se font en général en proportions fixes, et c'est ce que l'expérience fait voir par rapport aux combinaisons les plus stables et les plus intéressantes pour les chimistes. Ce sont les seules qui puissent avoir lieu, à ce qu'il paroît, entre les gaz, à cause de la grosseur énorme des molécules qui résulteroient de rapports exprimés par de plus grands nombres, malgré le partage des molécules qui est probablement resserré dans d'étroites limites. On entrevoit que le rapprochement des molécules dans les corps solides et liquides, ne laissant plus entre les molécules intégrantes que des distances de même ordre que celles des molécules élémentaires, peut donner lieu à des rapports plus compliqués, et même à des combinaisons en toute proportion; mais ces combinaisons seront pour ainsi dire d'un autre genre que celles dont nous nous sommes occupés, et cette distinction peut servir à concilier les idées de M. Berthollet sur les combinaisons, avec la théorie des proportions fixes (9).

Traduzione della Memoria precedente con Annotazioni

SAGGIO

DI UN MODO DI DETERMINARE LE MASSE RELATIVE DELLE
MOLECOLE ELEMENTARI DEI CORPI E LE PROPORZIONI
SECONDO CUI ESSE ENTRANO IN QUESTE COMBINAZIONI.

Diamo la traduzione italiana di questa Memoria, che è la fondamentale di Avogadro, quale fu pubblicata nell'Opuscolo del prof. I. Guareschi: "Amedeo Avogadro e la teoria molecolare „. Torino 1901, Unione Tip.-Editrice Torinese. Questa importante traduzione fu fatta dalla compianta MARIA GUARESCHI.



I.

Gay-Lussac mostrò in una Memoria interessante (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. II) che le combinazioni dei gas fra loro si fanno sempre secondo rapporti semplicissimi in volume, e che quando il risultato della combinazione è gassoso, il suo volume è pure in rapporto assai semplice con quello dei suoi componenti; ma i rapporti delle quantità di sostanze nelle combinazioni pare non possano dipendere che dal numero relativo delle molecole che si combinano e da quello delle molecole composte che ne risultano. Bisogna dunque ammettere che vi sieno pure dei rapporti molto semplici fra i volumi delle sostanze gassose e il numero delle molecole semplici o composte che le formano. La prima ipotesi che si affaccia a questo riguardo e che pare essere la sola ammissibile, è di supporre che il numero delle *molecole integranti* (1) in qualunque gas è sempre lo stesso a volume uguale o sempre proporzionale ai volumi.

Infatti, supponendo che il numero di molecole contenute in un dato volume fosse diverso per i diversi gas, non sarebbe possibile concepire come la legge che presiede alla distanza delle molecole potesse dare sempre dei rapporti così semplici come sono quelli che, per i fatti che abbiamo citato, noi dobbiamo ammettere fra il volume e il numero delle molecole. Si concepisce invece assai facilmente

come le molecole nei gas essendo ad una tale distanza che la loro mutua attrazione non può esercitarsi fra loro, la loro diversa attrazione pel calorico possa limitarsi a condensarne una quantità maggiore o minore intorno ad esse, senza che l'atmosfera formata da questo fluido abbia più estensione per le une che per le altre, e quindi, senza che varii la distanza fra le molecole o, in altre parole, senza che il numero delle molecole contenute in un volume dato sia diverso. Veramente, Dalton propose un'ipotesi affatto contraria, cioè che la quantità di calorico sia sempre uguale per le molecole di un corpo qualunque allo stato di gas e che l'attrazione maggiore o minore pel calorico non faccia che condensare più o meno questa quantità di calorico attorno alle molecole, variando così la distanza fra le molecole stesse; ma nell'oscurità in cui siamo circa il sapere come si esercita questa attrazione delle molecole sul calorico, nulla può farci decidere *a priori* per l'una piuttosto che per l'altra di queste ipotesi e piuttosto si sarebbe portati ad ammettere una ipotesi mista che farebbe variare la distanza delle molecole e la quantità di calorico secondo leggi ignote, se l'ipotesi nostra non fosse fondata su questa semplicità di rapporti fra i volumi nelle combinazioni dei gas che pare non si possa spiegare diversamente.

Partendo da questa ipotesi, si ha il mezzo di determinare assai facilmente le masse relative delle molecole dei corpi che si possono avere allo stato gassoso e il numero relativo di queste molecole nelle combinazioni; poichè i rapporti delle masse delle molecole sono allora gli stessi di quelli delle densità dei diversi gas, a pressione e a temperature uguali, e il numero relativo delle molecole in una combinazione è dato immediatamente dal rapporto dei volumi dei gas che la formano. Per esempio, se i numeri 1,10359 e 0,07321 esprimono le densità dei due gas ossigeno e idrogeno, prendendo quella

dell'aria atmosferica come unità, e se il rapporto fra i due numeri rappresenta di conseguenza quello che esiste fra le masse di due volumi eguali di questi due gas, questo stesso rapporto esprimerà, secondo l'ipotesi proposta, il rapporto delle masse delle loro molecole. Così la massa della molecola dell'ossigeno sarà circa 15 volte quella della molecola di idrogeno, o, più esattamente, essa starà a questa come 15,074 sta a 1. Così pure la massa della molecola d'azoto starà a quella dell'idrogeno come 0,96913 a 0,07321, cioè come 13 o più esattamente come 13,238 a 1. D'altra parte, essendo noto che il rapporto dei volumi dell'idrogeno all'ossigeno nella formazione dell'acqua è di 2 a 1, ne segue che l'acqua risulta dall'unione di una molecola di ossigeno con due molecole d'idrogeno. Nello stesso modo, secondo le proporzioni in volume stabilite da Gay-Lussac negli elementi dell'ammoniaca, del gas ossido d'azoto e nitroso e dell'acido nitrico, l'ammoniaca risulterà dall'unione di una molecola di azoto con tre d'idrogeno, il gas ossido d'azoto di una molecola di ossigeno con due di azoto, il gas nitroso di una molecola d'azoto con una di ossigeno e l'acido nitrico di una di azoto con due di ossigeno.

II.

Una riflessione pare opporsi, a prima vista, all'ammissione della nostra ipotesi sui corpi composti. Parrebbe che una molecola composta di una o più molecole elementari dovrebbe avere una massa uguale alla somma delle masse di queste molecole e che, specialmente, se in una combinazione ad una molecola di un corpo si aggiungono due o più molecole di un altro corpo, il numero delle molecole composte dovrebbe restare uguale al numero delle molecole del primo corpo. Quindi, nella nostra ipotesi, allorquando un gas si combina

con due o più volte il suo volume di un altro gas, il composto che ne risulta, se è gassoso, non potrà avere che un volume uguale al primo di questi gas. Ora, ciò generalmente non è confermato dal fatto. Per esempio, il volume dell'acqua supposta gassosa è, come dimostrò Gay-Lussac, doppio di quello del gas ossigeno che vi entra o, il che è poi la stessa cosa, uguale a quello dell'idrogeno, invece di essere uguale a quello dell'ossigeno. Tuttavia esiste un mezzo assai naturale per spiegare i fatti di questo genere in conformità della nostra ipotesi: ed è di supporre che le molecole costituenti d'un qualsiasi gas semplice, cioè quelle che vi si trovano ad una distanza tale da non poter esercitare la loro mutua azione, non siano formate da una sola molecola elementare, ma risultino da un certo numero di queste molecole riunite in una sola per attrazione, e che quando le molecole di un'altra sostanza devono aggiungersi a quelle per formare delle molecole composte, la molecola integrante che ne dovrebbe risultare si divida in due o più parti o molecole integranti composte della metà, del quarto, ecc., del numero di molecole elementari da cui era formata la molecola costituente della prima sostanza, combinate colla metà, col quarto, ecc., del numero di molecole costituenti l'altra sostanza che dovrebbe combinarsi colla molecola totale; oppure, ciò che torna lo stesso, con un numero uguale di mezza molecole, di quarti di molecola, ecc., di questa seconda sostanza; di modo che il numero delle molecole integranti del composto diventi doppio, quadruplo, ecc. di ciò che dovrebbe essere senza questa divisione e tale che basti a soddisfare al volume del gas che ne risulta (a) (2).

(a) Così la molecola integrante dell'acqua, ad esempio, sarà composta di una mezza molecola d'ossigeno con una molecola o con due mezza molecole d'idrogeno, il che torna lo stesso.

Esaminando i diversi composti gassosi più noti, io non trovo che esempi di raddoppiamento di volume relativamente al volume di quello dei componenti che aggiunge a sè stesso una o due volte il suo volume dell'altro; lo si è già visto per l'acqua. Così pure il volume del gas ammoniacco è, com'è noto, doppio di quello dell'azoto che vi entra. Gay-Lussac ha fatto vedere che il volume del gas ossido di azoto è uguale a quello dell'azoto che ne fa parte e quindi doppio di quello dell'ossigeno. Finalmente, il gas nitroso che contiene volumi eguali di azoto e di ossigeno, ha un volume uguale alla somma dei due gas componenti, cioè doppio del volume di ognuno di essi. Così, in tutti questi casi, vi deve essere divisione in due delle molecole, ma in altri casi, la divisione potrà farsi in quattro, in otto, ecc. Già *a priori* si sarebbe dovuto supporre la possibilità di questa divisione delle molecole composte; poichè, senza di ciò, le molecole integranti dei corpi composti da parecchie sostanze con un numero considerevole di molecole sarebbero divenute una massa eccessivamente grande in confronto delle molecole dei corpi semplici; si poteva quindi congetturare che la natura avesse qualche mezzo con cui farle rientrare nell'ordine di queste ultime e i fatti ci hanno indicata l'esistenza di questo mezzo. Un'altra considerazione ancora ci spinge ad ammettere, in qualche caso, questa divisione; come, infatti, senza di essa si potrebbe concepire una vera combinazione fra due corpi gassosi che si riuniscono a volumi uguali, senza che vi sia condensazione, come avviene nel caso della formazione del gas nitroso? Rimanendo le molecole ad una tale distanza per cui l'attrazione mutua delle molecole di ciascun gas non possa esercitarsi, non si può supporre che esista un'altra attrazione fra le molecole dell'uno e quelle dell'altro; ma coll'ipotesi della divisione si vede che la combinazione riduce realmente due molecole diverse ad una sola e che vi sarebbe contra-

zione di tutto il volume di uno dei gas se ogni molecola composta non si dividesse in due molecole di uguale natura. Gay-Lussac si convinse coi fatti che la diminuzione del volume nella combinazione dei gas non può rappresentare il ravvicinamento delle loro molecole elementari. La divisione delle molecole nelle combinazioni ci spiega come questi due fatti possano essere indipendenti l'uno dall'altro.

III.

Dalton, seguendo supposizioni arbitrarie e che gli parvero le più naturali sul numero relativo delle molecole nelle combinazioni, tentò di stabilire dei rapporti fra le masse delle molecole dei corpi semplici. La nostra ipotesi ci pone in grado, supponendo che sia fondata, di confermare o di rettificare i suoi risultati con dati precisi e soprattutto di stabilire la grandezza delle molecole composte secondo i volumi dei composti gassosi, grandezza che dipende in parte dalla divisione delle molecole di cui questo fisico non ha idea alcuna.

Così Dalton ha supposto (a) che l'acqua si formasse per l'unione dell'idrogeno e dell'ossigeno, molecola per molecola. Ne risulterebbe, secondo il rapporto in peso di questi due componenti, che la massa della molecola dell'ossigeno starebbe a quella dell'idrogeno circa come $7\frac{1}{2}$ a 1, o, secondo i calcoli di Dalton, come 6 a 1 (3). Secondo la nostra ipotesi questo rapporto sarebbe doppio, cioè 15 a 1, come si è visto. Quanto alla molecola dell'acqua, essa dovrebbe avere la sua massa espressa con $15 + 2 = 17$ circa, prendendo per unità quella dell'idrogeno, se non vi fosse divisione in due della molecola; ma a

(a) In quanto segue, mi servirò dell'esposizione delle idee di Dalton, che Thomson ci ha fatta nel suo *Système de Chimie*.

causa di questa divisione essa si riduce alla metà $8^{1/2}$ o più esattamente 8,537, come si troverebbe anche immediatamente dividendo la densità del vapore acquoso 0,625 secondo Gay-Lussac, per la densità dell'idrogeno 0,0732. Questa massa non differisce da 7, che gli assegna Dalton, se non per la differenza nella valutazione della composizione dell'acqua; di modo che sotto questo riguardo il risultato di Dalton è quasi giusto per la combinazione di due errori che si compensano, quello sulla massa della molecola dell'ossigeno e quello di non aver tenuto conto della divisione.

Dalton suppone che nel gas nitroso la combinazione dell'azoto e dell'ossigeno si faccia da molecola a molecola; abbiamo visto che ciò avviene precisamente così, secondo la nostra ipotesi. Così Dalton avrebbe trovato la stessa massa di molecole che abbiamo trovato noi per l'azoto, prendendo sempre per unità quella dell'idrogeno, se non fosse partito da una diversa valutazione di quella dell'ossigeno e se avesse precisamente seguito la stessa valutazione delle quantità degli elementi del gas nitroso in peso; ma supponendo la molecola dell'ossigeno minore della metà della nostra, egli dovette fare anche quella dell'azoto uguale a meno della metà di quella che gli abbiamo assegnata, 5 invece di 13. Quanto alla molecola del gas nitroso stesso, il difetto di non considerare la divisione avvicina ancora il risultato di Dalton al nostro; egli ha fatto $6 + 5 = 11$, mentre per noi essa è $\frac{15 + 13}{2} = 14$ circa, o più esattamente, $\frac{15,074 + 13,238}{2} = 14,156$, come si troverebbe pure dividendo 1,03636, densità del gas nitroso, secondo Gay-Lussac, per 0,07321. Dalton stabilì, nella stessa maniera che è stato dato a noi dai fatti, il numero relativo delle molecole nella composizione dell'ossido d'azoto e dell'acido nitrico, e la stessa circostanza della dimenticanza della divisione ha servito a rettificare, per

l'ossido di azoto, il risultato della grandezza della molecola. Dalton la fa di $6 + 2 \cdot 5 = 16$, mentre, secondo noi, essa deve essere:

$$\frac{15,074 + 2 \cdot 13,238}{2} = 20,775,$$

numero che si ottiene anche dividendo 1,52092, densità del gas ossido d'azoto, secondo Gay-Lussac, per quella del gas idrogeno.

Quanto all'ammoniaca, la supposizione di Dalton sul numero relativo delle molecole nella sua composizione sarebbe completamente errata secondo la nostra ipotesi. Egli vi ammette l'idrogeno e l'azoto uniti molecola a molecola, mentre noi abbiamo visto che ad una molecola d'azoto s'aggiungono tre molecole d'idrogeno. Secondo lui, la molecola dell'ammoniaca sarebbe $5 + 1 = 6$; secondo noi invece dev'esser $\frac{13 + 3}{2} = 8$, o più esattamente 8,119, come può dedursi

immediatamente dalla densità del gas ammonico (4).

La divisione della molecola, di cui Dalton non ha tenuto calcolo, corregge anche qui in parte l'errore che risulterebbe dalle altre sue supposizioni.

Tutti i composti di cui abbiamo discorso risultano dall'unione di una molecola di uno dei componenti con una o più molecole dell'altro. L'acido nitroso ci presenta un'altra combinazione di due di quelle medesime sostanze di cui abbiamo parlato, nella quale i due termini del rapporto fra il numero delle molecole sono entrambi differenti dall'unità. Risulta infatti dalle esperienze di Gay-Lussac a questo riguardo (V. lo stesso volume della *Société d'Arcueil* già citato) che questo acido è formato di 1 p. in volume di ossigeno e 3 di gas nitroso (5) o, ciò che è lo stesso, di 3 p. d'azoto e 5 d'ossigeno. Per cui ne verrebbe, secondo la nostra ipotesi, che la sua molecola, astrazion fatta da ogni divisione che possa avvenirvi, sarebbe

composta di 3 molecole di azoto e 5 di ossigeno. Ma questo modo di composizione può ridursi alla forma più semplice delle precedenti, considerandolo come il risultato dell'unione di 1 molecola di ossigeno con 3 di gas nitroso, vale a dire con 3 molecole composte ciascuna di mezza molecola d'ossigeno e di mezza molecola d'azoto, ciò che presuppone, o meglio, rende necessaria la divisione di alcune delle molecole d'ossigeno che entrano in quella dell'acido nitroso. Non supponendo altra divisione, la massa di quest'ultima molecola sarebbe 57,542, quella dell'idrogeno essendo presa per unità, e la densità del gas nitroso sarebbe 4,21267, essendo presa per unità la densità dell'aria; ma è probabile che avrà luogo almeno un'altra divisione in due e, per conseguenza, un'altra riduzione della densità a metà; bisogna aspettare che si sia determinata questa densità sperimentalmente.

IV.

Consideriamo ancora alcune altre combinazioni che possono fornirci, secondo la nostra ipotesi, qualche congettura almeno sulle masse relative delle molecole e sul loro numero in queste combinazioni e paragoniamole colle supposizioni di Dalton.

Gay-Lussac ha mostrato che, supponendo l'acido solforico secco composto di 100 p. di solfo e 138 di ossigeno in peso come fu stabilito dagli ultimi lavori dei chimici; supponendo ancora che la densità del gas acido solforoso, come fu determinata da Kirwan, sia 2,265 prendendo per unità quella dell'aria, ammettendo che l'acido solforico sia composto di 2 p. in volume di gas acido solforoso e 1 di gas ossigeno, come risulta dalle esperienze di Gay-Lussac, il volume dell'acido solforoso è quasi uguale a quello del gas ossigeno che vi entra, e questa uguaglianza sarebbe esatta se esatte fossero le basi su cui fu stabilito il calcolo. Supponendo esatta la determinazione

di Kirwan e attribuendo tutto l'errore all'analisi dell'acido solforico, si trova che nell'acido solforoso 100 di solfo prendono 95,02 di ossigeno e in conseguenza nell'acido solforico $95,02 + \frac{95,02}{2} = 142,53$ invece di 138. Se invece si suppone esatta l'analisi dell'acido solforico, ne viene che l'acido solforoso contiene 92 di ossigeno su 100 di solfo e il suo peso specifico dovrà essere 2,30314 invece di 2,265.

Una riflessione pare consigliarci ad ammettere la prima ipotesi, fino a che la densità del gas acido solforoso non sia stata confermata o rettificata da ulteriori esperienze; ed è che vi dovette essere nella determinazione della composizione dell'acido solforico una causa di errore tendente ad aumentare la quantità del radicale o a diminuire quella dell'ossigeno, il che è lo stesso. Questa determinazione fu fatta per la quantità di acido solforico secco prodotto. Ora, pare quasi certo che il solfo ordinario contenga idrogeno; si è dunque aggiunto al vero peso del radicale il peso di questo idrogeno che durante l'operazione ha dovuto convertirsi in acqua. Io supporrò dunque l'acido solforoso composto di 92,02 d'ossigeno su 100 di solfo o piuttosto di radicale solforico, invece di 92 (α).

Per determinare ora la massa della molecola del radicale solforico, sarebbe necessario conoscere la proporzione in volume di questo radicale supposto gassoso, in rapporto all'ossigeno, nella formazione dell'acido solforoso.

(α) Questo fu scritto prima che io avessi visto la memoria del Davy sull'acido ossimuriatico, che contiene pure delle esperienze nuove sul solfo e sul fosforo. Egli vi determina la densità del gas acido solforoso e non la trova che di 2,0967, il che aggiunge forza alle riflessioni che io facevo più sopra. Ammettendo questa densità, si trova che nell'acido solforoso 100 parti di solfo prendono 111 di ossigeno in peso e nell'acido solforico 167 invece di 138; ma forse questa densità del gas acido solforoso, secondo Davy, pecca per difetto.

L'analogia colle altre combinazioni di cui già abbiamo parlato, e in cui generalmente vi è raddoppiamento di volume o divisione in due della molecola, ci porta a supporre che avvenga lo stesso in questa di cui si tratta, cioè che il volume del gas di solfo sia metà di quello dell'acido solforoso e quindi anche del gas ossigeno che vi entra. Secondo questa supposizione, la densità del gas di solfo starà a quella dell'ossigeno come 100 a $\frac{95,02}{2}$ ossia 47,51: il che dà 2,323 come densità del gas di solfo. prendendo per unità quella dell'aria. Essendo, secondo la nostra ipotesi, le masse delle molecole nello stesso rapporto delle densità dei gas a cui appartengono, la massa della molecola del radicale solforico starà a quella dell'idrogeno come 2,323 a 0,07321 o come 31,73 a 1. Una di queste molecole combinata, come abbiamo già detto, con due di ossigeno formerà l'acido solforoso (astrazione fatta dalla divisione), e combinata ancora con una molecola d'ossigeno di più formerà l'acido solforico. Quindi l'acido solforoso sarà analogo, pel numero relativo delle molecole dei suoi componenti, all'acido nitrico e l'acido solforico non avrà nessun analogo relativamente all'azoto. La molecola dell'acido solforoso, avuto riguardo alla divisione, sarà uguale a $\frac{31,73 + 2 \cdot 15,074}{2}$ ossia 30,94, come si otterrebbe dividendo immediatamente la densità 2,265 del gas acido solforoso per quella del gas idrogeno. Quanto a quella dell'acido solforico non si può determinarla, perchè non sappiamo se vi sia o no una divisione ulteriore della molecola nella sua formazione (a).

(a) Il Davy nella memoria citata ha fatto le stesse supposizioni sul numero relativo delle molecole di ossigeno e di radicale negli acidi solforoso e solforico. Partendo dalla determinazione della densità del gas acido solforoso, si trova che la densità del radicale solforico sarebbe 1,9862 e la sua molecola 27,13, prendendo

Dalton aveva supposto che l'acido solforico fosse composto di due molecole d'ossigeno su una di radicale, e l'acido solforoso di una molecola di ossigeno e una di solfo. Queste due ipotesi sono incompatibili fra loro, dopo i risultati di Gay-Lussac, secondo i quali le quantità di ossigeno in questi due acidi, per una data quantità di radicale, sono rappresentate da 1 e $1\frac{1}{2}$. Egli, del resto, per la determinazione della molecola, è partito da una falsa valutazione della composizione dell'acido solforico e non fu che un caso se la massa 15, da lui assegnatale, ha colla massa di quella dell'ossigeno, secondo

per unità quella dell'idrogeno. Davy con un calcolo analogo la fissa a circa la metà, cioè 13,7, supponendo, secondo l'ipotesi di Dalton sull'acqua, che la molecola di ossigeno sia circa la metà di questa.

Egli trova quasi la stessa massa, cioè 13,4, partendo dalla densità del gas idrogeno solforato che è, secondo le sue esperienze, 1,0645, risultato poco diverso da quello di Kirwan, e supponendo che questo gas (contenente, come si sa, un volume uguale al proprio di gas idrogeno unito al solfo) sia composto di una molecola di solfo e una di idrogeno. Siccome noi supponiamo quasi doppia la molecola di solfo, dobbiamo ammettere che questo gas risulti dall'unione di una molecola di questo radicale con almeno due molecole d'idrogeno e che il suo volume sia doppio di quello del radicale supposto gassoso, come in tanti altri casi. Dico *almeno* due molecole d'idrogeno, poichè se vi fosse già dell'idrogeno nel solfo ordinario, come indicano le esperienze fatte su questa sostanza, dovrebbero aggiungere questa quantità. Se, ad esempio, il solfo ordinario fosse composto di una molecola di radicale solforico e d'idrogeno, l'idrogeno solforato verrebbe ad essere formato da tre molecole d'idrogeno su una di radicale. Questo potrebbe verificarsi mediante il confronto fra il peso specifico del gas idrogeno solforato con quello del gas acido solforoso, se entrambi questi pesi specifici fossero conosciuti esattamente. Supponendo, ad esempio, esatto il peso specifico del gas idrogeno solforato, secondo Davy, la molecola del radicale solforico nella supposizione di due molecole d'idrogeno soltanto sarebbe 27,08 prendendo come unità quella dell'idrogeno; ma nella supposizione di tre molecole d'idrogeno, 27,08 sarebbe anche la somma di una molecola di radicale con una di idrogeno e la prima si ridurrebbe per conseguenza a 26,08. Se la densità, supposta esatta, del gas acido solforoso confermasse l'uno o l'altro di questi risultati, essa confermerebbe nello stesso tempo l'una o l'altra ipotesi; ma si è ancora troppo discordi su queste densità per poter trarre, dalle determinazioni fatte fin qui, qualche conclusione a tale riguardo.

lui. un rapporto che si avvicina a quello che le masse di queste due sostanze presentano secondo le nostre ipotesi.

Il fosforo ha tanta analogia col solfo che parrebbe naturale il supporre che anche l'acido fosforico sia composto di tre molecole di ossigeno contro una di radicale e l'acido fosforoso di due soltanto d'ossigeno contro una di radicale. Si può, in questa ipotesi, calcolare per approssimazione la massa della molecola del radicale fosforico. Rose, con un metodo analogo a quello che fu impiegato per l'acido solforico, trovò che l'acido fosforico contiene circa 115 d'ossigeno in peso su 100 di fosforo. Vi deve essere però un poco più di ossigeno, se si suppone che il fosforo contenga, come il solfo, dell'idrogeno; possiamo fare, per approssimazione, quest'aggiunta nella stessa proporzione che abbiamo visto aver luogo per l'acido solforico, secondo il peso specifico dell'acido solforoso, e portare così la quantità d'ossigeno a 120. Si trova allora, secondo le nostre ipotesi, che la massa della molecola del radicale fosforico è circa 38. prendendo per unità quella dell'idrogeno. Dalton pure ha adottato per gli acidi fosforoso e fosforico delle ipotesi analoghe a quelle che aveva fatte per gli acidi solforoso e solforico; ma essendo egli partito da valutazioni diverse degli elementi di questi acidi in peso, è giunto ad una determinazione della molecola del fosforo tale che non ha neppur più con quella del solfo, secondo lui, lo stesso rapporto che vi è, secondo noi, fra queste due molecole; egli ha fissato quella del fosforo a 8 prendendo per unità quella dell'idrogeno (a).

Vediamo ora quale congettura sia possibile fare sulla massa della molecola di una sostanza che ha in natura una parte assai più impor-

(a) Davy ha adottato per il numero delle molecole d'ossigeno e di radicale negli acidi fosforoso e fosforico le stesse nostre supposizioni; e, del resto, supponendo sempre la molecola dell'ossigeno circa metà della nostra, trova 16,5 per quella del

tante che non il solfo e il fosforo, cioè il carbonio. Siccome è certo che il volume dell'acido carbonico è uguale a quello del gas ossigeno che vi entra, se si ammette che il volume del carbonio che ne forma l'altro elemento, supposto gassoso, si raddoppi per la divisione in due delle molecole, come avviene in parecchie combinazioni di questo genere, bisognerà supporre che questo volume sia la metà di quello del gas ossigeno con cui si combina e che in conseguenza l'acido carbonico risulti dall'unione di una molecola di carbonio con due di ossigeno e sia per tal modo analogo agli acidi solforoso e fosforoso, secondo le nostre precedenti supposizioni. In questo caso si trova, secondo la proporzione in peso fra l'ossigeno e il carbonio, che la densità del gas carbonico sarebbe 0,832, prendendo per unità quella dell'aria, e la massa della sua molecola 11,36, prendendo per unità quella dell'idrogeno (6).

Questa supposizione tuttavia ha contro di sè un'obbiezione, ed è di assegnare alla molecola del carbonio una massa minore di quella delle molecole dell'azoto e dell'ossigeno, mentre invece si sarebbe tratti ad attribuire la solidità della sua aggregazione alle più elevate temperature ad una massa molecolare più considerevole, come si osserva nei radicali solforico e fosforico. Si giungerebbe ad un risultato che sarebbe al coperto da questa difficoltà supponendo nella formazione dell'acido carbonico una divisione della molecola in quattro o anche in otto, poichè si avrebbe così la molecola di carbonio doppia o quadrupla di quella che noi abbiamo stabilita; ma questa compo-

fosforo, il che darebbe 33 circa, secondo la valutazione nostra della molecola di ossigeno, invece di 38. La differenza viene da ciò che Davy, secondo le sue esperienze, valuta a 34 parti su 25, cioè a 136 su 100 di fosforo, la quantità d'ossigeno nell'acido fosforico, invece di 120, come noi avevamo supposto; esperienze ulteriori schiariranno questo punto.

sizione non sarebbe analoga a quella di alcun altro acido; e del resto la forma, gassosa o non, secondo altri esempi che abbiamo, non pare dipenda unicamente dalla grandezza della molecola, ma anche da qualche altra proprietà ignota delle sostanze. Così vediamo l'acido solforoso sotto forma di gas, alla pressione e a temperatura abituale dell'atmosfera, con una molecola assai considerevole e quasi uguale a quella del radicale solforico che è solido. Il gas acido muriatico ossigenato ha una densità e quindi una massa molecolare ancora più considerevole. Il mercurio che, come vedremo più innanzi, deve avere una molecola straordinariamente grossa, è tuttavia gassoso ad una temperatura infinitamente inferiore a quella che renderebbe tale il ferro, la cui molecola è meno considerevole. Nulla quindi c'impedisce di riguardare l'acido carbonico come composto nel modo indicato più sopra e analogo quindi agli acidi nitrico, solforoso e fosforoso, e di considerare la molecola del carbonio come avente una massa espressa da 11,36.

Dalton ha fatto la stessa nostra supposizione sulla composizione dell'acido carbonico e fu condotto così ad attribuire al carbonio una molecola 4,4, che sta a quella dell'ossigeno, secondo lui, nello stesso rapporto che 11,36 sta a 15, massa della molecola dell'ossigeno secondo noi.

Supponendo che la molecola del carbonio e il gas di questa sostanza abbiano la massa e la densità indicate, il gas ossido di carbonio sarà formato, secondo le esperienze di Gay-Lussac, di parti uguali in volume di gas carbonio e di gas ossigeno, e il suo volume sarà uguale alla somma dei volumi dei suoi componenti: per conseguenza sarà formato dal carbonio e dall'ossigeno uniti molecola a molecola, con divisione in due; il tutto in perfetta analogia col gas nitroso.

La massa della molecola dell'acido carbonico sarà:

$$\frac{11,36 + 2 \cdot 15,074}{2} = 20,75 = \frac{1,5196}{0,07321}$$

e quella del gas ossido di carbonio sarà:

$$\frac{11,36 + 15,074}{2} = 13,22 = \frac{0,96782}{0,07321}.$$

V.

Fra le sostanze semplici non metalliche ve n'ha una di cui dobbiamo occuparci, la quale, essendo naturalmente gassosa, non può, secondo i nostri principii, lasciar dubbi sulla massa della sua molecola; tuttavia le ultime esperienze di Davy e anche quelle anteriori di Gay-Lussac e di Thenard su di essa ci obbligano a scostarci dalle idee ammesse fin qui, quantunque questi due chimici abbiano tentato di spiegare queste esperienze con queste medesime idee. Si tratta della sostanza nota fin qui sotto il nome di *acido muriatico ossigenato* o *acido ossimuriatico* (7). Nello stato attuale delle nostre cognizioni non è più possibile infatti considerare questa sostanza se non come ancora indecomposta e l'acido muriatico se non come un composto di questa sostanza e di idrogeno. Secondo questa teoria dunque applicheremo a queste due sostanze i nostri principii sulle combinazioni.

La densità dell'acido ossimuriatico, secondo Gay-Lussac e Thenard, è 2,470, prendendo per unità quella dell'aria atmosferica; per la sua molecola, prendendo per unità quella dell'idrogeno, si avrà 33,74, partendo dalla densità del gas idrogeno determinata da Biot e Arago. Secondo Davy, 100 pollici cubi inglesi di gas ossimuriatico pesano 74,5 grani, mentre che, secondo lo stesso, un ugual volume di gas

idrogeno ne pesa 2,27. Ciò darebbe per la molecola di questa sostanza $\frac{74,5}{2,27} = 32,82$. Queste due valutazioni differiscono pochissimo dalla massa che Davy stesso assegna a questa sostanza secondo altre considerazioni, cioè 32,9. Tanto dalle esperienze di Gay-Lussac e Thenard quanto da quelle di Davy risulta che il gas acido muriatico è formato dalla combinazione di volumi uguali di gas ossimuriatico e di idrogeno e che il suo volume è uguale alla loro somma; ciò significa, secondo la nostra ipotesi, che l'acido muriatico si forma da queste due sostanze unite molecola a molecola, con divisione della molecola in due, come già abbiamo visto in tanti esempi (8). Quindi la densità del gas acido muriatico, partendo da quella del gas ossimuriatico data più sopra, sarebbe di 1,272; secondo le esperienze di Biot e Gay-Lussac essa è 1,278. Supponendo esatta quest'ultima determinazione la densità del gas ossimuriatico dovrà essere 2,483 e la massa della sua molecola 33,91. Volendo adottare di preferenza questa valutazione, la massa della molecola dell'acido muriatico sarà $\frac{34,91}{2} = 17,45 = \frac{1,278}{0,07321}$.

La determinazione del peso specifico del gas acido muriatico fatta da Davy, secondo cui 100 pollici cubi di questo gas pesano 39 grani, darebbe numeri poco diversi, ossia 33,36 per la massa della molecola dell'acido ossimuriatico e 17,18 per quella dell'acido muriatico.

VI.

Applichiamo ora la nostra ipotesi a qualche sostanza metallica. Gay-Lussac suppone che l'ossido di mercurio al *minimum*, nella cui formazione, secondo Fourcroy e Thenard, 100 p. di mercurio in peso ne assorbono 4,16 di ossigeno, sia analogo al gas ossido d'azoto, cioè

che il mercurio supposto gassoso vi si combini colla metà del suo volume in gas ossigeno, il che, secondo la nostra ipotesi, è quanto dire che una molecola d'ossigeno vi si combina con due molecole di mercurio. In tal caso, la densità del gas di mercurio dovrebbe stare a quella del gas ossigeno come 100 a 8,32, il che darebbe per questa densità 13,25 prendendo per unità quella dell'aria, e come massa della molecola del mercurio 181 prendendo per unità quella dell'idrogeno. In tale ipotesi, l'ossido di mercurio al *maximum*, che contiene il doppio di ossigeno, dovrebbe esser formato di ossigeno e di mercurio uniti molecola a molecola; ma diverse ragioni mi fanno credere che sia invece l'ossido al *minimum* che realizzi quest'ipotesi, e che nell'ossido al *maximum* una molecola di mercurio si aggiunga a due molecole d'ossigeno. E allora la densità del gas di mercurio e la massa della molecola saranno doppie di quanto erano nella precedente ipotesi, cioè la prima $26 \frac{1}{2}$ e la seconda 362. A questo riguardo, io mi fondo su analogie tratte dagli altri metalli e specialmente dal ferro. Dalle esperienze di parecchi chimici, esperienze che Hassenfratz discusse accuratamente, risulta che i due ossidi di ferro più noti, il rosso e il nero, sono composti l'uno di 31,8, l'altro di 45 circa di ossigeno in peso su 100 di ferro. Come si vede, questa seconda quantità di ossigeno è circa una volta e mezzo la prima, dimodochè si è naturalmente portati a supporre che nel primo ossido una molecola di ferro si combini con due molecole di ossigeno e con tre nel secondo ossido. Se così è infatti, ammettendo come più esatta la proporzione indicata per l'ossido nero, quella dell'ossido rosso sarebbe di 47,7 per 100 di ferro, il che si avvicina assai alla proporzione trovata immediatamente da Proust, di 48 %. In tal caso la massa di una molecola di ferro starà a quella di una molecola d'ossigeno come 100 a 15,9, il che dà per questa massa circa 94, prendendo per unità quella del-

l'idrogeno. Parrebbe, dopo ciò, che vi dovesse essere un altro ossido di ferro contenente 15,9 di ossigeno su 100 di ferro ed è forse questo l'ossido bianco, quantunque le esperienze note fin qui indichino in questo una proporzione maggiore di ossigeno. Ora i due ossidi di mercurio di cui abbiamo parlato, e di cui uno contiene il doppio di ossigeno dell'altro, paiono essere analoghi a quest'ultimo ossido di ferro e all'ossido nero, mentre l'ossido rosso non avrà analogo nel mercurio.

Anche gli altri metalli offrono generalmente due ossidi in cui le quantità di ossigeno sono come 1 e 2 e si può, secondo le proporzioni dei loro elementi in peso, determinare nello stesso modo le masse delle loro molecole. Io trovo, ad esempio, 206 per la molecola del piombo, 198 per quella dell'argento, 123 per quella del rame, ecc. (a).

(a) Aggiungerò qualche parola sulla molecola del potassio. Davy, supponendo che la potassa sia formata di potassio e di ossigeno uniti molecola a molecola, fissò quella del potassio a 40,5 secondo la quantità di ossigeno in peso che questa sostanza prende e suppose che la molecola dell'ossigeno fosse 7,5. Portando questa molecola a quasi il doppio, come abbiamo visto, anche quella del potassio sarà doppia, cioè 81, adottando le supposizioni di Davy; ma potrebbe anche essere che nella potassa una molecola di potassio ne prenda due di ossigeno e in questo caso si dovrebbe ancora raddoppiare la prima e portarla a 162; potrebbe pure essere (poichè l'analogia tratta dagli altri metalli non è forse qui una guida ben sicura) che vi fossero 2 molecole di potassio contro una di ossigeno, il che ricondurrebbe quella del potassio a 40,5. Supponendo alla molecola del potassio questo valore, Davy trova, secondo la composizione del muriato di potassio, 32,9 per quella dell'acido ossimuriatico, supponendo anche questo sale formato da una molecola di potassio con una di acido; se si suppone una massa diversa per la molecola del potassio, converrà ammettere un altro numero relativo di molecole nel muriato, essendo 32,9 circa, secondo la nostra ipotesi e secondo la densità del gas acido ossimuriatico, la molecola di questo gas. Se si suppone che la molecola del potassio sia 81, quella del solfo sarà, secondo le proporzioni in peso nel solfuro di potassio e ammettendo che questa combinazione abbia luogo da molecola a molecola, circa 27 invece di 13 $\frac{1}{2}$ trovato da Davy e ciò porrebbe fra questo risultato e quello avuto dal gas acido solforoso, secondo i nostri calcoli, l'accordo che esisteva nei calcoli di Davy.

VII.

Applicheremo ancora i nostri principii a qualche combinazione salina, il che ci darà occasione ad esaminare un punto importante nella teoria di queste combinazioni. Gay-Lussac mostrò che il carbonato, il fluo-borato e il muriato di ammoniaca neutro sono composti di volumi uguali dei loro acidi rispettivi e di gas ammoniaco. Fermiamoci a considerare il carbonato. Secondo l'ipotesi nostra, questo sale sarebbe composto di una molecola d'acido carbonico con una molecola di ammoniaca, cioè, secondo i nostri calcoli precedenti, e indipendentemente da ogni divisione, da una molecola di carbonio, due d'ossigeno, una di azoto e tre d'idrogeno, il che darebbe per massa della sua molecola 57,75; ma ammettendo la divisione in due, che già aveva luogo nei componenti, questa molecola si riduce a 28,87; e si ridurrebbe ancora alla metà di questo numero se vi fosse una nuova divisione nell'unione dell'acido coll'alcali.

Gay-Lussac ha supposto che l'uguaglianza di volumi fra l'alcali e l'acido gassoso che costituiscono un sale neutro possa essere generale. Ciò varrebbe quanto ammettere, secondo la nostra ipotesi, che tutti i sali neutri sono composti d'acido e di alcali uniti molecola a molecola; ma alcune riflessioni si oppongono all'ammettere questo principio come generale. L'idea più conforme ai fenomeni che noi possiamo farci intorno all'acidità, all'alcalinità e alla neutralità mi pare sia quella già da me esposta in una Memoria su questo soggetto (*J. de Phys.*, t. LXIX).

Secondo questa idea, tutte le sostanze formano fra loro una serie nella quale esse fanno la parte di acidi e di alcali le une rispetto alle altre e che è la stessa serie da cui dipende l'elettricità positiva o

negativa ch'esse hanno nel loro mutuo contatto; io esprimo colla parola *ossigenicità* la proprietà per la quale i corpi sono posti più o meno in alto su questa scala, mettendo al disopra quelli che hanno l'ufficio di acidi rispetto agli altri; in tale scala vi è un punto in cui sono poste le sostanze che noi chiamiamo *neutre*: al disopra quelle che sono assolutamente acide e al disotto quelle che sono alcaline, quando la loro aggregazione permetta loro di esercitare queste qualità; finalmente, le sostanze composte tengono in questa scala un posto intermedio fra quelle di cui sono composte, avuto riguardo al grado di ossigenicità e alla proporzione in peso di queste sostanze componenti, in modo che una sostanza neutra risulta dalla combinazione di due sostanze, l'una acida, l'altra alcalina, in una certa proporzione (V. la Memoria citata) (*a*). L'osservazione dei rapporti semplici che hanno luogo nelle combinazioni, e specialmente in quelle da cui risultano le sostanze neutre, ci conduce ora ad un modo più esatto di concepire lo stato di neutralità. Non è supponibile che l'ossigenicità in due corpi che si combinano abbia un tale rapporto colle masse delle loro molecole che, dalla riunione di certi numeri precisi di queste molecole in rapporti semplici, debba risultare un grado preciso di ossigenicità che sia quello della neutralità e che dipenda soltanto, come avevamo supposto dell'ossigenicità in generale, dalla proporzione in peso e dal grado di ossigenicità dei componenti. Pare dunque necessario ammettere che il grado di ossigenicità corrispondente alla neutralità non sia del tutto fisso, quantunque sia sempre più o meno

(*a*) Le proprietà dell'acido ossimuriatico come le concepisce Davy, analoghe a quelle dell'ossigeno, non hanno nulla di straordinario in questo modo di vedere; esse mostrano soltanto che questa sostanza è assai ossigenica. Io avevo già notato, nella Memoria citata, che le proprietà degli alcali, che si suppone siano degli ossidi, si spiegano benissimo con queste idee.

prossimo ad un grado fisso, e che questo stato dipenda dal fatto che l'eccesso di massa di uno dei componenti, da cui potrebbe risultare la qualità acida o alcalina, non possa esercitare le sue qualità per la combinazione stessa col principio contrario che lo trattiene colla sua attrazione, quantunque il composto abbia un'aggregazione conveniente per agire come acido o come alcali, se fosse dotato di queste qualità; questo eccesso di massa, trattenuto in tal modo, sarà quello necessario per completare un certo rapporto semplice fra i numeri di molecole che si combinano. Cosicchè fra i diversi rapporti semplici secondo cui possono combinarsi le molecole ve ne ha uno che dà la neutralità ed è quello in cui la combinazione è più vicina al grado preciso di ossigenicità di cui abbiamo parlato, in modo che se nella combinazione formata secondo questo rapporto uno dei principii componenti lasciasse sfuggire ancora una molecola dell'altro o ne prendesse una di più, la combinazione si allontanerebbe maggiormente da questo punto preciso. Questo punto, attorno al quale oscillano, per così dire, le ossigenicità dei diversi composti neutri, è quello che darebbe lo stato neutro nella combinazione di due sostanze che potessero combinarsi fra loro in qualunque proporzione o secondo rapporti espressi da un numero qualunque di molecole. Come si vede, questo modo di concepire la neutralità dei corpi concilia la teoria esposta nella Memoria citata colle idee che Laplace ha presentato a questo riguardo e che il sig. Haüy ha esposto nel suo *Traité de Physique*.

Secondo questa teoria, è chiaro che se l'ossigenicità di due acidi e di due alcali che si combinano rispettivamente non è molto diversa e se nello stesso tempo la massa della molecola di uno degli acidi non ha col suo alcali un rapporto diverso da quello che l'altro acido ha col suo alcali, il rapporto fra il numero delle molecole che dà la

neutralità potrà essere il medesimo nelle due combinazioni; ma, nel caso contrario, questo rapporto può variare, cosicchè invece di quello dell'uguaglianza dei volumi o della combinazione di molecola a molecola, che si osserva fra l'acido carbonico e qualche altro acido da un lato e l'ammoniaca dall'altro, vi possono essere altri rapporti semplici come di 1 a 2, ecc., che diano lo stato neutro. Tuttavia la semplicità che esisterà sempre in questi rapporti, insieme alla conoscenza che si potrà avere per altra parte della massa delle molecole e del grado di ossigenicità dei componenti, potranno fare indovinare qualche volta, o almeno congetturare, quale dei rapporti semplici debba aver luogo in un dato caso, sebbene spetti all'esperienza confermare o rettificare questi dati teorici.

VIII.

Leggendo questa Memoria, si sarà potuto generalmente notare che vi sono molti punti di contatto fra i nostri risultati particolari e quelli di Dalton, quantunque noi siamo partiti da un principio generale, mentre Dalton si è appoggiato a considerazioni particolari. Questo accordo è favorevole alla nostra ipotesi la quale, in fondo, non è che il sistema di Dalton munito di un nuovo mezzo di precisione dato dall'unione che vi abbiamo trovata col fatto generale stabilito da Gay-Lussac.

Questo sistema suppone che le combinazioni si facciano in generale in proporzioni fisse, il che è stato confermato dall'esperienza per quanto riguarda le combinazioni più stabili e più interessanti pei chimici. Esse sono le sole, a quanto pare, che possano aver luogo fra i gas, a causa dell'enorme grandezza delle molecole che risulterebbero da rapporti espressi da numeri più grandi, nonostante la

divisione delle molecole che è probabilmente ristretta in limiti non molto larghi. Si capisce come il ravvicinamento delle molecole nei corpi solidi e liquidi, non lasciando fra le molecole integranti se non distanze dello stesso ordine di quelle delle molecole elementari, possa dar luogo a rapporti più complicati e anche a combinazioni in qualunque proporzione; ma queste combinazioni sono, per così dire, di genere diverso da quelle di cui ci siamo occupati e questa distinzione può servire a conciliare le idee di Berthollet sulle combinazioni colla teoria delle proporzioni fisse (9).

ANNOTAZIONI

(1) [Pag. 3 e 29] Avogadro denomina *molecole integranti* o *molecole costituenti* ed alle volte anche solamente molecole, ciò che poi si disse e si dice ancora semplicemente *molecole*; il nome di molecole *costituenti* l'Avogadro usa spesso per indicare le molecole degli elementi; denomina *molecole elementari* o *molecole parziali* o anche *molecole semplici* ciò che noi chiamiamo *atomi*. Egli usa talora denominare molecole gli atomi di Dalton. Le molecole integranti, denominazione da lui applicata tanto ai gas semplici come ai gas composti, sono costituite da un numero più o meno grande di molecole elementari od atomi. Nel caso delle molecole biatomiche la mezza molecola corrisponde all'atomo. Bisogna tener presente queste denominazioni diverse per non incorrere in errori.

(2) [Pag. 7 e 32] Il che corrisponde appunto alla moderna equazione:



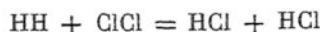
Si noti bene tutta l'importanza di questo capitolo ove discorre della necessità di ammettere la divisione delle molecole.

Merito grande dell'Avogadro fu questo di distinguere nettamente le *molecole integranti* (o come diciamo ora solamente *molecole*) e le *molecole elementari* o *atomi*. Le molecole integranti di Avogadro sono le ultime particelle dei corpi, semplici o composti, che possono esistere allo stato libero e che possono essere divisibili; le sue molecole elementari o atomi invece sono le più piccole particelle che fanno parte dei corpi semplici e composti e che non sono ulteriormente divisibili.

È importante l'osservare che l'Avogadro, già nel 1811, ammise la scissione delle molecole nell'atto della combinazione pur mantenendosi l'eguaglianza dei volumi. La reazione tra il carbonio e l'ossigeno è da lui spiegata in modo che corrisponde proprio esattamente alle moderne equazioni:



e così per l'acido cloridrico:



e per la formazione dell'acqua.

E così pure più avanti insiste sulla divisione delle molecole dell'idrogeno e dell'azoto nella formazione dell'ammoniaca.

(3) [Pag. 9 e 34] Dalton dà il peso atomico 7; la cifra 6 data qui da Avogadro deve essere un errore di stampa.

(4) [Pag. 10 e 36] Oggi noi scriveremmo:

$$\frac{N^2 + 3H^2}{2} = NH^3 \text{ cioè } \frac{28 + 6}{2} = 17.$$

(5) [Pag. 11 e 36] Col nome di *gas nitroso* l'autore intende designare l'attuale biossido d'azoto NO. La composizione dell'*acido nitroso* quale è data dal Gay-Lussac nella sua Memoria non è esatta.

(6) [Pag. 16 e 42] Si noterà che Avogadro per unità di confronto ha preso la molecola dell'idrogeno fatta = 1 e non l'atomo ossia la mezza molecola; i valori numerici che rappresentano i pesi molecolari di Avogadro devono quindi essere raddoppiati per confrontarli coi pesi molecolari attuali dedotti dalla molecola dell'idrogeno fatta = 2.

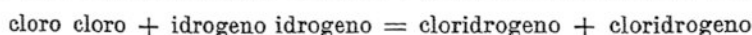
Non si può pretendere che allora, per l'imperfezione dei dati sul peso specifico dei gas, si potesse arrivare a pesi molecolari esattissimi quali si sono ottenuti di poi, ma dobbiamo osservare che i pesi molecolari dati da Avogadro sono quelli di quel tempo che più si avvicinano ai nostri attuali:

	Pesi molecolari		
	Avogadro	Avogadro (raddoppiati)	Attuali
Idrogeno	1	2	2
Ossigeno	15,074	30,15	31,92
Solfo	31,73	63,46	63,90
Acqua	8,55	17,10	17,96
Azoto	13,24	26,48	28
Carbonio	11,36	22,72	24
Ammoniaca	8,2	16,4	17
Gas nitroso	20,77	41,54	44

Pei corpi semplici: idrogeno, azoto, ossigeno, solfo, carbonio, i numeri trovati allora da Avogadro corrispondono ai pesi atomici cioè a mezza molecola. Numeri più esatti dà nelle sue Memorie del 1814 e del 1821.

(7) [Pag. 18 e 44] L'*acido ossimuriatico*, o *acido muriatico ossigenato*, è il cloro. Prima delle ricerche di Davy e di Gay-Lussac e Thenard si credeva che il cloro fosse un corpo composto risultante dalla combinazione dell'acido muriatico (detto poi acido cloridrico) coll'ossigeno.

(8) [Pag. 19 e 45] Si osservi che Avogadro è stato il primo a far notare, e sempre vi ha insistito, che le molecole del cloro e dell'idrogeno reagendo fra loro per produrre acido cloridrico devono dividersi e quindi si deve avere la reazione:



o meglio, precisamente come si scriverebbe oggi coi simboli:



cioè le molecole del cloro e dell'idrogeno sono fatte di due atomi (V. anche la nota n. 2). Gaudin nel 1833 non ha fatto che ripetere quanto aveva già detto Avogadro nel 1811, 1814, 1816-17 e 1821.

(9) [Pag. 26 e 52] Quest'ultimo capitolo VIII è interessante anche perchè da esso si scorge che l'Avogadro voleva conciliare le idee di Berthollet sulle combinazioni indeterminate con quelle di Proust. Van Bemmelen nella sua Memoria: *Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau* (*Rec. trav. Pays-Bas*, 1888, VII, pag. 67) ricorda le ultime parole di questa Memoria di Avogadro.

In altri suoi scritti l'Avogadro non è alieno dall'ammettere anche le combinazioni in proporzioni non determinate.

MÉMOIRE

SUR LES MASSES RELATIVES

DES MOLÉCULES DES CORPS SIMPLES

Ou densités présumées de leurs gaz. et sur la constitution de quelques-uns de leurs composés, pour servir de suite à l'*Essai* sur le même sujet, publié dans le *Journal de Physique*, juillet 1811. Communiqué à M. DELAMÉTHÉRIE, en janvier 1814 (1).

(1) *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, de Delaméthé-
therie, 1814, t. LXXVIII, pag. 131-156.



Dans mon *Essai d'une manière de déterminer les Masses relatives des Molécules des corps, etc.*, j'ai proposé une hypothèse très-naturelle, ce me semble, et à laquelle on n'a rien substitué jusqu'ici, pour expliquer le fait découvert par M. Gay-Lussac, que les volumes des substances gazeuses qui se combinent entre elles, et des gaz composés qui en résultent, sont toujours dans des rapports très-simples entre eux. Cette hypothèse consiste à dire, que les volumes égaux de substances gazeuses, à pression et température égales, représentent des nombres égaux de molécules, en sorte que les densités des différens gaz sont la mesure des masses des molécules propres à ces gaz, et que les rapports des volumes dans les combinaisons ne sont que les rapports entre les nombres de molécules qui se combinent pour former des molécules composées.

Cette hypothèse, une fois admise, en confirmant en partie les résultats auxquels MM. Dalton, Davy et autres ont été conduits par des considérations particulières sur les masses des molécules des différentes substances connues, d'après leurs proportions dans les combinaisons, nous fournit un moyen général de rectifier ces résultats, et de perfectionner ainsi la théorie des proportions déterminées, qui est, ou va devenir la base de toute la Chimie moderne, et la source de ses progrès futurs. D'ailleurs la liaison que cette hypothèse établit entre le système des proportions fixes, et les rapports des volumes

dans les combinaisons, présente un avantage indépendant même de sa réalité; car les suppositions qu'on peut faire immédiatement sur les nombres relatifs des molécules dans les combinaisons, et par là sur les masses de ces molécules, sont tout-à-fait arbitraires; il n'y a que les volumes des substances gazeuses, ou supposées telles, et les poids qui leur répondent, qui nous présentent des unités fixes et naturelles, desquelles on peut partir, pour présenter dans toute sa simplicité le système des proportions fixes: si ces volumes ne présentent pas les molécules mêmes, ils méritent du moins de les remplacer dans l'état actuel de nos connoissances, pour servir de base aux applications de la théorie.

Dans cette vue il faut donc chercher à établir par les faits, ou en défaut, par des conjectures probables, les densités qu'ont ou qu'auraient les gaz des différentes substances sous une pression, et température commune, sous laquelle elles pussent rester à l'état gazeux, et leurs rapports en volume dans les combinaisons. C'est ce que j'avois déjà fait dans mon *Essai* pour les substances simples ou composées les plus connues; les expériences et analyses qui ont été publiées depuis par plusieurs physiciens et chimistes, et en particulier par MM. Gay-Lussac, Davy, Berzelius, etc., nous permettent maintenant d'étendre nos principes à d'autres substances, sur lesquelles il nous étoit resté des doutes, ou dont nous n'avions pas parlé. J'ai cru qu'il étoit intéressant de recueillir les résultats les plus exacts qu'on ait en ce moment dans ce genre, et de présenter ainsi dans son ensemble un tableau dont je n'avois tracé que les premières lignes dans le Mémoire cité; c'est ce que je me propose de faire dans celui-ci.

Je vais donc parcourir successivement les principales substances simples pour lesquelles nous avons des données un peu précises pour déterminer la densité de leur gaz, ou, d'après notre hypothèse, la

masse relative de leur molécule. Je m'occuperai aussi de leurs combinaisons, surtout binaires, en tant qu'elles pourront servir à établir ou confirmer les densités des gaz simples; mais la constitution des corps plus composés, comme des sels, des substances végétales et animales, etc., pourra faire l'objet d'un autre Mémoire.

§ I^{er}.

CORPS SIMPLES GAZEUX À LA PRESSION ET TEMPÉRATURE ORDINAIRES.

Ce sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le chlore (acide muriatique oxygéné). Je n'ajouterai plus rien à ce que j'ai dit dans mon *Essai* sur la molécule de ces corps, et sur la constitution de leurs combinaisons les plus connues (a); mais je dois faire mention de deux combinaisons intéressantes découvertes dernièrement, l'une d'oxygène et de chlore, l'autre de chlore et d'azote. La première, trouvée par M. Davy (qui l'a nommée *gaz euchlorine*), est composée de deux volumes de gaz chlore et d'un de gaz oxygène; elle est gazeuse, et elle présenteroit, selon les expériences de M. Davy, un rapport tout-à-fait particulier de volume à celui de ses composans: son volume seroit deux fois et demie celui du gaz oxygène qui y entre,

(a) J'avois remarqué relativement à la constitution du gaz acide nitreux, qu'en ne supposant point de partage de molécule dans l'union de trois volumes de gaz nitreux, avec un volume d'oxygène pour le former, autre que celui qui a lieu dans la formation du gaz nitreux même, sa densité auroit dû être 4.21267 en prenant pour unité celle de l'air; mais il est probable, ajoutai-je, qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à la moitié, sur quoi je me rapportois à ce que l'expérience nous en auroit appris. M. Gay-Lussac a vérifié ma conjecture; il a trouvé (ainsi qu'on l'annonce dans les *Annales de Chimie*, février 1811) qu'il y a en effet redoublement de volume relativement au gaz oxygène dans la formation de ce gaz, par l'union du gaz nitreux et du gaz oxygène, d'où il suit, comme il le remarque, que sa densité doit être 2,10633.

ou une fois et un quart celui du gaz chlorine, au lieu d'être, selon l'analogie que j'ai remarquée dans la plupart des autres combinaisons binaires, simplement double de celui du gaz oxigène, ou égal à celui du gaz chlorine. L'autre combinaison est sous forme d'huile; c'est le fameux composé détonant, découvert, pour la première fois en France, par M. Dulong, et retrouvé et examiné ensuite par divers chimistes anglais. Selon les expériences de MM. Porret, Wilson et Kirk (*Bibliothèque Britannique*, mai 1815) ce composé seroit formé de trois volumes de gaz chlorine sur un de gaz azote; mais selon celles de M. Davy (qu'on vient d'annoncer dans la *Bibliothèque Britannique*, octobre 1813), il contient quatre volumes de chlorine sur un de gaz azote.

§ II.

AUTRES RADICAUX NON-MÉTALLIQUES.

1°. *Carbone*. J'ai déterminé, dans mon *Essai*, la densité du gaz de cette substance, par la supposition que le gaz acide carbonique en contienne la moitié de son volume, avec un volume d'oxigène. J'observerai ici que d'après la même hypothèse, et les expériences de M. Th. de Saussure, le gaz oléfiant est composé d'un volume égal au sien de gaz, carbone, et d'un volume double de gaz hydrogène. En effet, un volume de gaz oléfiant exige pour sa combustion trois volumes d'oxigène, et donne deux volumes de gaz acide carbonique, outre l'eau; ces deux volumes de gaz acide contiennent selon nous, un volume de gaz, de carbone et deux de gaz oxigène; il reste un volume d'oxigène pour former l'eau, ce qui en suppose deux d'hydrogène. D'après cela, je trouve que la pesanteur spécifique de ce gaz devoit être 0,978, en prenant pour unité celle de l'air, et que 100 parties en poids doivent être composées de 85,03 de carbone, et 14,97 d'hydrogène;

résultats qui s'accordent assez bien avec les expériences de M. de Saussure. On peut remarquer que ce gaz nous fournit un exemple bien rare, d'une combinaison binaire sans redoublement.

Quant au gaz hydrogène carboné examiné par M. Henry, qui exige deux fois son volume d'oxygène pour sa combustion, et produit un volume égal au sien de gaz acide carbonique, il est facile de voir, que d'après nos suppositions, il doit être composé d'un volume de gaz de carbone, et de quatre de gaz hydrogène, avec redoublement relativement au gaz de carbone.

Le nouveau gaz (phosgène) découvert par M. John Davy, et composé d'un volume égal au sien de gaz oxide de carbone, et d'un autre volume égal de gaz chlorine, doit résulter, selon nous, d'un volume de gaz de carbone, d'un de gaz oxygène et deux de chlorine, dans un autre redoublement que celui qui a lieu dans la formation du gaz oxide de carbone, et sa densité doit être 3,438 en prenant pour unité celle de l'air.

2°. *Soufre*. Nous n'avons encore aucune expérience directe sur la densité du gaz de soufre, ou radical sulfurique; mais on peut chercher à la déduire de celle de quelques gaz qui le contiennent, et d'abord de celle du gaz acide sulfureux. Il paroît bien prouvé que ce gaz contient un volume égal au sien de gaz oxygène, et d'un autre côté, j'ai cru pouvoir établir par analogie, dans mon *Essai*, qu'il contient la moitié de son volume de radical sulfurique supposé gazeux. Il ne s'agit donc plus que de savoir au juste quelle est la densité du gaz acide sulfureux, point sur lequel il restoit des doutes lors de la publication de mon *Essai*. Kirwan l'avoit établie de 2,265, en prenant pour unité celle de l'air, d'où j'avois déduit 2,323 pour la densité du gaz de soufre, ou 31,73 en prenant pour unité la densité du gaz hydrogène. Mais M. Davy avoit trouvé 2,0967 seulement pour la densité du

gaz acide sulfureux, ce qui donnoit 1,9862 pour celle du gaz de soufre, ou 27,13 en prenant pour unité celle de l'hydrogène. J'avois soupçonné que ce résultat de M. Davy péchoit par défaut; c'est ce qu'il a reconnu lui-même depuis (*Bibliothèque Britannique*, mars 1813), et d'après ses dernières expériences la densité du gaz acide sulfureux seroit 2,226, comme je le calcule, en prenant pour unité celle de l'air, ce qui donne 2,244 pour la densité du gaz de soufre, en prenant la même unité, ou 30,65 en prenant pour unité celle de l'hydrogène.

Le gaz hydrogène sulfuré nous fournit un autre moyen de déterminer la densité du gaz de soufre. On sait que ce gaz contient aussi un volume égal au sien, de gaz hydrogène, combiné avec le soufre, et il est probable, par analogie, qu'il contient la moitié de son volume de soufre supposé à l'état de gaz, ensorte que le redoublement ordinaire ait lieu dans sa formation. Il seroit donc formé d'un volume de gaz de soufre, et de deux volumes de gaz hydrogène. A la vérité, dans mon *Essai*, j'avois conjecturé, malgré les faits que je viens de citer, que la quantité d'hydrogène en volume dans ce gaz, pouvoit être triple de celle du gaz de soufre, parce que je supposois que le soufre ordinaire pouvoit contenir un volume égal au sien, d'hydrogène, qui n'auroit pas été pris en considération dans les expériences; mais les recherches de M. Berzelius, et celles que M. Davy a publiées dernièrement, paroissent prouver que le soufre ne contient qu'accidentellement une petite quantité d'hydrogène. Ainsi tout porte à croire que le gaz hydrogène sulfuré n'est formé que d'un volume du gaz hydrogène double de celui du gaz de soufre qu'il contient. Maintenant pour en déduire la densité du gaz de soufre, il ne s'agit plus que de savoir celle du gaz hydrogène sulfuré. Selon Kirwan, elle est de 1,1064, en prenant pour unité celle de l'air; selon les expériences de M. Davy, que j'ai citées dans l'*Essai*, elle n'auroit été que de 1,0645; mais

celui-ci a reconnu dernièrement qu'il y avoit erreur dans cette détermination, et selon ses dernières expériences, je trouve qu'elle seroit 1,177. MM. Gay-Lussac et Thenard l'ont trouvée de 1,1912, résultat peu différent. En admettant cette dernière estimation, on en tire 2,2360 pour la densité du gaz de soufre, en prenant pour unité celle de l'air, ou 30,542 en prenant pour unité celle du gaz hydrogène. Ce résultat s'accorde très-bien, comme on voit, avec celui tiré du gaz acide sulfureux; la moyenne seroit à très-peu près 30,6; mais nous nous en tiendrons dans les calculs suivans, à celui de MM. Gay-Lussac et Thenard, que nous avons suivi pour les densités des autres gaz, et nous supposerons en conséquence, que la densité du gaz de soufre (ou la masse de sa molécule selon notre hypothèse) est 30,542, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, c'est-à-dire un peu plus que double de celle de l'oxygène qui est 15,074.

Je trouve, d'après cette évaluation, que l'acide sulfureux doit être composé en poids de 0,50325 de soufre, et 0,49675 d'oxygène ou à peu près parties égales, et l'acide sulfurique (qui doit contenir trois volumes de gaz oxygène sur un de gaz de soufre) 0,40312 de soufre, et 0,59688 d'oxygène ou 1 de soufre, et 1,48065 d'oxygène. C'est ce qui s'accorde parfaitement avec les expériences de M. Berzelius, qui a rectifié à cet égard les résultats qu'on avoit lors de la publication de mon *Essai*, et qui a fixé la composition de l'acide sulfurique à 0,4003 de soufre, et 0,5997 d'oxygène. Aussi MM. Berzelius et Davy paroissent-ils actuellement, d'après la considération seule des proportions en poids dans les combinaisons du soufre, avoir adopté environ 30 pour sa molécule, dans les calculs qu'ils font à la manière de Dalton.

La liqueur sulfurée de Thomson doit être composée, d'après cela, d'un volume de gaz de soufre, puisque selon les expériences de

M. Davy, qui conviennent aussi à peu près avec celles de A. Berthollet, 30 de soufre en poids prennent environ 67 de chlore pour former ce composé, nombre qui est à peu près le double de celui qui exprime la densité du gaz chlore.

La liqueur de Lampadius a été considérée par plusieurs chimistes comme du soufre hydrogéné; mais MM. Clément et Désormes l'ont cru composée de soufre et de carbone. MM. Vauquelin et Thenard, dans un rapport fait à l'Institut sur un Mémoire de M. Cluzel, n'y ont aussi trouvé que du carbone et du soufre dans le rapport de 15 environ du premier et 85 du second. Enfin MM. Berzelius et Marcet viennent de publier une analyse de ce composé, qui paroît mettre la chose hors de doute (voyez *Bibliothèque Britannique*, octobre 1813). Ils y ont trouvé sur 100 parties 15,17 carbone, et 84,83 soufre. Cette proportion en poids approche beaucoup de 1 de carbone et de 2 de soufre en volume, d'après nos évaluations des densités des gaz de ces substances 11,36 et 30,54: on trouve en effet qu'on auroit dans cette supposition 15,7 de carbone, et 84,3 de soufre en poids. Cela s'accorde aussi à peu près avec la densité de la vapeur de cette substance, déterminée dernièrement par M. Gay-Lussac; car si on admet le redoublement ordinaire de volume que nous avons observé dans la plupart des combinaisons binaires, cette densité, en prenant pour unité celle de l'air, doit être alors $\frac{0,832 + 4,472}{2} = 2,652$;

M. Gay-Lussac a trouvé 2,67 (*Annales de Chimie*, novembre 1811). On pourroit s'étonner qu'une substance liquide aussi volatile puisse résulter de l'union de deux substances solides, dont l'une, le carbone, est très-réfractaire et très-fixe; mais on doit faire attention à ce que la molécule du carbone est fort petite, ensorte que la cohésion de cette substance, dans son état de non-combinaison, doit être attribuée

a quelque circonstance qui peut cesser d'avoir lieu dans ses combinaisons, comme on le voit aussi dans l'acide carbonique, qui est gazeux. Je proposerai quelques conjectures à cet égard dans les considérations générales qui termineront ce Mémoire.

3°. *Phosphore*. On n'a point, non plus, aucune expérience directe sur la densité du gaz de cette substance; on ne peut la tirer que par conjecture, de la composition en poids des acides phosphoreux et phosphorique. Il paroît, d'après les dernières expériences et réflexions de M. Davy (*Bibliothèque Britannique*, mars 1813), que tous les résultats qu'on avoit jusqu'ici sur la composition de ces acides étoient fautifs. Ceux de M. Davy sont, que l'acide phosphoreux est composé en poids de 4 de phosphore, et de 3 d'oxygène, et l'acide phosphorique, de 2 de phosphore et 3 d'oxygène, ou 4 de phosphore et 6 d'oxygène; ensorte que dans ce dernier la quantité d'oxygène est double que dans l'acide phosphoreux, par rapport à une même quantité de phosphore. D'après cela, on ne peut considérer ces acides comme respectivement analogues aux acides sulfureux et sulfurique, comme je l'avois fait dans mon *Essai*, puisque dans ceux-ci les quantités d'oxygène sont comme les nombres 2 et 3. Ainsi, comme l'acide phosphorique est le produit immédiat de la combustion, de même que les acides sulfureux, carbonique, etc., l'analogie nous porte à le croire composé, comme eux, d'un volume de radical et deux de gaz oxygène; d'où il suit que l'acide phosphoreux seroit composé de volumes égaux de gaz de phosphore et de gaz oxygène. D'après la composition de ce dernier acide en poids, la densité du gaz oxygène sera à celle du gaz de phosphore comme 3 à 4, c'est-à-dire que celle du phosphore sera environ 1,47 en prenant celle de l'air pour unité, ou environ 20 en prenant pour unité celle de l'hydrogène. C'est en effet la masse de la molécule que M. Davy lui-même admet pour le phosphore, ou du

moins ce qu'il considère comme l'unité de ses proportions dans les combinaisons. Il faut attendre, pour une détermination plus exacte de ce nombre, qu'on ait des expériences exactes sur la densité des gaz hydrogènes phosphorés. Ici je remarquerai seulement, qu'en admettant le nombre 20, et supposant que le gaz hydro-phosphorique, que M. Davy a découvert, soit composé d'un volume de gaz de phosphore, et 4 de gaz hydrogène, comme il résulte de ses proportions en poids, sa densité, dans le cas ordinaire du redoublement, seroit environ 0,87 en prenant celle de l'air pour unité, ainsi que M. Davy l'a réellement trouvée par des expériences approximatives.

M. Davy conjecture que le gaz hydrogène phosphoré ordinaire est un mélange de gaz hydrogène, et d'un autre gaz qui contienne 2 d'hydrogène en poids sur 20 de phosphore, c'est-à-dire qui soit composé, selon nous, d'un volume de gaz de phosphore, et de deux de gaz hydrogène. D'après cette composition, et en supposant le redoublement dans sa formation, je trouve que la densité de ce dernier gaz devoit être environ 0,805 en prenant pour unité celle de l'air. Pour qu'un mélange de ce gaz et de gaz hydrogène eût une densité qui ne fût qu'environ la moitié de celle du gaz précédent découvert par M. Davy, je trouve qu'il faudroit qu'il contînt en volume environ $\frac{4}{7}$ d'hydrogène et $\frac{3}{7}$ du gaz supposé; et alors en lui enlevant le phosphore, son volume augmenteroit dans le rapport de $4 + 3$, ou 7 à $4 + 6$ ou 10, ce qui s'accorde à peu près avec les observations de M. Davy sur le gaz hydrogène phosphoré ordinaire.

D'après les expériences de M. Davy, le phosphore est susceptible de deux combinaisons avec le chlore; l'une, liquide, contient 67 de chlore en poids sur 20 de phosphore; l'autre, solide, contient une quantité double de chlore. D'après nos hypothèses, cela signifie que pour former le premier de ces composés, un volume de gaz de

phosphore prend deux volumes de chlore, et pour former le second, il en prend quatre.

4°. *Fluorium*. Les expériences de M. John Davy sur les combinaisons de l'acide fluorique (*Annales de Chimie*, mai 1813), nous fournissent quelques données pour la détermination probable de la densité du gaz de cet acide, supposé libre, et par là du gaz de son radical, que nous appellerons *fluorium*, cet acide n'ayant d'ailleurs jamais été obtenu en état libre, ni par conséquent la densité de son gaz déterminée par expérience. Ce chimiste a trouvé que le fluat d'ammoniaque est composé de 76,4 d'ammoniaque, et 23,6 d'acide fluorique en poids. En supposant 8 d'ammoniaque en volume sur un d'acide, on trouve par là que la densité du gaz d'acide fluorique, en prenant pour unité celle du gaz hydrogène, doit être 20,08, ou 20 en nombre rond. On verra dans la suite que cette densité du gaz acide fluorique s'accorde assez bien avec celle qu'on peut raisonnablement attribuer au gaz de silice dans l'acide fluorique silicé, et on ne pourroit supposer une autre proportion en volume dans le fluat, sans qu'il en résulte pour l'acide fluorique, une densité trop forte ou trop faible pour présenter le même accord; mais si la densité du gaz acide fluorique est 20, en supposant cet acide formé, comme la plupart des autres, d'un volume de gaz de radical et deux d'oxygène avec redoublement, la densité du gaz de fluorium sera environ $40 - 30 = 10$. Ainsi cette substance sera, de toutes les substances simples, celle dont la densité, ou la molécule est la plus petite après celle de l'hydrogène, quoique toujours dix fois plus grande que cette dernière. Au reste, tout cela n'est que conjectural, et l'acide fluorique pourroit bien être lui-même une substance simple.

Dans un Mémoire que M. H. Davy vient de lire à la Société royale, et dont on trouve une notice dans la *Bibliothèque Britannique*,

octobre 1813, il évalue (d'après la composition, à ce qui paroît, du fluat de chaux) la molécule du gas acide fluorique à 1,05 en prenant pour unité celle de l'oxigène, tandis que selon l'évaluation que nous venons de donner, elle seroit 1,33 en prenant la même unité. L'analyse du fluat n'est pas rapportée dans la Notice citée; mais le résultat que M. Davy en tire peut n'être différent du nôtre, que par les suppositions différentes qu'il aura faites sur le nombre relatif des molécules dans ce composé, et sur la masse des molécules et de ses autres élémens.

Il observe que d'après cette estimation, en supposant que l'acide fluorique soit une substance oxigénée, la masse de la molécule de son radical ne seroit qu'un 20^e de celle de l'oxigène, ce qui est vrai, en y supposant une molécule de radical et une d'oxigène sans division. Comme cela ne lui paroît pas probable, il est porté à croire que cet acide est formé, comme l'acide muriatique, d'hydrogène et d'une autre substance inconnue. Selon notre évaluation, on auroit déjà, même en suivant les suppositions de Davy, la molécule du radical égale à $\frac{1}{3}$ de celle de l'oxigène; mais en supposant en outre le redoublement dans la formation de l'acide, comme nous le faisons ici, la molécule de l'acide, avant le redoublement, seroit 2,66 de la même unité, et en admettant d'ailleurs deux molécules d'oxigène contre une de radical, celle du radical seroit toujours 0,66 ou les $\frac{2}{3}$ de celle de l'oxigène, ou 10 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, comme nous le disons ici. Cela détruit l'improbabilité de la supposition rejetée par M. Davy sur la composition de l'acide fluorique.

5°. *Bore*. Selon les expériences approximatives de MM. Gay-Lussac et Thenard, le bore absorbe la moitié de son poids d'oxigène pour devenir acide boracique; en supposant cet acide formé comme la plupart des autres, et en particulier comme l'acide phosphorique avec lequel il paroît avoir le plus d'analogie, de deux volumes d'oxigène

et un de radical: il s'ensuivroit que la densité du gaz de bore seroit quadruple de celle de l'oxigène, savoir environ 60, en prenant celle de l'hydrogène pour unité, et par là double de celle du soufre, et triple de celle du phosphore.

On peut confirmer ce résultat par une voie différente. Selon les expériences de John Davy, la densité du gaz fluo-borique est 2,435 en prenant pour unité celle de l'air, ou environ 33 en prenant pour unité celle de l'hydrogène. En supposant la densité du gaz acide fluorique 20 comme ci-dessus, et en admettant que le gaz fluo-borique soit composé de volumes égaux d'acide fluorique, et d'acide boracique considéré en état gazeux, et qu'il y ait redoublement dans cette combinaison, il s'ensuivroit que la densité du gaz de l'acide boracique seroit $66 - 20 = 46$; et en supposant celui-ci formé, comme il a été dit, d'un de bore et de deux d'oxigène en volume, avec le redoublement ordinaire, on auroit $92 - 30 = 62$ pour la densité du gaz de bore, ce qui s'accorde assez bien, comme on voit, avec le résultat précédent. On peut donc prendre 62 pour cette densité, ou pour la molécule du bore, en attendant des expériences directes plus exactes.

§ III.

MÉTAUX ORDINAIRES.

Je me tiens pour la détermination des densités des gaz de mercure et de fer, aux analogies que j'ai proposées dans mon premier Mémoire. On peut cependant corriger un peu les résultats. J'avois fixé la densité du gaz de mercure à 362 en partant de la composition des oxides de mercure, selon Fourcroy. Comme cette composition n'est pas établie directement sur les expériences de ce chimiste, mais tirée de l'analyse des muriates, il est peut-être plus à propos d'adopter la densité qui

résulte immédiatement de celle-ci. En regardant comme chlorure ce que Fourcroy regardoit en partie comme oxygène, en partie comme acide muriatique, 100 parties de mercure en prennent 18,24 de chlorure pour former le mercure doux ou calomel, et 36,37 pour former le sublimé corrosif, ce qui est à peu près le double. En s'en tenant à la première évaluation, qui donneroit pour la seconde 36,48, et supposant que le calomel est formé d'un volume de gaz de mercure et de deux de gaz chlorure, il s'ensuit que la densité du gaz de mercure est 370 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, ou environ 27 en prenant pour unité celle de l'air. La supposition que dans le calomel le gaz de mercure prend deux fois son volume de gaz de chlorure, et par conséquent quatre fois dans le sublimé corrosif, tandis que selon les analogies suivies dans notre *Essai*, dans l'oxyde de mercure, le gaz de ce métal ne prend qu'un volume égal au sien de gaz oxygène, et le double dans l'oxyde rouge, est conforme aux expériences de M. Davy, selon lequel le mercure prend en effet dans les deux oxydes en oxygène, la moitié du volume qu'il prend de gaz chlorure dans les deux muriates. Au reste, l'analyse des mêmes muriates par M. Davy, donneroit pour le gaz de mercure dans les mêmes suppositions, une densité encore un peu plus grande; je trouve 392 par le sublimé corrosif, et 408 par le calomel; il faut attendre des expériences plus exactes à cet égard.

Quant au fer, les dernières expériences de MM. Berzelius et Gay-Lussac nous permettent de rectifier d'une manière assez sûre la densité que nous avons attribuée à son gaz. Selon Berzelius, l'oxyde de fer au *minimum* contient 29,5 d'oxygène pour 100 de fer (*Essai sur les Proportions déterminées etc.*, dans les *Annales de Chimie*, avril 1811 et suiv.); mais M. Gay-Lussac (*Mémoire sur les oxydes de fer: Annales de Chimie*, nov. 1811) réduit à 28,3 la quantité d'oxygène

que prennent 100 de fer pour former l'oxide au *minimum*, et cette quantité étant à celle de l'oxide rouge comme 2 à 3, c'est cet oxide qu'on doit regarder comme composé d'un volume de gaz de fer et deux d'oxigène, selon ce que j'ai dit dans l'*Essai*. Il en résulte que la densité du gaz de fer, ou la masse de sa molécule est $106\frac{1}{2}$ en prenant pour unité celle de l'hydrogène (a).

Cette densité du gaz de fer s'accorde aussi très-bien avec l'analyse du sulfure de fer artificiel par Vauquelin (*Annales de Chimie*, décembre 1811), selon laquelle 100 de métal prennent 28,2 de soufre, c'est-à-dire à peu près la même quantité de soufre, qu'il y a d'oxigène dans l'oxide au *minimum*; car cela doit être en effet ainsi, si l'on suppose que dans ce sulfure il y a volume égal de gaz de fer, et de gaz de soufre, puisque la densité du gaz de soufre est à très-peu près double de celle du gaz oxigène. Au reste, ce sulfure n'exclut pas l'existence du sulfure examiné par Proust, Berzelius, etc., et qui doit contenir deux volumes de gaz de soufre pour un volume de gaz de fer, et par là 56,4 de soufre sur 100 de fer, ce qui s'accorde à peu près avec les expériences. Enfin le sulfure de fer naturel, ou pyrite martiale, doit contenir quatre volumes de gaz de soufre sur un de

(a) L'oxide dont on vient de parler forme la base de la plupart des sels de fer, c'est l'oxide blanc de M. Thenard; mais M. Gay-Lussac a en outre établi l'existence d'un autre oxide de fer, savoir l'*oxide noir*, qui contient 37,8 d'oxigène pour 100 de fer, c'est-à-dire le tiers de plus que n'en contient le premier oxide, ensorte que selon nos hypothèses précédentes, cet oxide devrait être formé d'un volume de gaz de fer, et $2\frac{2}{3}$ de gaz oxigène, c'est-à-dire que le rapport des deux volumes y seroit de 3 à 8. Cette proportion paroît ne pouvoir être admise directement; mais en considérant cet oxide, comme formé de 3 volumes du premier oxide et un d'oxigène (en supposant que le volume du premier oxide considéré dans l'état gazeux, soit double de celui du gaz de fer qui y entre, ou égal à celui du gaz oxigène qu'il contient), on auroit une composition du genre de celle que nous avons dû admettre pour l'acide nitreux, et qui offriroit, comme il est facile de voir, la proportion indiquée. On ramèneroit ainsi cet oxide à la théorie des proportions simples.

gaz de fer, puisque Proust y a trouvé 111 de soufre sur 100 de fer, ce qui est à peu près le quadruple de 28,2.

Je placerai ici à la suite du fer un autre métal qui paroît avoir des ressemblances avec lui, et dont la densité du gaz paroît aussi être peu différente: c'est le manganèse, selon Berzelius (*Mém. sur l'Oxidation de différens métaux: Annales de Chimie*, août 1812 et août 1813). Abstraction faite d'un premier oxide fort douteux, ce métal a quatre oxides dans lesquels 100 parties de métal en prennent 14, 28, 42 et 56 d'oxigène. Ces nombres sont entre eux comme 1, 2, 3 et 4, et on peut naturellement supposer qu'ils expriment les volumes de gaz oxigène que prend successivement un volume de gaz de manganèse: d'après cela, la densité de gaz se trouve être 107,6, en prenant pour unité celle de l'hydrogène.

J'avois trouvé 198 pour la molécule ou densité du gaz d'argent, en supposant que l'oxide d'argent, qui fait la base des sels de ce métal, contient 7,6 d'oxigène pour 100 de métal, et l'oxide formé de volumes égaux de gaz oxigène et de gaz métallique.

Il paroît que ce qu'on a de plus exact à présent pour déterminer cette densité, est l'analyse du muriate d'argent par M. Berzelius; selon cette analyse (*Essai sur les Proportions déterminées, etc.*) 100 d'argent en forment 132,7 de ce sel, et prennent, par conséquent, 32,7 de chlore. En supposant ce sel formé de deux volumes de gaz chlore sur un de gaz métallique (ce qui est conforme à l'analogie établie par les expériences de Davy entre les oxides et les muriates, par laquelle les métaux prennent le double de chlore que d'oxigène en volume); on trouve que la densité du gaz d'argent doit être 206,36. D'après cette densité dans l'oxidule d'argent, 100 d'argent devraient prendre 7,303 seulement d'oxigène, au lieu de 7,6. Berzelius a trouvé par expérience, 7,44. Il a aussi déterminé avec beaucoup de soin la composition

du sulfure d'argent; selon lui, 100 d'argent y prennent 14.9 de soufre: en le supposant formé de volumes égaux de gaz de soufre et de gaz métallique, notre évaluation de la densité du gaz de l'argent, comparée a celle du gaz de soufre, donneroit 14.8 de soufre pour 100 d'argent.

Les expériences de Berzelius sur les oxides de l'or, paroissent nous permettre d'établir aussi la densité du gaz de ce métal. Selon ces expériences, l'oxide d'or brun-noirâtre, qui fait la base de la plupart des sels d'or, contient 12,077 parties d'oxigène sur 100 d'or: il y a un autre oxide qui n'en contient que le tiers, savoir 4,026, et probablement un intermédiaire qui doit en contenir deux fois autant que celui-ci, savoir 8,05. On peut supposer d'après cela, qu'un volume de gaz d'or prend pour former ces oxides, un, deux et trois volumes de gaz oxigène, et conséquemment la densité du gaz de l'or, où la masse de sa molécule se trouve être environ 374, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, et ainsi peu différente de celle du mercure.

J'avois évalué à 206 la molécule du plomb, ou la densité de son gaz, en partant de la composition de l'oxide de plomb au *minimum*, selon M. Berthier, savoir de 7,29 d'oxigène pour 100 de métal, et en supposant que cet oxide fût formé de volumes égaux de gaz métallique et de gaz oxigène, comme les oxides au *minimum* de mercure et d'argent. Selon les expériences de Berzelius, cet oxide contient un peu plus d'oxigène, savoir 7,7 pour 100 de métal; il en résulteroit pour la densité du gaz de plomb, environ 196 seulement, en suivant la même supposition sur les volumes. Mais les autres résultats du travail de Berzelius sur les différens degrés d'oxigénation du plomb nous portent à supposer que cet oxide au *minimum* est déjà composé de deux volumes de gaz oxigène sur un de gaz métallique, et que par conséquent la densité de ce dernier doit être portée au double, savoir à 391 $\frac{1}{2}$. En effet, Berzelius a trouvé que les quantités d'oxi-

gene pour un poids donné de métal dans les trois oxides, jaune, rouge et brun, sont entre elles comme les nombres 2, 3 et 4; ensorte que la supposition la plus naturelle sur les volumes, est que dans ces trois oxides un volume de gaz de plomb prend 2, 3 et 4 volumes de gaz oxigène, sans quoi il faut admettre des nombres fractionnaires. Ainsi la densité du gaz de plomb seroit un peu plus grande que celle du gaz de mercure, et même de l'or. Cette densité du gaz de plomb s'accorde avec les analyses les plus exactes du sulfure de plomb, en le supposant formé de deux volumes de gaz de soufre sur un de gaz de plomb: car elle donne pour 100 parties de sulfure 13,5 de soufre et 86,5 de plomb, ce qui tient un milieu entre l'analyse de Berzelius, qui donne 13,36 de soufre, et celle de M. Vauquelin, qui donne 13,77 de soufre pour 100 de sulfure.

La densité 123, que j'avois attribuée dans l'*Essai* au gaz de cuivre, étoit fondée sur ce que, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, ce métal prend 12, 28 et 24,57 pour cent d'oxigène, pour former ses deux oxides, et sur la supposition qu'un volume de gaz de cuivre prenne un volume de gaz oxigène dans le premier, et deux dans le second. Selon Berzelius ce serait 25 d'oxigène pour 100 de métal dans l'oxide au *maximum*, ce qui diffère très-peu du résultat de Gay-Lussac.

Selon les expériences, soit de Berzelius (*Mém. sur l'Oxidation, etc.*), soit de Gay-Lussac (*Ann. de Chimie*, nov. 1811), l'oxide blanc d'étain contient 27,2 d'oxigène pour 100 de métal; l'oxide qui fait la base des sels ne contient que la moitié de cette quantité, et Berzelius a trouvé un autre oxide intermédiaire, ensorte que les quantités d'oxigène des trois oxides forment la série 2, 3 et 4, comme pour le plomb; il faut donc croire qu'ils contiennent respectivement pour un volume de gaz métallique, 2, 3 et 4 volumes d'oxigène, et en conséquence la densité du gaz d'étain se trouve être 221,6, ou 222 en

nombre rond. Selon les expériences de Berzelius, il y a trois sulfures d'étain, dans lesquels les quantités de soufre présentent une série semblable à celles de l'oxygène des trois oxides; mais chacune est à peu près double en poids de celle d'oxygène qui lui répond, comme la densité du gaz de soufre est double de celle du gaz oxygène. D'après cela, ces trois sulfures, entièrement analogues aux trois oxides, contiendront aussi 2, 3 et 4 volumes de gaz de soufre pour un de gaz d'étain.

L'antimoine a aussi, selon les analyses de Berzelius, trois oxides qui forment une série analogue à ceux de l'étain; le dernier ou le plus oxygéné contient 37,2 d'oxygène pour 100 de métal. D'après cela, en supposant ces trois oxides formés en volume comme ceux de l'étain, la densité du gaz d'antimoine doit être environ 162, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène. Le sulfure d'antimoine qui, selon l'analyse du même chimiste, contient 37,5 de soufre sur 100 d'antimoine, doit être formé de deux volumes de soufre sur un de gaz d'antimoine, et être ainsi analogue au premier oxide.

Il paroît bien établi que les quantités d'oxygène qui se joignent à une quantité donnée d'arsenic pour former l'oxide blanc et l'acide arsenique, sont entre elles comme 2 à 3; ensorte qu'il est probable que l'oxide blanc est formé de deux volumes d'oxygène pour un de gaz métallique. Maintenant, selon les analyses connues, la quantité d'oxygène contenue dans l'arsenic blanc, est à peu près le tiers du métal en poids, d'où l'on pourroit déduire la densité du gaz d'arsenic; mais comme il peut y avoir quelque incertitude en plus ou en moins à cet égard, le moyen le plus exact que nous ayons de déterminer la densité du gaz de ce métal, est peut-être l'analyse du sulfure d'arsenic artificiel. La plus soignée paroît être celle de M. Laugier, qui l'a trouvé composé de 58 de métal et 42 de soufre (*Annales de Chimie*, janv. 1813), ce qui s'éloigne peu du résultat de Vauquelin,

57 métal et 43 soufre. En admettant celui de Laugier, et supposant que ce sulfure est composé de deux volumes de soufre sur un de gaz métallique, on obtient pour la densité cherchée, environ 89, nombre qui s'accorde assez bien avec celui qui seroit fourni par l'analyse de l'oxide; en effet d'après cette densité, 100 d'arsenic devroient prendre dans l'oxide blanc 35,7 environ d'oxigène, au lieu de 33,3 qui seroit le tiers juste. Berzelius, en partant de l'analyse de l'*arsenite de plomb*, avoit trouvé par la théorie des proportions déterminées, que 100 de métal doivent prendre dans l'oxide blanc 34,3 d'oxigène; ce résultat diffère peu du nôtre, et supposeroit que la densité du gaz d'arsenic fût 88, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. On pourroit aussi calculer par les arseniates; mais je n'entrerai pas, pour ce moment, dans les discussions un peu compliquées que cela exigerait, et je m'en tiendrai au résultat que fournit plus directement le sulfure.

Je m'abstiendrai aussi, pour le moment, d'étendre ces calculs aux autres métaux, soit parce qu'on n'a pas encore des analyses aussi exactes que les précédentes de leurs oxides, sulfures, etc., soit parce que quelques-uns ne présentent dans ces combinaisons qu'une seule proportion bien déterminée, et laissent par conséquent en doute sur l'application de la théorie des volumes.

§ IV.

MÉTAUX DES ALCALIS ET DES TERRES.

On a déjà vu dans mon *Essai*, que d'après la composition de la potasse en poids, établie par M. Davy, la densité du gaz de potassium seroit environ 80 (en prenant pour unité celle de l'hydrogène), en la supposant formée de volumes égaux de gaz de potassium et de gaz

oxigène. Cette supposition sur la constitution de la potasse me paraît actuellement la plus probable; car d'un côté, on ne pourroit supposer deux volumes de gaz oxigène, sur un seulement de gaz de potassium, sans porter la densité de ce dernier gaz, ou la molécule du potassium au double 160, ce qui ne paroît guère admissible pour une substance si légère dans son état solide; d'un autre côté, si on supposoit un demi-volume seulement de gaz oxigène sur un de gaz de potassium, l'oxide au *maximum* de potassium découvert par MM. Gay-Lussac et Thenard, et qui contient trois fois autant d'oxigène que la potasse, présenterait un volume et demi de gaz oxigène combiné avec un volume de gaz de potassium, ce qui s'écarte de la simplicité ordinaire des combinaisons en volume. Il ne s'agit donc plus que de déterminer plus exactement la composition de la potasse en poids, pour avoir la véritable densité du gaz de potassium. Selon les expériences directes de M. Davy, la potasse est composée de 0,156 d'oxigène et 1,844 de potassium; selon celles de M. Berzelius, de 0,18 d'oxigène et 0,82 de potassium; mais ce dernier, en appliquant la théorie des proportions déterminées au sulfate et au muriate de potasse qu'il a analysés avec soin, trouve qu'elle doit être composée de 16,978 d'oxigène et 83,022 de potassium pour cent. En effet, en calculant par le sulfate de potasse, dont Berzelius a fixé la composition à 46,214 acide et 53,786 potasse, je trouve, en suivant les mêmes suppositions que Berzelius sur la constitution de ce sel, et en me servant des évaluations des densités des gaz établies dans ce Mémoire, que 100 de potasse doivent être composés de 17,1 d'oxigène et 82,9 de potassium, résultat peu différent de celui de Berzelius (a). On peut donc prendre en nombre rond

(a) Voici comment on peut calculer par les sulfates en général la quantité d'oxigène de la base, en supposant, comme Berzelius l'établit, que l'acide y contienne trois fois autant d'oxigène que la base. On obtiendra d'abord la quantité

17 oxigène et 83 potassium pour la composition de la potasse, et cela donne à peu près 74 pour la densité du gaz de potassium au lieu de 80. Quant au muriate de potasse, Berzelius le considère dans son calcul comme formé d'acide muriatique et de potasse, au lieu que selon les idées de Davy, que nous suivons ici, il est composé de potassium et de chlore; mais le résultat auquel on parviendrait directement dans cette dernière supposition, est encore le même, abstraction faite des différences dans les évaluations des molécules: en effet je trouve que la composition du muriate de potasse, que Berzelius a fixée à 36,566 acide pur, et 63,434 potasse, répond dans notre Théorie, à 47,10 chlore et 52,90 potassium (α), ce qui donnerait 75,78 pour la densité du gaz de potassium, en supposant le muriate formé de deux volumes de gaz chlore contre un de gaz de potassium, toujours conformément à la relation découverte par Davy entre les oxides et les muriates. Cette densité donneroit pour la composition calculée de 100 de potasse, 16,6 oxigène et 83,4 potassium.

d'oxigène de la base, qui répond à une quantité donnée α d'acide, par cette proportion:

$$30,542 + 3 \times 15,074 : 074 :: \alpha : x,$$

ou

$$75,764 : 15,074 :: \alpha : x = 0,199, \alpha.$$

On aura donc cette quantité à très-peu près, en multipliant par 0,2 celle de l'acide, et en la comparant à celle de la base, on en déduira la composition. Ainsi, dans le cas du sulfate de potasse, on a $46,214 \cdot 0,2 = 9,2$ environ pour la quantité d'oxigène contenue dans 53,786 de potasse, ce qui donne pour 100 de potasse, 17,1 oxigène et 82,9 de potassium, comme il est dit dans le texte.

(α) En appelant α une quantité d'acide muriatique à la manière dont l'entend Berzelius, et x la quantité de chlore qu'elle suppose dans la combinaison, on a pour déterminer x cette proportion:

$$33,74 - 7,54 : 33,74 :: \alpha : x,$$

car la quantité supposée α d'acide muriatique est ce qui resteroit de la quantité de chlore x , en en retranchant un volume d'oxigène, égal à la moitié de celui de cette quantité de gaz chlore. Cela donne $x = \alpha \cdot 1,288$; les 36,57 d'acide du muriate de potasse supposent donc $36,57 \times 1,288$, ou 47,10 de chlore dans 100 de muriate.

Selon les expériences directes de Davy, la soude seroit composée de 25,4 oxigène et 74,6 de métal; selon celles de Berzelius, elle le seroit de 27,63 oxigène et 72,37 de métal. Mais Berzelius, d'après un calcul tiré de la composition du sulfate de soude et du muriate de soude, analogue à celui qu'il a fait pour la potasse, trouve qu'elle doit être composée de 25,6617 oxigène et 74,3383. Il paroît d'après cela, qu'on peut prendre à très-peu près en nombre rond 25 oxigène et 75 sodium, c'est-à-dire 1 oxigène et 3 sodium en poids. La quantité d'oxigène étant ici beaucoup plus forte que pour la potasse, on voit que si l'on supposoit à la soude une composition analogue à celle que nous avons attribuée à la potasse, savoir volumes égaux de gaz métallique et d'oxigène, il s'ensuivroit que la densité du gaz de sodium ne seroit presque que la moitié de celle du gaz de potassium, ce qui ne paroît guère probable pour des substances si semblables dans leurs propriétés. Il paroît donc qu'il faut supposer que la soude est formée de deux volumes d'oxigène sur un de gaz de sodium, et alors on a la densité du gaz de sodium (d'après la composition ci-dessus de la soude en poids) égale à environ six fois celle de l'oxigène, c'est-à-dire 90, en prenant pour unité celle du gaz hydrogène, et ainsi un peu plus forte que celle du gaz de potassium, comme les propriétés comparées de ces deux substances auraient pu le faire conjecturer. En calculant la composition du muriate de soude selon Berzelius, savoir 46,5596 d'acide muriatique, et 53,4404 de soude, je trouve qu'elle répond, à très-peu près, à 60 chlorine et 40 sodium, ce qui s'accorde très-bien avec la densité 90 du gaz de sodium, pourvu qu'on suppose que cette combinaison est formée de quatre volumes de gaz chlorine sur un de gaz de sodium, ensorte que la relation établie par Davy, entre les muriates et les oxides, se maintienne encore ici.

On observera que selon les expériences de MM. Gay-Lussac et Thenard, le sodium n'absorbe, pour former son oxide au *maximum*, qu'une fois et demie la quantité d'oxigène qu'il prend pour former la soude, ce qui dans notre hypothèse fait trois volumes d'oxigène pour un de gaz de sodium; cela rend la constitution de cet oxide du sodium semblable à celle de l'oxide au *maximum* de potassium, qui contient une quantité d'oxigène triple de celle nécessaire pour former la potasse. On peut regarder ceci comme une confirmation de la différence de constitution que nous avons établie entre la potasse et la soude.

On peut déduire la densité du gaz de calcium de la composition du muriate de chaux, et celle de quelques autres sels. Berzelius a trouvé pour dernier résultat le muriate de chaux composé d'acide muriatique 48,883, chaux 51,117, d'où il conclut que la chaux contient 39,2 d'oxigène pour 100 de calcium; je trouve en calculant d'après nos idées, que cette composition du muriate répond à 62,96 chlorine et 37,04 calcium, ce qui donne 79,4 pour la densité du gaz de calcium, en supposant quatre volumes de chlorine sur un de gaz métallique, comme dans le muriate de soude. D'après cela, 100 de calcium devroient prendre 37,97 d'oxigène pour former la chaux, en supposant celle-ci formée de deux volumes de gaz d'oxigène et un de gaz métallique, comme la soude. D'un autre côté, en appliquant la théorie des propriétés déterminées à la composition du carbonate de chaux (56,4 chaux et 43,6 acide, selon Berzelius), je trouve que la chaux doit contenir à très-peu près 39 d'oxigène pour 100 de calcium (a), ce qui donne 77,3 pour la densité du gaz de calcium. On peut d'après

(a) Je suppose, comme Berzelius, que les carbonates contiennent en général dans leur acide le double de l'oxigène de la base. On a, d'après cela, la quantité

cela, supposer en nombre rond 39 d'oxygène sur 100 de calcium dans la chaux, et 77 pour la densité du gaz de ce métal, en prenant pour unité celle du gaz hydrogène. Cette densité seroit donc un peu plus forte que celle du gaz de potassium.

Berzelius a trouvé le sulfate de magnésie composé d'acide sulfurique 66,64, magnésie 33,36; on en déduit par la théorie des proportions déterminées, que la magnésie doit contenir à peu près 40 d'oxygène et 60 de magnesium. Cependant Berzelius observe que d'après une autre expérience sur la composition du sulfate, la magnésie ne contiendrait que 38,8 d'oxygène, et d'après une analyse du muriate de magnésie d'Hisinger, 38,3 seulement; il paroît qu'on peut prendre en conséquence par une moyenne, 39 d'oxygène dans 100 de magnésie. En supposant que cette terre soit composée, comme la soude et la chaux, de deux volumes d'oxygène sur un de gaz métallique, il s'ensuivroit que la densité du gaz de magnesium seroit environ 47, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Cette densité peut paroître un peu petite relativement à celle du sodium, du calcium et du potassium; mais on ne pourroit la doubler sans supposer que dans la magnésie un volume de magnesium prit quatre volumes de gaz oxygène ce qui ne paroît pas probable, et d'ailleurs la magnésie a des propriétés assez différentes de celles de la chaux, avec laquelle on pourroit surtout la comparer, pour laisser croire que la densité du gaz de magnesium, ou la masse de sa molécule est notablement différente de celle du calcium.

d'oxygène x , que suppose dans la base une quantité a d'acide carbonique, par la proportion:

$$11,36 + 30,15 : 15,074 :: a : x = 0,363 . a.$$

Ainsi la quantité d'oxygène contenue dans 56,4 de chaux, doit être $43,6 \times 0,363$, ou 15,8, d'où l'on tire le résultat indiqué pour 100 de calcium.

On n'a encore pour la détermination de la densité du gaz de barium, que des expériences indirectes. Berzelius a calculé la composition de la baryte d'après celle du muriate de baryte; son dernier résultat est que ce sel est composé d'acide muriatique 26,2272, baryte 73,7728; il en conclut que la baryte contient 11,696 d'oxygène pour 100 de métal. Je trouve que cette composition suppose dans le muriate de baryte 33,78 chlore et 66,22 barium; que d'après cela la densité du gaz de barium doit être 264,6 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, en supposant quatre volumes de gaz chlore sur un de gaz de barium; et je déduis de là, que 100 de barium doivent prendre 11,4 d'oxygène, pour former la baryte, en supposant celle-ci formée comme la soude, la chaux, etc. de deux volumes d'oxygène sur un de gaz métallique, résultat peu différent de celui du calcul de Berzelius. En calculant par le sulfate de baryte qui, selon Berzelius, contient par une moyenne 34,4 d'acide et 65,6 de baryte, je trouve que dans la baryte 100 de barium doivent prendre 11,7 d'oxygène; d'où l'on déduit dans la même hypothèse que ci-dessus, la densité du gaz de barium 257,6. En prenant un milieu, il paroît donc qu'on peut fixer la densité du gaz de barium à 261, et la quantité d'oxygène que prennent 100 de barium à 261, et la quantité d'oxygène que prennent 100 de barium dans la baryte, à 11 $\frac{1}{2}$.

Cette densité si considérable du gaz de barium s'accorde avec la densité de la baryte en son état solide, comparativement aux autres terres alcalines. Celle du gaz de strontium paroît devoir être plus petite. D'après l'analyse du carbonate de strontiane de M. Bérard, je trouve que 100 de strontiane doivent contenir 13,02 d'oxygène et 86,98 de strontium, ce qui donne 201 pour la densité du gaz de strontium, en supposant dans la strontiane deux volumes d'oxygène sur un de gaz métallique.

Berzelius a trouvé le sulfate d'alumine, sans alcali, composé d'acide sulfurique 70,066, alumine 29,934, d'où il conclut par l'application de la théorie des proportions déterminées, que l'alumine contient 46,726 d'oxygène pour 100. Je trouve, en calculant d'après les bases adoptées précédemment, et en supposant ce sel analogue au sulfate de soude, 46,8 d'oxygène pour 100 d'alumine: cela donne 34,28 pour la densité du gaz d'aluminium, en supposant dans l'alumine deux volumes d'oxygène sur un de gaz métallique: c'est un peu plus que la densité du gaz de soufre.

On a sur la composition de la silice des expériences directes. Selon celles de Stromeyer, elle seroit composée de 46 silicium et 54 oxygène: selon celles de Berzelius, de 52 silicium et 48 oxygène. Mais ces analyses ne sont pas susceptibles d'une grande exactitude; nous chercherons à en vérifier le résultat par la constitution du gaz acide fluorique silicé, selon les expériences de John Davy. Il a trouvé que la densité de ce gaz acide est 3,574 en prenant pour unité celle de l'air, ce qui revient à 48,82 en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Comme nous avons fixé précédemment la densité du gaz acide fluorique pur à 20,08 en parties de cette dernière unité, il en résulte, en supposant le gaz acide fluorique silicé composé de volumes égaux de gaz acide fluorique et de gaz de silice, sans redoublement dans la combinaison, que la densité du gaz de silice serait $48,82 - 20,08 = 28,74$. En supposant la silice formée de deux volumes de gaz oxygène sur un de gaz de silicium, et avec le redoublement ordinaire aux combinaisons binaires, il s'ensuit que la densité du gaz de silicium seroit $2 \cdot 28,74 - 30,15 = 27,33$, et par là moindre que celle du gaz de soufre. Cela donne pour la composition de la silice en poids, 47,5 silicium et 52,5 oxygène, résultat approchant de celui de Stromeyer.

La petite densité de ces gaz d'aluminium et de silicium (qu'on ne pourroit doubler sans admettre dans l'alumine et la silice quatre volumes d'oxygène pour un de gaz métallique) ne doit pas étonner dans des substances dont les oxides ont tant de cohésion, après l'exemple du carbone et du diamant. On va voir, à cet égard, dans les Considérations générales, les conjectures que j'ai promises. Au reste, la petitesse de la molécule de la silice, et par là du silicium, est comme annoncée par la facilité avec laquelle la silice passe à l'état de gaz avec l'acide fluorique, de même que la petitesse de celle du carbone l'est par la forme gazeuse de l'acide carbonique.

§ V.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Si l'on compare entre elles toutes les densités des gaz, ou masses de molécules des corps simples, que nous avons déterminées soit dans l'*Essai*, soit dans ce Mémoire, on pourra remarquer que l'ordre qu'elles présentent paroît se lier, jusqu'à un certain point, avec deux propriétés différentes des corps, savoir avec leur agrégation ou cohésion en général, et avec la densité ou poids spécifique de celles qui ont la forme solide ou liquide. En effet on observera qu'en général les corps qui ont la plus petite molécule, sont gazeux ou facilement gazéfiés, et que les autres montrent d'autant moins de cohésion que leur molécule est plus petite; et que parmi les corps en état solide ou liquide, les corps plus pesans, par exemple les métaux ordinaires, sont en général ceux qui ont la plus grande molécule. Il étoit d'ailleurs facile de prévoir par raisonnement, que cela devoit être ainsi. Néanmoins il y a des exceptions nombreuses à l'une et à l'autre de ces règles. Et d'abord, quant au poids spécifique des

substances solides ou liquides, on voit le potassium et le sodium présenter des corps très-légers, quoique leur molécule soit assez considérable; l'étain est plus léger que les autres métaux les plus connus, quoique la masse de ses molécules soit des plus grandes selon notre estimation; le mercure a une densité beaucoup moindre que l'or, quoiqu'il en approche par la grosseur de la molécule; le plomb a une densité peu différente de celle de l'argent, tandis que sa molécule est la plus considérable de toutes. Quant aux exceptions relatives à la cohésion, elles sont présentées principalement par le carbone qui a une grande cohésion, quoique sa molécule soit très petite; par le chlore, qui est gazeux, quoique sa molécule soit plus grande que celle du soufre et du phosphore, et par le silicium et l'aluminium qui offrent beaucoup de cohésion dans leurs oxides, quoique leur molécule soit assez peu considérable.

En considérant les corps qui présentent les exceptions à la règle des densités, je crois voir qu'elles dépendent de la différence d'*oxigénicité* (voyez, sur cette propriété des corps, mon Mémoire inséré dans le *Journal de Physique*, tome LXIX, et mes *Réflexions sur la Théorie de Berzelius: Annales de Chimie*, septemb. 1813); savoir, que les corps plus oxigéniques sont plus denses dans leur état solide ou liquide à molécule égale, probablement parce que ces corps ont moins d'affinité pour le calorique. Ainsi le potassium et le sodium, corps fort peu oxigéniques, ou très-*basiques* (comme leur grande affinité pour l'oxigène, et l'alcalinité de leurs oxides l'indique), doivent, par cette raison, présenter une grande légèreté spécifique; de même l'étain, le mercure et le plomb auront dans leur état solide, moins de densité qu'ils ne devraient en avoir par la grosseur de leur molécule, comparée à celle de l'argent et de l'or, parce qu'ils sont beaucoup moins oxigéniques, ou plus électro-positifs que ces derniers métaux.

Quant aux exceptions relatives à l'agrégation et à la cohésion, je soupçonne que la solidité et la grande cohésion de quelques substances à molécules peu considérables, comme du carbone, du silicium et de l'aluminium, doit être en partie attribuée à ce que leurs molécules soient d'une forme allongée, ensorte que quoique leur attraction soit moindre entre elles en raison de la petitesse de la masse, elles peuvent néanmoins s'attirer à une distance plus grande des centres, par leurs extrémités plus rapprochées; d'où il suit qu'elles se réuniront en état solide, lorsque la distance de ces centres seroit d'ailleurs encore trop grande pour que leurs masses supposées condensées dans ces centres, pussent exercer leur attraction, et que les substances dont il s'agit montreront dans cet état une grande cohésion et dureté par la position déterminée que ces molécules devront prendre nécessairement. On peut supposer, au contraire, que les substances qui restent gazeuses à la température et pression ordinaires, malgré la grosseur assez considérable de leurs molécules, comme le chlore, ont ces molécules de forme globuleuse, et ne s'attirent en conséquence qu'en raison de leur masse, et de tout côté également; et cela peut s'appliquer aussi aux corps liquides qui ont des molécules de plus grande masse, comme le mercure. Les expériences de M. Davy sur les effets de la chaleur énorme produite par le courant électrique des grands appareils voltaïques, nous présentent, par rapport au carbone, un fait qui s'accorde assez bien avec cette idée; c'est que le charbon et le diamant s'y vaporisent sans passer par l'état liquide: on conçoit en effet que si les molécules de cette substance sont très-allongées, elles ne pourront jamais acquérir, tant que leur attraction subsiste, la mobilité en tout sens, ou l'indifférence à changer de position, qui caractérise les liquides. On prévoit aussi que quelques-unes des substances dont la cohésion est due à cette circonstance, pourront la perdre dans

leurs combinaisons, parce que le partage des molécules qui s'y fait ordinairement, aura lieu sur la longueur; ensorte que les molécules partagées se rapprocheront davantage de la forme globuleuse, et permettront au corps de prendre pour l'agrégation la place que lui assignera le degré de grosseur de sa molécule composée: c'est ce qu'on a vu dans quelques combinaisons du carbone et de la silice. On pourra expliquer d'une manière inverse le cas le plus ordinaire de la condensation des corps composés de gaz, en liquides et en solides, indépendamment de la masse des molécules composées.

Quant à la constitution générale des corps composés, ceux parmi les composés binaires que nous avons eu occasion d'examiner dans ce Mémoire, et qu'on peut avoir en état gazeux, présentent en général, selon les hypothèses que nous avons suivies, le redoublement de volume, relativement à la substance qui y entre en moindre volume, ou la division de la molécule que nous avons remarquée dans notre *Essai*, comme le cas le plus ordinaire. Nous n'en avons vu d'exceptions que dans le gaz oléfiant et le gaz euchlorine. La loi du simple redoublement s'observe même dans quelques composés ternaires, ensorte qu'il n'y ait point de redoublement ultérieur dans la combinaison d'un composé binaire qui a déjà subi le redoublement, avec une troisième substance, ou avec un autre composé binaire qui ait aussi subi lui-même son redoublement. C'est ce qu'on peut observer dans le gaz phosgène de John Davy, composé de chlore et de gaz oxide de carbone, dans la liqueur de Lampadius, et dans l'acide fluorique silicé, selon nos suppositions; mais il y auroit redoublement ultérieur dans la formation du gaz acide fluoroborique, du moins selon l'hypothèse que nous avons adoptée, et par conséquent quadruplication du volume total, ou division de la molécule en quatre. On ne pourra établir des lois générales à cet égard, que lorsqu'on connoîtra un plus grand nombre de ces composés à l'état gazeux.

NOTE ADDITIONNELLE

Je vois par un Extrait des *Éléments de Chimie agricole* de M. H. Davy, qui se trouve dans la *Bibliothèque Britannique*, cahier de novembre 1813, que les évaluations de ce chimiste s'accordent maintenant avec les miennes, relativement à la molécule de la plupart des substances, ou, comme il s'exprime, à *la moindre proportion* dans laquelle les corps entrent dans les combinaisons, quoiqu'il n'ait pas fait usage de mon hypothèse sur la constitution des gaz. Ainsi il admet dans l'eau deux proportions d'hydrogène et une d'oxygène, et représente, en conséquence, par 15, la molécule de l'oxygène, en prenant celle de l'hydrogène pour unité, et s'éloigne en cela de l'opinion de Dalton, qui supposoit dans l'eau ces deux élémens unis molécule à molécule, et par conséquent évaluoit à $7\frac{1}{2}$ la molécule de l'oxygène. Il trouve 11,4 pour le nombre qui représente le carbone, 75 pour le potassium, 398 pour le plomb, 103 pour le fer, 113 pour le manganèse, etc., et il admet, en conséquence, pour les combinaisons de ces substances avec l'oxygène, les mêmes rapports que nous entre les nombres des molécules. Rien n'est plus propre à confirmer l'hypothèse d'où je suis parti, que cette conformité des résultats auxquels on parvient soit par cette hypothèse, soit par la simple considération des doses des substances dans les combinaisons, conformité qui devient d'autant plus marquée, qu'on perfectionne davantage cette dernière méthode. M. Davy s'écarte de mon avis relativement à la chaux, et probablement aussi relativement aux autres terres et à la soude, qu'il considère comme formées, de même que la potasse, d'une proportion

de métal et une d'oxigène, tandis que j'y en suppose deux de cette dernière substance : j'ai exposé les motifs de probabilité sur lesquels est fondée mon opinion, dont la fausseté ne porteroit d'ailleurs aucune atteinte à la théorie générale. Au reste on trouvera sans doute toutes les évaluations des masses des molécules, selon M. Davy, rassemblées dans ses *Éléments de Philosophie chimique*, ouvrage dont je n'ai vu encore qu'un commencement d'extrait dans la *Bibliothèque Britannique*.

ANNOTAZIONI

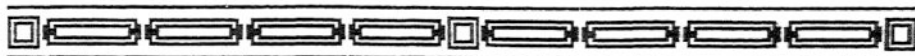
In questa Memoria l'Autore ricorda, discute e sviluppa la sua legge emessa nel 1811 e ritorna anche sul concetto di divisibilità delle molecole. Inoltre egli vi discute la composizione di molti corpi e arriva a formole che sono proprio le attuali. Dà all'ossicloruro di carbonio la formola COCl^2 , all'acido solfidrico H^2S , al solfuro di carbonio CS^2 , poi SO^2 , CO^2 . Insiste già sulla composizione della silice in SiO^2 (V. pag. 85). Avogadro fa già notare le analogie fra il carbonio e il silicio e fra l'anidride carbonica e l'anidride silicica (V. pag. 86).

Accenna al *fluorium* (V. pag. 69) come il radicale dell'acido fluorico, detto poi acido fluoridrico. È vero che Ampère secondo che risulta da alcune lettere di H. Davy aveva sino dal 1810 ammesso l'analogia fra acido cloridrico e acido fluoridrico ed ammesso l'esistenza di un radicale che poi nel 1816 (*A. Ch.* [2], t. II, pag. 24) considerò come intermedio fra il cloro e il iodo, ma egualmente certo che Avogadro senza saper nulla di queste lettere, naturalmente, ammise sino dal 1814 che l'acido fluorico o fluoridrico contenesse un radicale che denominò *fluorium*.

In questa Memoria Avogadro trova un numero abbastanza esatto per il peso molecolare del solfo; essendo 1 la densità dell'idrogeno, quella del solfo sarebbe 31,75 (ora $\text{S} = 32$) dedotta dal peso specifico del gas solforoso 2,265 secondo Kirwan. Se il peso della molecola dell'idrogeno è = 2, quella del solfo sarà 63,54 (invece di 64)

**MEMORIA SUL CALORE SPECIFICO DEI GAZ COMPOSTI
PARAGONATO A QUELLO DEI LORO GAZ COMPONENTI ⁽¹⁾**

(1) *Biblioteca Italiana* ossia *Giornale di Letteratura, Scienze ed Arti*. Milano-1816-1817, t. IV, pag. 478-491, e t. V, pag. 73-87.



I signori De-la-Roche e Berard hanno fatto vedere in una bellissima Memoria, pubblicata negli *Annali di chimica* di Parigi (gennaio e febbraio 1813), che i diversi gaz hanno un calore specifico proprio a ciascuno di loro, sia che si prendano a peso sia che si prendano a volume uguale, e che dee dipendere dalla loro affinità pel calorico, combinata colle leggi della costituzione gazosa. Se si potesse determinare la legge che presiede a questa dipendenza, e che par naturale di supporre la medesima per tutti i gaz, si potrebbe dedurre dal calore specifico de' gaz componenti quello de' gaz composti, perchè quanto all'affinità stessa delle sostanze pel calorico è da credere che essa risulti immediatamente da quella de' composti, e possa esserne dedotta per una semplice regola d'alligazione; il che non si verifica pe' calori specifici, come risulta dalle riflessioni de' citati autori sopra i risultati delle loro proprie sperienze. Ho pensato che potrebbero questi risultati medesimi delle sperienze de' signori La-Roche e Berard servire alla determinazione di questa legge, e nello stesso tempo a stabilire numericamente le affinità delle diverse sostanze pel calorico.

Io son partito per tale oggetto dalla mia ipotesi sul rapporto della massa della molecola ne' gaz colla loro densità a pressione e temperatura

uguale (*Giornale di fisica* di Parigi, febbraio 1814 e luglio 1811); ipotesi a cui nulla finora di più plausibile si è sostituito per ispiegare la semplicità de' rapporti de' volumi nelle combinazioni gazoze (a), e fui quindi condotto a un risultato semplicissimo, e che soddisfa alle sperienze per quanto il grado d'esattezza di queste il richiede.

Ristringo l'oggetto di questa Memoria ai calori specifici de' gaz e de' loro composti; quanto alle quantità assolute di calorico contenute in questi gaz, e a quelle che si sviluppano nelle combinazioni, possono esse bensì aver qualche relazione co' calori specifici; ma le sperienze che si hanno a questo riguardo sono ancora troppo imperfette, perchè si possa cercar di dedurne alcun risultato generale.

Ecco ora come io ho ragionato, e applicato il calcolo alle sperienze.

1°. Poichè secondo la citata ipotesi il numero delle molecole a volume uguale è il medesimo in tutti i gaz ugualmente compressi e di ugual temperatura, i calori specifici de' diversi gaz a volume uguale esprimono le quantità di calorico, che un numero dato di molecole di ciascun gaz dee prendere attorno a sè, perchè la forza ripulsiva o tensione del calorico s'accresca d'una quantità data. Questi calori specifici son dunque tra loro nello stesso rapporto delle quantità di calorico che dee prendere per tale effetto ciascuna molecola de' diversi gaz. Ora queste quantità debbono necessariamente dipendere dalla maggiore o minore attrazione che questa molecola

(a) Il sig. Ampère ha adottata la mia ipotesi nella sua Memoria sulla disposizione delle molecole de' corpi (*Annales de Chimie*, Avril 1814); asserisce però di non aver avuto notizia del mio lavoro se non dopo la redazione della sua Memoria. Il sig. Berzelius ha pure adottata in pratica la stessa ipotesi, poichè non ha più riguardo che a' volumi relativi di gaz nella determinazione delle proporzioni definite nelle combinazioni.

esercita sul calorico, sia per la sua massa, sia per l'affinità particolare della sua sostanza pel calorico; poichè quanto all'estensione della sfera in cui questa quantità di calorico dee condensarsi, essa è la medesima per tutti i gaz secondo la stessa citata ipotesi, che suppone le molecole di tutti i gaz ugualmente compressi a ugual distanza fra loro. Si tratta ora di sapere secondo qual legge cresce il calore specifico per ciascuna molecola, o ciò che torna allo stesso, il calore specifico de' gaz a volume uguale, a misura che cresce il potere attrattivo assoluto di questa molecola pel calorico. Risulta a prima vista dai fatti conosciuti che esso non cresce in ragion semplice di questo potere attrattivo; poichè paragonando il calore specifico dei gaz composti a quello de' gaz semplici che li compongono, si osserva che in generale il calor specifico de' gaz composti a peso uguale, quando vi è condensazione nella combinazione (vale a dire secondo la nostra ipotesi diminuzione del numero delle molecole) è minore di quella che risulterebbe per una regola d'alligazione dal calor specifico a peso uguale de' gaz componenti; d'onde segue che la stessa quantità e qualità di materia non produce più la stessa somma di calore specifico quando essa è riunita in un minor numero di molecole, quantunque il suo poter attrattivo assoluto pel calorico debba rimanere il medesimo, il che fa vedere che il calore specifico di ciascuna molecola cresce secondo una legge meno rapida, che il suo poter attrattivo pel calorico. Supponiamo dunque che egli cresca secondo una potenza frazionaria di questo potere, o altrimenti che il potere attrattivo d'una molecola pel calorico sia come una certa potenza superiore all'unità di questo calore specifico, il che forma la più semplice ipotesi a questo riguardo; noi potremo per mezzo delle sperienze dei signori De Laroche e Berard, che ci danno i calori specifici di alcuni gaz composti, e quelli de' loro gaz componenti,

determinar l'esponente di questa potenza; quest'esponente dovendo esser tale che affettandone i calori specifici de' gaz componenti a volume uguale per avere i poteri assoluti di ciascuna delle loro molecole pel calorico, e sommando quindi i multipli o frazioni di questi poteri indicate dal numero di molecole o porzioni di molecole che entrano nella formazione d'una molecola del gaz composto, si abbia il potere attrattivo assoluto di questa, vale a dire la potenza del medesimo grado del calore specifico osservato nel gaz composto a volume uguale.

Questo ragionamento diverrà più chiaro per mezzo dell'applicazione che or ne faremo a due risultati delle sperienze de' signori De-la-Roche e Berard, e che sono i soli che ne siano suscettibili in una maniera diretta relativamente ai gaz permanenti.

2°. Il primo di questi risultati ci è fornito dal paragone del calore specifico del gaz acido carbonico con quello del gaz ossido di carbonio e del gaz ossigeno a volume uguale. Secondo le sperienze, di cui si tratta, i calori specifici del gaz ossido di carbonio, del gaz ossigeno, e del gaz acido carbonico a volume uguale, prendendo per unità quello dell'aria atmosferica, sono espressi dai numeri 1,0340; 0,9765; e 1,2583. Ora si sa che un volume di gaz acido carbonico è composto d'un volume uguale di gaz ossido di carbonio e d'un mezzo volume di gaz ossigeno; onde segue, secondo la nostra ipotesi sulla costituzione de' gaz, che una molecola di gaz acido carbonico è composta d'una molecola di gaz ossido di carbonio e d'una mezza molecola d'ossigeno. Chiamando dunque m l'esponente incognito della potenza del calore specifico a volume uguale, ossia per ciascuna molecola, secondo la quale noi supponiamo crescere il potere attrattivo di questa molecola pel calorico, i poteri attrattivi delle molecole di queste tre sostanze pel calorico, essendo $(1,0340)^m$,

$(0,9765)^m$, e $(1,2583)^m$, e il potere attrattivo della molecola del gaz acido carbonico dovendo essere uguale alla somma dei poteri attrattivi d'una molecola di gaz ossido di carbonio, e d'una mezza molecola di gaz ossigeno, si avrà l'equazione esponenziale:

$$(1,0340)^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,2583)^m$$

per mezzo di cui si potrà determinare m . Ora io trovo per via di sostituzioni, e facendo uso de' logaritmi, che quest'equazione dà $m = 1,888$, limitandosi a tre cifre decimali. Questo risultato si approssima abbastanza al numero 2, per lasciar credere che la differenza sia dovuta agli errori inevitabili delle sperienze, e che per conseguenza i poteri attrattivi d'una molecola di sostanze diverse pel calorico sieno come i quadrati de' loro calorici specifici, o altrimenti i calorici specifici sieno come le radici quadrate di questi poteri. Ma bisogna vedere se le altre sperienze confermano lo stesso risultato.

3°. Il calore specifico del gaz ossido d'azoto paragonato con quello del gaz azoto e del gaz ossigeno ci offre la seconda applicazione di questo genere. Abbiamo veduto che secondo i signori De-la-Roche e Berard il calore specifico del gaz ossigeno è 0,9765, prendendo per unità quello dell'aria. Questo gaz non formando che circa un quinto del volume dell'aria, e il suo calore specifico essendo così poco diverso da quello dell'aria, ne segue, come i citati autori l'osservano, che quello dell'azoto, che forma il resto dell'aria, differisce pochissimo dall'unità, ossia dal calore specifico dell'aria stessa: calcolando esattamente, io trovo che esso dee essere 1,0058. Finalmente i nostri autori hanno trovato 1,3503 pel calore specifico del gaz ossido d'azoto. Ciò posto, osservando che il gaz ossido d'azoto è composto d'un volume uguale al suo di gaz azoto, e d'un mezzo volume d'ossigeno, od altrimenti che una molecola d'ossido d'azoto è composta

d'una molecola d'azoto, e d'una mezza molecola d'ossigeno, si avrà, ragionando come sopra, l'equazione:

$$(1,0058)^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,3503)^m.$$

Risolvendola per sostituzione io trovo $m = 1,333$. Questo risultato si allontana notabilmente dal 2, e dal risultato precedente; ma le sperienze non sono d'una esattezza tale, avuto riguardo alla lor grande difficoltà, che la differenza non possa ancora esser considerata come posta tra i limiti degli errori, di cui esse sono suscettibili.

4°. Questi due risultati sono, come già abbiám detto, i soli di questo genere che le sperienze de' signori De-la-Roche e Berard sui gaz permanenti ci forniscano direttamente; ve ne sono tuttavia alcuni altri a cui si può applicare un simile calcolo, ma in una maniera un po' più complicata. Sono essi quelli che si riferiscono al paragone de' calori specifici di due gaz composti che rinchiudono tra i loro elementi un corpo di cui il calore specifico nello stato gazzoso è incognito; poichè nella stessa guisa che se si conoscesse allora l'esponente della potenza, secondo la quale cresce il poter attrattivo d'una molecola pel calorico relativamente al calore specifico, si potrebbe verificarlo cercando il calore specifico di questo gaz componente comune, nel qual caso si dovrebbe trovare per mezzo di amendue il medesimo risultato, si potrà anche determinare quest'esponente supposto incognito, eliminando dalle due equazioni, che i due composti ci forniranno, il calor specifico incognito di quella sostanza comune.

Applicheremo in primo luogo questa maniera di procedere ai calori specifici del gaz acido carbonico, e del gaz oleifico (ossia gaz idrogeno percarburato) paragonati con quelli del gaz ossigeno e del gaz idrogeno, che vi entrano coll'elemento comune, il carbonio, di cui il calore specifico allo stato di gaz è incognito. Il gaz acido

carbonico è composto d'un volume uguale al suo di gaz ossigeno, e secondo l'ipotesi più probabile (a) della metà del suo volume di gaz di carbonio; o altrimenti una delle sue molecole è formata da una mezza molecola di carbonio, e d'una molecola d'ossigeno. Sia dunque x il calore specifico del gaz di carbonio riferito al volume, ossia il calore specifico della molecola di carbonio; poichè i calori specifici del gaz ossigeno e del gaz acido carbonico sono per l'esperienza 0,9765; e 1,2583, si avrà, ritenendo sempre la stessa significazione di m l'equazione

$$\frac{1}{2} x^m + (0,9765)^m = (1,2583)^m$$

ossia

$$x^m + 2 (0,9765)^m = 2 (1,2583)^m.$$

Per altra parte, partendo dalla stessa ipotesi, e secondo l'analisi del sig. Teod. di Saussure, il gaz oleifico è composto d'un volume uguale al suo di gaz di carbonio, e d'un volume doppio di gaz idrogeno (Mem. citata *Journal de Physique, Février 1814*), od altrimenti una molecola di gaz oleifico è composta d'una molecola di gaz di carbonio, e due d'idrogeno. Avendo i signori De Laroche e Berard trovato 0,9033 pel calore specifico del gaz idrogeno, e 1,5530 per quello del gaz oleifico a volume uguale, se ne deduce l'equazione

$$x^m + 2 (0,9033)^m = (1,5530)^m.$$

Sottraendo quest'equazione dalla precedente per eliminare x si ha:

$$2 (0,9765)^m - 2 (0,9033)^m = 2 (1,2583)^m - (1,5530)^m$$

ossia

$$2 (0,9765)^m + (1,5530)^m = 2 \{ (1,2583)^m + (0,9033)^m \}$$

(a) Vedi le due mie Memorie citate sulle masse delle molecole nel *Journal de Physique*. Questa ipotesi è poi anche stata adottata dal sig. Berzelius (*Annales de Chimie, Novembre, 1814*).

Risolvendo quest'equazione col metodo delle sostituzioni si trova $m = 2,812$. Del resto gli è solo per fissare le idee che noi abbiamo stabilito il volume del gaz di carbonio che entra nei gaz acido carbonico e oleifico, secondo le citate Mem. del *Journal de Physique*. Il risultato a cui siam giunti è realmente indipendente da questa ipotesi particolare, poichè non vi resta nell'equazione finale, che l'espressione delle quantità relative d'ossigeno e d'idrogeno, che prende una medesima quantità di carbonio per formare il gaz acido carbonico, e il gaz oleifico, quantità che non cangiano qualunque sia il volume che si attribuisca a questa quantità di carbonio.

Egli è facile altronde il convincersi della legittimità di questo metodo applicandolo ai calori specifici comparati del gaz ossido di carbonio e del gaz acido carbonico, di cui già ci siamo serviti qui sopra direttamente; poichè ammettendo la stessa ipotesi sul volume del gaz di carbonio nel gaz acido carbonico, e considerando che nel gaz ossido di carbonio la stessa quantità di carbonio prende soltanto la metà dell'ossigeno che costituirebbe l'acido, si avranno le due equazioni

$$\frac{1}{2} x^m + (0,9765)^m = (1,2583)^m$$

$$\frac{1}{2} x^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,0340)^m$$

le quali per mezzo dell'eliminazione di x danno:

$$(9765)^m - \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,2583)^m - (1,0340)^m,$$

ossia

$$(1,0340)^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,2583)^m$$

cioè la stessa equazione che ci ha fornita la comparazione diretta del n°. 2.

5°. Faremo ora pel calore specifico del gaz oleifico paragonato con quello del gaz ossido di carbonio un calcolo simile a quello del

n°. precedente per quello dello stesso gaz paragonato coll'acido carbonico. Una molecola di gaz ossido di carbonio è formata, secondo quello che abbiám già detto, d'una mezza molecola di gaz carbonio, e d'una mezza molecola di gaz ossigeno; questo gaz ci fornisce dunque l'equazione

$$\frac{1}{2} x^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,0340)^m$$

ossia

$$x^m + (0,9765)^m = 2 (1,0340)^m.$$

Sottraendo da quest'equazione quella trovata pel gaz oleifico

$$x^m + 2 (0,9033)^m = (1,5530)^m$$

si ha

$$(0,9765)^m - 2 (0,9033)^m = 2 (1,0340)^m - (1,5530)^m$$

ossia

$$(0,9765)^m + (1,5530)^m = 2 \{ (1,0340)^m + (0,9033)^m \}$$

Risolvendo quest'equazione colle sostituzioni trovo $m = 2,331$.

6°. Ecco i soli risultati di questo genere che si possano trarre dalle sperienze de' sigg. De-la-Roche e Berard, almeno quanto ai gaz permanenti. I quattro valori di m che se ne deducono:

$$m = 1,888; m = 1,333; m = 2,812; m = 2,331$$

son tutti compresi, come si vede, tra 1 e 3, due di loro s'approssimano molto a 2, l'uno in più l'altro in meno, e la media di tutti è 2,091. Pare quindi probabile che il vero valore di m sia *due*, cioè che il poter attrattivo d'una molecola di sostanza qualunque pel calorico sia come il quadrato del calore specifico di questa molecola, ossia d'un volume dato del gaz a cui essa appartiene; o altrimenti che questo calore specifico sia in ragione della radice quadrata di quel potere attrattivo. Quindi risulta la formola seguente, per mezzo di cui si può calcolare il calore specifico d'un gaz composto quando si conoscono quelli dei gaz componenti; o reciprocamente il calore specifico d'uno dei gaz componenti quando si conoscono quelli degli

altri, e quello del gaz composto; cioè chiamando c il calore specifico del composto, c' , c'' , ecc. quelli de' suoi componenti a volume uguale, e p' , p'' , ecc. il numero intero o frazionario delle molecole, o dei volumi di questi ultimi che concorrono a formare una molecola od un volume del composto, si ha

$$c^2 = p' c'^2 + p'' c''^2 + \text{ecc.}$$

Quanto alla ragione dell'indicata legge, non se ne può assegnare alcuna nello stato attuale delle nostre cognizioni, come nè anche di ciò che il volume della sfera di calorico di ciascuna molecola resti sempre il medesimo per tutti i gaz ugualmente compressi, qualunque sia il poter attrattivo della molecola pel calorico. Questo dipende dalla maniera stessa con cui la forza del calorico si esercita, la quale ci è sconosciuta. Ma quest'ignoranza non è una ragion sufficiente per rigettare l'esistenza di questa legge, se ella è provata dai fatti.

7°. Se si adotta questa regola, e suppongansi esatte le determinazioni de' calori specifici del gaz ossigeno, del gaz ossido di carbonio, del gaz idrogeno e del gaz azoto, nelle sperienze de' sigg. De-la-Roche e Berard, se ne potrà dedurre il calore specifico del gaz carbonio, e calcolar quelli del gaz acido carbonico, del gaz ossido d'azoto e del gaz oleifico, e il paragone di questi risultati con quelli delle sperienze mostrerà sinteticamente il grado di conformità di questa regola coi fatti da cui l'abbiamo dedotta analiticamente.

Si avrà in primo luogo $(1,0340)^2 = 1,0692$ pel potere attrattivo della molecola di gaz ossido di carbonio pel calorico, e $(0,9765)^2 = 0,95355$ per quello della molecola d'ossigeno. Una molecola di gaz ossido di carbonio essendo, secondo la nostra supposizione, formata d'una mezza molecola di carbonio, e d'una mezza molecola d'ossigeno, si avrà:

$$1,0692 - \frac{1}{2} (0,95355) = 0,5924$$

pel potere attrattivo d'una mezza molecola di carbonio, e il doppio 1,1848 per quello d'una molecola intiera, e

$$\sqrt{1,1848} = 1,0885$$

pel calore specifico del gaz di carbonio, prendendo per unità quello d'un ugual volume d'aria. Quindi si deduce

$$0,5924 + 0,95355 = 1,5460$$

pel potere attrattivo della molecola di gaz acido carbonico, e

$$\sqrt{1,5460} = 1,2434$$

pel calore specifico del gaz acido carbonico, in vece di 1,2583 che i sigg. De-la-Roche e Berard hanno trovato per esperienza. Si avrebbe lo stesso risultato deducendo immediatamente il poter attrattivo della molecola di gaz acido carbonico da quello delle molecole di gaz ossido di carbonio, e d'ossigeno; si ha infatti

$$1,0692 + \frac{1}{2} (0,95355) = 1,5460.$$

Si potrebbe anche partire reciprocamente dal calore specifico del gaz acido carbonico determinato dalla esperienza, e concluderne col calcolo quello del gaz ossido di carbonio; si troverebbe allora 1,1223 pel calore specifico del gaz di carbonio, e 1,0519 per quello del gaz ossido di carbonio, in vece di 1,0340 che ha dato l'esperienza.

Il potere attrattivo d'una molecola d'azoto pel calorico sarà

$$(1,0058)^2 = 1,0116;$$

quello della molecola di gaz ossido d'azoto sarà per conseguenza

$$1,0116 + \frac{1}{2} (0,95355) = 1,4884;$$

e il calore specifico del gaz ossido d'azoto

$$\sqrt{1,4884} = 1,2200,$$

mentre la esperienza ha dato 1,3503.

Il potere attrattivo d'una molecola di gaz idrogeno sarà

$$(0,9033)^2 = 0,8160,$$

quello d'una molecola di gaz oleifico, secondo la sua composizione e i dati sovra esposti, sarà

$$1,1828 + 2 (0,8160) = 2,8148,$$

e il calore specifico di questo gaz, prendendo per unità quello dell'aria a volume uguale,

$$\sqrt{2,8148} = 1,6777,$$

in vece che la sperienza ha dato ai signori Berard e De-la-Roche 1,5530, e per mezzo d'un altro procedimento 1,680.

Tutte le differenze che si veggono, tra i risultamenti calcolati e quelli dati dalle sperienze, possono essere evidentemente considerate come comprese ne' limiti degli errori, di cui queste sono suscettibili.

8°. Ecco dunque una relazione trovata tra i calori specifici dei gaz composti e quelli de' gaz componenti, la quale soddisfece sufficientemente ai risultati delle sperienze che si hanno fin qui a questo riguardo. Il sig. Biot nella sua Opera recentemente pubblicata (*Traité de Physique expérimentale et mathématique*) sospettava che l'impossibilità in cui si era stato finora di scoprire una relazione di questo genere, provenisse da ciò, che i calori specifici osservati fossero complicati dall'effetto della condensazione de' gaz prodotta dal raffreddamento medesimo, ed annunciava delle sperienze intraprese dal sig. Dulong per liberarli da questa cagione d'irregolarità. Ma questa cagione esercitando la sua influenza a un dipresso nella stessa maniera sovra tutti i gaz, poichè tutti sono stati esaminati a un dipresso nelle medesime circostanze, egli è probabile ch'ella non possa snaturare intieramente la legge di cui si tratta. Ella può solamente esser la sorgente delle piccole deviazioni che abbiamo trovate tra il calcolo e la sperienza; e le sperienze che si aspettano dal sig. Dulong,

non possono a questo riguardo che divenir molto interessanti, per la precisione maggiore ch'esse possono fornirci in queste determinazioni.

Avvertirò qui che io non mi son servito per determinare m del calore specifico del vapor acqueo 1,96 trovato dai sigg. Berard e De-la-Roche; il valore di m ch'esso avrebbe dato si allontana considerabilmente dagli altri e dalla lor media; poichè l'equazione che esso ci fornisce (considerando che un volume di vapor d'acqua è formato d'un volume uguale di gaz idrogeno e d'un mezzo volume di gaz ossigeno), cioè

$$(0,9033)^m + \frac{1}{2} (0,9765)^m = (1,96)^m,$$

non potrebbe esser soddisfatta che riducendo quasi il valore di m a $\frac{1}{2}$, cioè supponendo che il poter attrattivo d'una molecola pel calorico fosse come la radice quadrata del calore specifico, in vece d'essere come il suo quadrato. Ma gli autori stessi di queste sperienze paiono accordare molto minor confidenza a questo risultato relativo al vapor acqueo che a quelli forniti dai gaz permanenti, questo vapore non avendo formato nelle loro sperienze che una parte dell'aria, a cui era mescolato. Se si applica al vapor dell'acqua la regola che abbiamo dedotta dalle altre sperienze, si avrà

$$(0,9033)^2 + \frac{1}{2} (0,9765)^2 = 0,8160 + 0,4768 = 1,2928$$

pel potere attrattivo della molecola dell'acqua sul calorico, e

$$\sqrt{1,2928} = 1,1370$$

pel calore specifico d'un volume d'acqua in istato di vapore, prendendo per unità quello dell'aria, in vece di 1,96.

9°. Ammettendo l'indicata regola pel calcolo del calore specifico de' gaz composti, si potrà anche dedurre dalle sperienze de'

sigg. De la-Roche e Berard quello di alcuni gaz, sopra i quali essi non hanno operato direttamente, come il gaz nitroso (ossia gaz deutossido di azoto), il gaz acido nitroso e l'ammoniaca. Il gaz nitroso essendo composto, come si sa, della metà del suo volume di gaz azoto, e dell'altra metà di gaz ossigeno, si avrà

$$\frac{1}{2} (1,0116) + \frac{1}{2} (0,95355) = 0,9826$$

pel potere attrattivo d'una molecola di gaz nitroso pel calorico, e

$$\sqrt{0,9826} = 0,9913$$

pel calore specifico del gaz nitroso, prendendo per unità quello dell'aria a volume uguale.

Il gaz acido nitroso, quale si può ottenere in istato di libertà, secondo le ultime sperienze del sig. Gay-Lussac (*Tableau des pes. sp. des gaz: Annales de Chimie et de Physique*, février 1816) è composto di 2 volumi di gaz nitroso e un volume di gaz ossigeno condensati in un solo, in guisa che la sua molecola è composta d'una molecola d'ossigeno e due molecole di gaz nitroso. Quindi il poter attrattivo di questa molecola pel calorico debb'essere

$$2 (0,9826) + 0,95355 = 2,91875.$$

Si otterrebbe lo stesso risultato osservando che questa composizione riviene a quella di 2 volumi d'ossigeno e 1 d'azoto condensati in un solo. Il calore specifico di questo gaz sarà conseguentemente

$$\sqrt{2,91875} = 1,7084.$$

Un volume di gaz ammoniacale è composto, come si sa, d'un mezzo volume d'azoto e d'un volume e mezzo di gaz idrogeno, o altrimenti la molecola dell'ammoniaca è composta d'una mezza molecola d'azoto e di $1 \frac{1}{2}$ molecola d'idrogeno.

Dunque il poter attrattivo di questa molecola pel calorico debb'essere

$$0,5058 + \frac{2}{3} (0,8160) = 1,7298,$$

e il calor specifico del gaz ammoniacale in volume

$$\sqrt{1,7298} = 1,3152.$$

Le sperienze ci mostreranno un giorno sino a qual segno questi risultati s'accordino co' fatti, e confermeranno così, o contraddiranno la regola da cui gli abbiamo dedotti.

Egli è quasi inutile l'avvertire che questa sorta d'applicazioni non si può fare che alle sostanze gazoze, poichè queste soltanto hanno, secondo la nostra ipotesi, le sfere delle loro molecole uguali a pressione uguale; sopra il che si fondano i ragionamenti dai quali siamo partiti per istabilire la nostra regola. Tuttavia l'attrazione della molecola d'una sostanza pel calorico dee sempre restar la medesima, in qualunque stato la sostanza si trovi; ma il calore specifico non dee seguire la medesima legge, relativamente a quest'attrazione nelle sostanze non gazoze.

10°. Dividendo i calori specifici de' gaz a volume uguale per le loro rispettive densità, si ottengono i loro calori specifici a peso uguale, come l'hanno praticato i signori De Laroche e Berard. Ma la teoria che noi abbiamo esposta in questa Memoria, ci fornisce, relativamente a ciascuno de' gaz di cui abbiamo parlato, un altro dato, di cui possiamo fare un uso importante. Egli è questo il poter attrattivo della loro molecola pel calorico, che diviso nella stessa maniera per la massa di questa molecola, cioè secondo l'ipotesi che noi qui seguiamo per la densità del loro gaz, dee darci l'*affinità* della sostanza propria di ciascun gaz pel calorico: perchè il potere attrattivo assoluto di cui si tratta dee necessariamente essere il prodotto di quest'affinità per la massa della molecola che l'esercita.

Così le affinità delle sostanze gazoze, di cui abbiamo parlato, pel calorico saranno espresse dalla tavola seguente, giusta i poteri attrattivi delle molecole e le densità segnatevi a lato.

Nomi delle sostanze	Poteri attrattivi delle molecole pel calorico	Densità dei gaz	Affinità pel calorico	Osservazioni
Ossigeno	0,95355	1,10359	0,8640	
Idrogeno	0,8160	0,07321	11,1460	
Azoto	1,0116	0,96913	1,0438	
Carbonio	1,1828	0,8320	1,4216	Il potere attrattivo è dedotto da quello del gaz ossido di carbonio; la densità è quella che risulta dall'ipotesi della Memoria citata, e che è pure ammessa dal sig. Berzelius.
Ossido di carbonio .	1,0692	0,9678	1,1047	
Acido carbonico . . .	1,5460	1,5196	1,0174	Il potere attrattivo è pur qui dedotto, per l'uniformità dei risultati da quello del gaz ossido di carbonio, e non dalle esperienze immediate sull'acido carbonico. Così anche quello del protossido d'azoto è dedotto da quelli dell'azoto e dell'ossigeno.
Protossido d'azoto .	1,4884	1,52092	0,9786	
Deutossido d'azoto (gaz nitroso)	0,9826	1,03636	0,9481	
Acido nitroso	2,91875	3,1764	0,9189	Per la densità di questo gaz V. Gay-Lussac, <i>Annales de Chimie</i> , février 1816.
Idrogeno percarburato (gaz oleifico)	2,8148	0,9784	2,8769	Il potere attrattivo è pur qui calcolato da quelli dell'idrogeno e del carbonio.
Acqua	1,2928	0,6250	2,0685	
Ammoniaca	1,7298	0,59438	2,9103	

N.B. — Le affinità e i poteri attrattivi contenuti in questa tavola hanno per unità l'affinità che l'una avrebbe pel calorico, e il poter attrattivo che la sua molecola eserciterebbe, se si supponesse che l'aria fosse un gaz omogeneo. Sarebbe facile il riferirli all'affinità e al poter attrattivo d'uno de' gaz semplici, per esempio dell'ossigeno, presi per unità, dividendoli tutti pel numero della tavola ch'esprime l'affinità e il poter attrattivo di questo gaz pel calorico; ma ciò è indifferente pei rapporti tra questi numeri.

11°. Non sarebbe nemmeno stato necessario, quanto ai gaz composti, di determinare il potere attrattivo della loro molecola pel calorico, per trovare secondo la nostra ipotesi l'affinità della lor sostanza per questo fluido; si potea questa dedurre immediatamente da quelle dei loro componenti per una semplice regola d'alligazione, poichè noi abbiamo posto per base che questa regola debb'aver luogo per le affinità, quantunque ella non abbia luogo pe' calori specifici, e su questo abbiamo fondato il nostro calcolo stesso del potere attrattivo della molecola. Per esempio l'acqua essendo composta, secondo il volume e la densità de' suoi due gaz componenti, di 0,88286 d'ossigeno, e 0,11714 d'idrogeno in peso, si trova per l'affinità dell'acqua pel calorico:

$$0,88286 \cdot 0,864 + 0,11714 \cdot 11,146 = 2,0685,$$

come l'abbiamo trovato qui sopra per mezzo dell'altro calcolo. Così anche siccome la composizione dell'acido nitroso, di cui sopra si è parlato, di un volume d'azoto e due d'ossigeno diviene in peso 0,30512 azoto, e 0,69488 ossigeno, si avrà per l'affinità di quest'acido nitroso pel calorico:

$$0,30512 \cdot 1,0438 + 0,69488 \cdot 0,864 = 0,9189,$$

come sopra.

Osserverò a questa occasione che secondo questo principio si può anche dedurre immediatamente dal calore specifico a peso uguale dei gaz componenti, quello dei gaz composti pur riferito al peso, senza far uso del poter attrattivo della loro molecola, nè per conseguenza del loro calore specifico in volume, de' quali ci siamo serviti per la teoria.

Infatti chiamando c il calore specifico d'un gaz riferito al volume, C il calore specifico del medesimo gaz riferito al peso, d la sua densità,

ed a ciò che noi chiamiamo la sua affinità pel calorico, si avrà secondo il sovra esposto

$$a = \frac{c^2}{d} = \left(\frac{c}{d}\right)^2 \cdot d = C^2 d$$

e quindi

$$C = \sqrt{\frac{a}{d}};$$

in guisa che indicando con queste lettere queste quantità relativamente a un composto, e colle medesime lettere accentate le quantità analoghe relative ai componenti, e finalmente colle lettere p' , p'' , ecc., le frazioni ch'esprimono la proporzione di questi ultimi in peso, prendendo per unità il peso del composto, si avrà la formola

$$\begin{aligned} C &= \sqrt{\frac{a}{d}} = \sqrt{\frac{a' p' + a'' p'' + \text{ecc.}}{d}} = \\ &= \sqrt{\frac{C'^2 d' p' + C''^2 d'' p'' + \text{ecc.}}{d}} \end{aligned}$$

che si può tradurre per questa regola: per avere il calore specifico d'un gaz composto, quando si conoscono quelli de' suoi gaz componenti riferiti al peso, moltiplicate i quadrati di questi ultimi calori specifici per la densità corrispondente dei gaz, cercate la media di questi prodotti con una semplice regola d'alligazione, dividetela per la densità del gaz composto, e prendete la radice quadrata del quoziente.

Per esempio, pel calore specifico del vapor acqueo, di cui i due elementi, l'ossigeno e l'idrogeno hanno i calori specifici in peso espressi dai numeri 0,8848, e 12,3401, si avrà

$$\begin{aligned} C &= \sqrt{\frac{(0,8848)^2 \cdot 1,10359 \cdot 0,88286 + (12,3401)^2 \cdot 0,07321 \cdot 0,11714}{0,625}} = \\ &= \sqrt{\frac{0,864 \cdot 0,88286 + 11,146 \cdot 0,11714}{0,625}} = \sqrt{\frac{2,0685}{0,625}} = \sqrt{3,3096} = 1,8192, \end{aligned}$$

che è la medesima quantità che si ottiene dividendo il calore specifico del vapor dell'acqua in volume trovato qui sopra 1,1370 per la sua densità 0,625.

12°. Ma per ritornare all'affinità, si potrà anche trovare nella maniera sovra indicata l'affinità pel calorico che dee supporsi a' composti, di cui i componenti sieno de' gaz, ma che non sieno essi medesimi gazzosi, in guisa che non se ne conosca il volume, nè per conseguenza la costituzione della molecola relativamente ai suoi componenti, e pe' quali sarebbe inutile di fare un'ipotesi a questo riguardo per dedurne l'affinità indirettamente. Eccone degli esempi.

L'acido nitroso è composto, secondo le ultime scoperte di Davy e di Gay-Lussac, d'un volume d'azoto e $2\frac{1}{2}$ volumi d'ossigeno, ossia 2 volumi d'azoto e 5 d'ossigeno, il che corrisponde in peso assai esattamente a 0,26 d'azoto, e 0,74 d'ossigeno. Si avrà dunque per l'affinità dell'acido nitroso pel calorico

$$0,26 \cdot 1,0438 + 0,74 \cdot 0,864 = 0,91075.$$

Vi è un acido nitroso diverso da quello di cui abbiamo parlato qui sopra, e che non può ottenersi in istato libero; egli è quello già ammesso da Berzelius, e ultimamente riconosciuto dal sig. Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Phys.*, Février 1816), in cui 4 volumi di deutossido d'azoto si uniscono ad un volume d'ossigeno, o altrimenti 2 volumi d'azoto s'uniscono a tre d'ossigeno, il che corrisponde in peso a 0,3693 d'azoto, e 0,6307 d'ossigeno. Quindi si avrà per l'affinità di quest'acido nitroso pel calorico

$$0,3693 \cdot 1,0438 + 0,6307 \cdot 0,864 = 0,9304.$$

Il carbonato d'ammoniaca neutro, secondo le sperienze di Gay-Lussac, è composto di volumi uguali d'acido carbonico e d'ammoniaca,

il che dà in peso 0,2819 d'ammoniaca, e 0,7181 d'acido carbonico; si avrà dunque per l'affinità di questo sale pel calorico

$$0,2819 \cdot 2,9103 + 0,7181 \cdot 1,0174 = 1,5510.$$

Il sotto-carbonato d'ammoniaca è formato, secondo le sperienze dello stesso autore, d'un volume d'ammoniaca e d'un mezzo volume d'acido carbonico, il che dà in peso 0,4398 d'ammoniaca, e 0,5602 d'acido carbonico; si trova quindi calcolando come pel carbonato 1,8499 per l'affinità di questo sotto-carbonato pel calorico.

Si potrebbero fare simili calcoli per altri composti; ma siccome le proporzioni da cui bisognerebbe partire, potrebbero per molti di essi soffrir delle incertezze, e altronde le affinità de' componenti esigono ancora altre sperienze per ottenere tutta l'esattezza possibile, sarebbe inutile occuparsi per ora di questi calcoli.

13°. Non aggiungerò adunque più che una sola osservazione sopra i risultati di quelli che abbiamo arrecati. Se si dispongono per ordine le affinità che abbiamo trovate pel calorico, si avrà la serie seguente, cominciando dalle più deboli: ossigeno 0,8640; acido nitrico 0,91075; acido nitroso 0,9189; altro acido nitroso 0,9304; gaz nitroso ossia deutossido d'azoto 0,9481; protossido d'azoto 0,9786; acido carbonico 1,0174; azoto 1,0438; ossido di carbonio 1,1047; carbonio 1,4216; carbonato d'ammoniaca 1,5510; sotto-carbonato d'ammoniaca 1,8499; acqua 2,0685; gaz oleifico 2,8769; ammoniaca 2,9103; idrogeno 11,1460.

Ora considerando questa serie, si vede che l'ordine di questa affinità coincide assai bene con quello che noi sappiamo sui gradi d'*ossigenicità* di queste medesime sostanze, presi in un ordine opposto (V. la mia Memoria su questo soggetto pubblicata nel 1809 nel *Journal de Physique*, T. 69). Infatti l'ossigeno vi occupa il primo luogo, e l'idrogeno l'ultimo; le sostanze acide sono nella parte superiore, le

alcaline nell'inferiore, e le neutre in generale tra mezzo; dico in generale, perchè, per esempio, il sotto-carbonato d'ammoniaca, che è una sostanza alcalina, si trova qui tra il carbonato d'ammoniaca neutro e l'acqua: ma queste sorta d'anomalie possono attribuirsi alla influenza delle masse delle molecole, e delle proporzioni fisse sul punto della neutralità; influenza di cui ho parlato nelle mie Memorie sopra le masse delle molecole superiormente citate. Si può dunque supporre che i numeri che abbiamo trovati per le affinità de' corpi pel calorico, presi inversamente, esprimono anche la loro ossigenicità, cioè che i corpi non sieno più o meno ossigenici, se non in quanto hanno minore o maggiore affinità pel calorico.

Si avrebbe dunque così un mezzo più esatto e più generale che tutto ciò che sin qui si avea per determinare il grado d'ossigenicità de' corpi, e per conseguenza la loro affinità chimica tra loro. Questa osservazione aggiugne un nuovo interesse alla ricerca de' calori specifici de' gaz; e giova sperare che ciò indurrà i fisici a ripetere, perfezionare e stendere ad altri gaz le sperienze dei sigg. Berard e De Laroche, per mettere fuor di dubbio, se è possibile, l'ipotesi che queste ci hanno suggerita, e moltiplicarne e rettificarne le applicazioni.

Aggiunta alla Memoria sul calore specifico.

Le idee teoriche contenute nella Memoria mi hanno condotto ad una regola per trovare il calore specifico d'un gaz composto, quando si conosce il calore specifico de' gaz componenti. Questo risultato può riguardarsi come indipendente dalle idee teoriche medesime, e fondato unicamente sull'esame delle osservazioni; e considerandolo isolatamente, potrebbe forse anche sembrar priva di sufficiente prova la teoria che mi vi ha condotto, e l'asserzione che ne deduco, cioè che il potere attrattivo d'una molecola qualunque pel calorico sia in

ragione del quadrato del calore specifico, o altrimenti che il calore specifico sia come la radice quadrata di questo poter attrattivo.

Non è difficile di veder la ragione di quest'asserzione, considerando attentamente i principj contenuti nella Memoria. Infatti la formola che vi è stabilita per la determinazione del calore specifico d'un gaz composto in funzione de' calori specifici de' gaz componenti, è questa, se si riferiscono i calori specifici ai volumi: il quadrato del calore specifico del gaz composto si trova sommando i quadrati de' calori specifici de' gaz componenti presi sotto il volume in cui entrano nel composto, prendendo il volume di quest'ultimo per unità. Nella mia ipotesi sulla costituzione de' gaz, secondo la quale i volumi dei gaz rappresentano i numeri delle molecole, ciò viene allo stesso che dire, che il quadrato delle quantità di calorico che costituisce questo calore specifico attorno ad una molecola composta, è uguale alla somma dei quadrati delle quantità che costituiscono i calori specifici delle molecole, o porzioni di molecole formanti questa molecola composta. Ora poichè per una parte le quantità di calorico di cui si tratta debbono necessariamente dipendere dal potere attrattivo della molecola pel medesimo, ed esserne funzione, e che per altra parte il poter attrattivo d'una molecola composta pel calorico dee necessariamente esser la somma di quelli delle diverse porzioni di questa molecola; non ne segue egli naturalmente che appunto i quadrati de' calori specifici, i quali vanno soggetti a quest'ultima legge, rappresentino i poteri attrattivi?

Tuttavia potrebbe desiderarsi una dimostrazione più rigorosa di questa conseguenza, e mi fo una premura di qui aggiungerne una intieramente analitica, che il sig. Plana, professore di matematica all'Università di Torino, esaminata la mia Memoria, si è compiaciuto di comunicarmi a questo riguardo.

Sia m la massa d'una molecola, e chiamiamo a l'affinità propria alla sua sostanza pel calorico; egli è chiaro che il prodotto $m a$ sarà il suo poter attrattivo pel calorico. Non è men chiaro che il calorico specifico c della massa m debb'esser una certa funzione di $m a$, la quale si può rappresentare per $c = F(m a)$, F indicando al solito la caratteristica d'una funzione che si tratta di determinare. Ciò posto, egli è facile di vedere che per altre molecole m' , m'' , ecc., di cui le affinità rispettive pel calorico sieno a' , a'' , ecc., si avrà medesimamente

$$c = F(m' a'), c'' = F(m'' a''), \text{ ecc.}$$

Consideriamo ora una molecola M composta di molecole m, m', m'' , ecc. in tal maniera che si abbia

$$M = v m + v' m' + v'' m'' + \text{ecc.}, v, v', v'', \text{ ecc.}$$

essendo numeri tali che la somma $v + v' + v''$, ecc. possa rappresentare la somma de' volumi dei componenti necessaria per avere, in virtù della contrazione, un volume del composto. Siccome la forma della funzione F non dee cangiare per la massa M , e altronde il poter attrattivo d'una molecola composta debb'esser uguale alla somma de' poteri attrattivi delle molecole componenti, ne segue che chiamando C il calore specifico di M , si avrà

$$C = F(v m a + v' m' a' + v'' m'' a''), \text{ ecc.}$$

Ora abbiamo riconosciuto dalle osservazioni che si ha sempre l'equazione

$$C^2 = v c^2 + v' c'^2 + v'' c''^2 + \text{ecc.},$$

dunque si avrà

$$\begin{aligned} & \{ F(v m a + v' m' a' + v'' m'' a'') + \text{ecc.} \}^2 = \\ & = v \{ F(m a) \}^2 + v' \{ F(m' a') \}^2 + v'' \{ F(m'' a'') \}^2 + \text{ecc.} \end{aligned}$$

La forma della funzione F dee in conseguenza esser tale che questa equazione possa aver luogo con un numero qualunque di termini; ed

è facile convincerci con un poco di riflessione che il solo mezzo di riempire questa condizione è quello di prendere

$$F(m, a) = K \cdot \sqrt{m a},$$

essendo K un coefficiente costante, indipendente da m e da a . Allora si ha effettivamente

$$\begin{aligned} & K^2 (v m a + v' m' a' + v'' m'' a'' + \text{ecc.}) = \\ & = K^2 v a m + K^2 v' a' m' + K^2 v'' a'' m'' + \text{ecc.} \end{aligned}$$

Quindi segue che si ha in generale

$$c = K \sqrt{m a};$$

onde si conchiude che il poter attrattivo è proporzionale al quadrato del calore specifico (α).

(a) Il manoscritto di questo lavoro di Plana si trova presso la famiglia Avogadro.

ANNOTAZIONI

Abbiamo pubblicato questa Memoria perchè:

1° L'Avogadro in essa ricorda varie volte la sua legge del 1811 e 1814 (Veggasi a pag. 95-96-102-109-116).

2° In essa varie volte insiste e chiarisce il concetto della *divisibilità* delle molecole e della composizione volumetrica dei gas.

In tutta questa Memoria del 1816-1817 è una continua applicazione della sua legge alla composizione volumetrica dei gas; qui dà le prime formole esatte e concordanti colla sua legge quali sono: CO, N²O, CO², C²H⁴, HCN, H²S, NH³, ecc. Nessun chimico allora usava queste formole in modo così uniforme, corrispondenti ad un concetto generale. Ad esempio, a pag. 102, dice che 1 mol. di CO è formata da mezza mol. di gas carbonio e mezza mol. di gas ossigeno, cioè ora diremmo:



3° Questa Memoria dimostra come l'Avogadro sino dal 1816-1817 cercasse delle correlazioni numeriche fra le proprietà dei corpi e la loro composizione chimica, e come egli già allora avesse in mente delle relazioni fra i calori specifici dei corpi composti e dei loro componenti.

Sulle relazioni fra il calorico specifico dei gas composti ed il calorico specifico dei loro componenti l'Avogadro torna a discutere nel 1840 e ne discorre nella sua *Fisica dei corpi ponderabili* (vol. III, pag. 212 e seg.). A pagina 217 scrive:

« Questa legge che io aveva dedotta dai risultati di Berard e De La Roche, « relativi al calore specifico dei gas sotto pressione costante, a cui però non si « adattava che con una approssimazione alquanto remota, ridotta ora ad una « maggiore semplicità dal principio dell'uguaglianza del calore specifico dei gas « semplici a volume eguale, stabilito dalle sperienze di Dulong, ed applicata ai « calorici specifici a volume costante, quali risultano pei gas composti dalle spe- « rienze dello stesso Dulong, e che si sono sopra riferiti, vi si trova intieramente « conforme come l'ho fatto osservare in una nota pubblicata nel *Bulletin de Ferussac*, « février 1830. Essa consiste in questo che il calore specifico di un gas composto « qualunque a volume uguale, sotto cui sia ritenuto costantemente, senza permet- « tergli di dilatarsi, prendendo per unità quello di un egual volume di gas semplice « qualunque nella stessa circostanza, è espresso dalla radice quadrata dei numeri « intieri o frazionari di molecole o volumi di gas semplici che concorrono a « formare una molecola o volume del gas composto ».

Anche qui insiste sempre sul concetto della divisione delle molecole nelle reazioni chimiche e sulla uguaglianza di molecola e volume.

NOUVELLES CONSIDÉRATIONS

SUR LA

THÉORIE DES PROPORTIONS DÉTERMINÉES DANS LES COMBINAISONS,

ET SUR LA

DÉTERMINATION DES MASSES DES MOLÉCULES DES CORPS ⁽¹⁾

(1) *Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino*, 1821, t. XXVI, pag. 1-162 (Lu à la séance du 14 février 1821).



Je crois avoir été des premiers à signaler l'application qu'on pouvait faire du principe découvert par M. Gay-Lussac de la simplicité du rapport des volumes dans les combinaisons des substances gazeuses, à la détermination des masses relatives des molécules des corps, et en général à la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, que Dalton avait déjà établie, et cette considération m'avait conduit à une hypothèse sur la constitution des gaz, qui simplifiait beaucoup l'application dont il s'agit, et à quelques lois générales relatives à la constitution des corps composés. (Voyez mes deux mémoires sur ce sujet dans le Journal de physique de Lamétherie, juillet 1811, et février 1814) (1).

Depuis lors les physiciens, et les chimistes se sont beaucoup occupés de la théorie des proportions déterminées, qu'on a aussi appelée théorie *atomistique*, et *stéchiométrique*, et cette théorie est devenue, ainsi que je l'avais prévu, la base de toute la chimie, et la source des perfectionnemens que cette science a reçus de nos jours. M. Berzelius en particulier s'est appliqué à mettre la plus grande exactitude dans la détermination des masses des molécules, d'après ses propres expériences et les hypothèses qu'il a adoptées, et il vient de rassembler les résultats auxquels il croit devoir s'arrêter, dans l'ouvrage important qu'il a fait traduire sous ses yeux, et qu'il a

publié à Paris dans l'année dernière sous le titre d'*Essai sur la théorie des proportions chimiques etc.*

Je me propose dans ce mémoire de revenir moi même sur mes recherches précédentes à cet égard, et d'en faire une espèce de revue comparativement avec les résultats des nouveaux travaux dont je viens de parler, afin de vérifier jusqu'à quel point mes premières vues ont été confirmées ou modifiées, de rectifier les résultats numériques auxquels je m'étais arrêté, d'étendre mes idées à d'autres corps simples ou composés découverts, ou mieux examinés depuis l'époque de mes mémoires cités, en un mot de rassembler dans un seul tableau, et de coordonner avec mes principes les principaux points de la théorie des proportions déterminées, en entrant surtout dans quelque discussion sur ceux de ces points où mon opinion se trouve différer de celle de M. Berzelius, qu'on peut regarder à juste titre, comme celui des chimistes modernes, qui a le mieux mérité de cette partie de nos connaissances chimiques.

Ce sujet appartient à proprement parler à la chimie, et pourrait paraître en quelque sorte étranger à la physique proprement dite, qui a toujours fait l'objet principal de mes études; mais indépendamment de ce que l'hypothèse sur la constitution des gaz, qui en fait une partie essentielle est réellement du ressort de la physique, la détermination particulière, même de la masse des molécules des différens corps, a une si étroite connexion avec plusieurs points appartenans à la physique, et en particulier avec quelques uns de ceux dont je me suis dernièrement occupé, que j'ai cru nécessaire de consacrer encore quelques recherches, et d'entrer dans les discussions assez longues qu'entraîne ce sujet, lorsqu'on ne veut pas se rapporter aveuglement aux opinions des différens chimistes, avant de reprendre les travaux dont je viens de parler, à fin de n'avoir plus ensuite qu'à

me rapporter aux résultats que j'aurai établi à cet égard, et éviter ainsi des digressions qui m'auraient interrompu la marche.

Je divise ce mémoire en deux parties. Après avoir examiné dans la première les principes généraux de la théorie des proportions déterminées, ou masses des molécules, et de leur influence dans les combinaisons, je passerai dans la seconde, à la détermination particulière des molécules des différens corps simples connus, et à leurs proportions dans les combinaisons dont ces corps sont susceptibles. Je me bornerai cependant à cet égard à celles de ces substances qui jouent un plus grand rôle dans les phénomènes chimiques; ce serait dépasser les bornes d'un simple mémoire que de vouloir les parcourir toutes, et d'ailleurs de quelque intérêt que puisse être pour la chimie particulière l'application de la théorie générale des proportions déterminées à certaines substances qui ne se trouvent qu'en petite quantité en nature, et qui interviennent rarement dans les opérations chimiques ordinaires, cette application est pour ainsi dire étrangère à la théorie même, qui fait l'objet de ce mémoire. Quant aux combinaisons je m'arrêterai principalement dans cette 2.^e partie, de même que dans mes mémoires précédens aux combinaisons binaires, comme étant les plus propres à établir les masses des molécules des corps simples qui intéressent plus particulièrement les chimistes, et les physiciens sans entrer dans des détails et des discussions qui ne pourraient trouver place que dans un traité complet de chimie.

PREMIÈRE PARTIE.

Considérations générales.

I.^{ère} Section. *Examen des principes établis dans les mémoires précédens, comparés aux travaux postérieurs des chimistes.*

1. Le premier point que j'avais cherché à établir dans mes mémoires précédens, cités ci-dessus, est que les densités des gaz, et les volumes des corps à l'état des gaz qui entrent dans les combinaisons étaient les seuls termes fixes, et non arbitraires, auxquels on devait s'arrêter, lorsque cela était possible dans l'évaluation des masses relatives des molécules des corps, et de leur nombre dans les combinaisons; et que lorsqu'on ne pouvait avoir les corps à l'état de gaz, c'était à déterminer par conjecture, d'après les proportions dans les combinaisons, ces mêmes densités, et volumes, que nos recherches devaient tendre.

Celui des chimistes qui m'a paru depuis se rapprocher davantage de cette idée est M. Berzelius: car dans les substances qui sont connues à l'état gazeux il n'admet réellement d'autres proportions définies, que celles présentées immédiatement par les volumes des gaz qui se combinent, et quant aux autres il établit ces proportions sur des analogies avec les premières, qui le conduisent en général aux mêmes hypothèses, que j'ai adopté sur les masses des molécules des différens corps particuliers. Berzelius observe cependant que *les faits relatifs à la théorie des volumes sont si rares, que d'un très-petit nombre l'on est obligé d'inférer tous les autres*; mais c'est qu'il ne considère ces faits que dans l'oxygène, et l'hydrogène, regardant la simplicité de l'azote comme douteuse, et le chlore comme décidément composé,

opinion que peu de chimistes sont disposés à partager actuellement; et ces gaz considérés comme simples ajoutent une assez grande masse de faits relatifs à la combinaison des gaz simples entre eux pour que le nombre total n'en puisse pas être considéré comme très-petit (2).

Parmi les autres chimistes les uns (M. Dalton par exemple) ne paraissent faire aucun cas du principe découvert par M. Gay-Lussac, relativement à la théorie des proportions déterminées, soit qu'ils doutent de sa réalité, soit qu'ils le considèrent comme indépendant, ou n'ayant aucun rapport avec cette théorie. Les autres distinguent la densité, et le volume des gaz qui se combinent de la masse supposée de la molécule, et du nombre de molécules qui entrent dans les combinaisons, de manière que les premiers sont souvent selon eux des aliquotes ou des multiples des seconds; entre ceux-ci je crois qu'on peut compter Gay-Lussac lui même, Thomson, Humphry Davy, etc. C'est ainsi par exemple que quelques uns de ces chimistes regardent la *molécule*, l'*atome*, la *proportion*, ou le *nombre déterminé* de l'oxygène comme étant $7\frac{1}{2}$ ou 8 fois celui de l'hydrogène, et l'eau comme composée d'une molécule de chacun de ces deux gaz, tandis que la densité de l'oxygène est 15 ou 16 fois celle de l'hydrogène, et que l'eau est composée d'un volume d'oxygène et deux d'hydrogène.

Mais quant à la réalité du principe de Gay-Lussac, sur la simplicité des rapports entre les volumes, je pense qu'elle est établie sur des faits trop nombreux pour qu'on puisse la révoquer raisonnablement en doute, et sa liaison avec la théorie des proportions déterminées est aussi trop évidente, pour qu'il soit nécessaire de s'arrêter long-tems à la démontrer. En effet puisque les volumes des corps gazeux se combinent en rapport simple, et que les proportions définies ont aussi entr'elles des rapports simples, il doit nécessairement y avoir quelque relation entre les premiers et les seconds, et sans

parler encore ici de l'hypothèse très-simple que j'ai proposée sur la nature de cette relation, et sur la constitution des gaz qui en résulte, et que je rappellerai bientôt, cette liaison seule suffit pour que ces deux théories ne puissent être séparées. Mais dès que cette liaison est admise, on voit qu'elle nous offre un moyen de fixer le *nombre proportionnel* dans les combinaisons, qui sans cela serait tout-à-fait arbitraire entre les différens multiples ou aliquotes d'un même nombre. Il est vrai que quelques chimistes ont cherché à définir ce nombre comme étant le *moindre* de ceux que chaque substance présente dans ses combinaisons; mais ce moindre nombre n'est relatif qu'aux combinaisons qui sont à notre connaissance parmi celles que la nature ou l'art peuvent opérer; rien ne nous assure qu'une combinaison ne puisse se faire un jour, ou parvenir à notre connaissance avec la moitié, le tiers etc. seulement de ce que nous appelons le *moindre nombre* avant de la connaître. Au contraire les nombres de volumes égaux de gaz qui se combinent, et les densités de ces gaz, ou poids de ces volumes égaux sont déterminés par le fait; et il est naturel de représenter les masses des molécules, ou les *nombres proportionnels* dans les combinaisons par ces densités, plutôt que par l'un quelconque de leurs multiples, ou de leurs aliquotes. Je ne vois pas par exemple quelle raison il peut y avoir de dire que le nombre proportionnel de l'oxygène, en prenant pour unité celui de l'hydrogène est 8, tandis que la densité du premier gaz est 16 en prenant pour unité celle du second: le vrai est que le nombre proportionnel considéré en lui même pourrait être indifféremment 16, ou l'un des aliquotes de ce nombre 8, 4, etc., ou l'un de ces multiples 32, 48, 64, etc.; mais il suffit de dire que le rapport des densités des deux gaz est de 16 à 1 (3), et qu'en conséquence d'après la théorie des proportions déterminées combinée avec le principe de Gay-Lussac, les combinaisons

de ces corps ne peuvent avoir lieu en général que par des aliquotes, ou des multiples de ces nombres; et la nature même attache à ces nombres un caractère qui nous porte à les choisir de préférence pour représenter les *nombres proportionnels* de ces corps dans leurs combinaisons. Il est vrai que les nombres proportionnels ainsi fixés ne seront pas toujours les *moindres nombres*, par les quels les combinaisons de ces corps puissent s'opérer, en sorte qu'aucune combinaison ne se fasse par des fractions de ces nombres; mais pour faire jouir au nombre proportionnel de cet avantage, il faudrait le changer toutes les fois, qu'on découvre une combinaison qui exige un nombre plus petit, que celui qu'on aura adopté, pour y satisfaire; et si on ne fait pas ce changement il faut se contenter ou d'admettre des combinaisons par fractions de molécule, ou ramener le nombre admis à la théorie des multiples par quelque supposition de combinaison secondaire entre des composés assujettis à cette théorie, ainsi que l'ont dû faire souvent les partisans mêmes de ce *moindre nombre*. Puis donc qu'en voulant éviter les fractions, il en faut enfin venir à ce dernier parti, il vaut mieux appliquer ces modifications aux densités, et aux volumes des gaz, au lieu de prendre pour base des nombres arbitraires dans la série des multiples, et des aliquotes dont il s'agit. Nous verrons ci-après ce qu'on peut faire à cet égard dans le système des volumes: mais quand on ne voudrait pas se servir de ce moyen, ou qu'on le trouvait insuffisant, il n'y aurait aucun inconvénient à admettre que la molécule telle qu'on l'a adoptée se divise dans certaines combinaisons en deux ou plusieurs molécules partielles, comme la théorie des volumes oblige d'ailleurs à l'admettre aussi pour expliquer les duplications de volume des gaz composés ainsi que je l'ai indiqué dans mes mémoires précédens, et que nous le verrons encore ci-après.

En se fixant ainsi à un terme que la nature nous présente dans la détermination de la molécule, ou du nombre proportionnel, par lequel se font les combinaisons des différentes substances, on aurait l'avantage que les calculs des proportions déterminées seraient faits par tous les chimistes dans les mêmes termes, au lieu que l'arbitraire qui reste sans cela dans le choix de ce nombre, et qui fait que l'un en adopte un, et l'autre un autre, entraîne des discordances apparentes dans les résultats de ces calculs, qui d'ailleurs réduits à la même unité s'accordent parfaitement, et pourrait faire croire que les chimistes les plus estimables disputent encore sur des différences de doses doubles, ou quadruples dans la composition des corps, là où il n'y a réellement que des différences de très-petites fractions dans les évaluations de ces différens chimistes.

M. Berzelius a bien vu aussi la nécessité de ramener la théorie des atomes, ou des molécules à celle des volumes des gaz, indépendamment de toute hypothèse sur la constitution de ces derniers.

« Plusieurs savans, dit-il, ont élevé des doutes sur l'identité des
« atomes, et des volumes; mais comme les deux théories ne sont que
« des manières de se représenter les élémens qui se combinent.....
« Elles sont bonnes, si elles donnent les plus simples explications;
« or ce ne serait point là le mérite de celle où l'on considérerait l'atome,
« et le volume comme des fractions l'un de l'autre etc. ».

2. Je ne me suis pas borné, dans mes mémoires cités ci-dessus, à regarder ainsi les proportions en volume, et les densités des gaz comme un moyen commode de fixer l'arbitraire qui resterait sans cela dans la détermination des molécules, ou des nombres proportionnels dans les combinaisons; considérant la chose sous un point de vue théorique, et qui intéresse particulièrement le physicien, j'ai proposé en outre une hypothèse sur la constitution des gaz, qui

justifierait encore plus complètement ce choix. Elle consiste à dire que tous les gaz à pression, et température égales contiennent sous un même volume le même nombre de molécules intégrantes, en sorte que la distance des centres des molécules dans ces circonstances est la même pour tous les gaz. Alors les densités des gaz représentent immédiatement les masses de ces molécules intégrantes, et les rapports des volumes dans les combinaisons représentent les rapports des nombres de ces molécules intégrantes, qui forment un corps composé. J'entend par *molécules intégrantes* des molécules, qui même pour les corps simples peuvent encore être composées d'autres molécules partielles, mais beaucoup plus rapprochées que les molécules totales ne le sont entre elles dans l'état des gaz, et réunies par une attraction qui ne peut avoir lieu entre ces derniers (4).

Cette hypothèse est certainement la plus simple que l'on puisse former sur la relation qui doit exister entre les masses des molécules, et les densités des gaz, et je ne vois pas même qui soit possible d'en imaginer une autre pour expliquer cette relation d'une manière plausible. Aussi M. Berzelius après s'être long-tems contenté de regarder les proportions en volume comme un moyen de parvenir à la théorie naturelle des proportions définies, ou à la détermination des molécules, ainsi qu'il s'en exprime dans plusieurs de ses mémoires, sans rechercher de quelle nature pouvait être la liaison entre ces deux choses, parait enfin disposé à admettre cette hypothèse dans son dernier ouvrage, p. 52. « Les phénomènes des proportions chimiques paraissent prouver, « dit-il, que chaque gaz d'un corps simple contient dans le même « volume, mesuré à la même température et à la même pression un « nombre égal d'atomes, puisque dans le cas opposé, la théorie cor- « pusculaire, et celle des volumes ne pourraient pas marcher de front, « et conduiraient au contraire à des résultats différens ».

Un des plus ingénieux physiciens de nos jours M. Ampère, a aussi adopté la même hypothèse, et même ainsi qu'il le dit, avant de connaître mes mémoires, et en fait une application heureuse à la théorie des formes des molécules intégrantes des cristaux (Annales de chimie, avril 1814). Je dois aussi compter entre les physiciens qui ont suivi cette opinion M. Mollet, dans son mémoire *sur la constitution des gaz, et leur capacité pour le calorique* lu à l'Académie de Lyon (Journal de physique, février 1820); et je suis porté à croire qu'elle sera admise généralement par tous ceux qui voudront fixer leur attention sur ce point.

J'ai dit que dans mon hypothèse je considère les molécules intégrantes des gaz, comme formées de plusieurs molécules simples; cela est nécessaire pour expliquer la division de ces molécules qui selon cette hypothèse se trouve avoir lieu souvent dans la formation des gaz composés, ainsi que je l'ai déjà annoncé, et dont je m'occuperai bientôt plus particulièrement (5); et cette même idée se trouve conforme à la théorie de M. Ampère sur les formes cristallines. Selon ce physicien la molécule intégrante des substances simples serait en général formée de quatre molécules simples placées aux quatre angles d'un tétraèdre, qui résulte de leur union: et d'après cela si on supposait que ces molécules intégrantes des cristaux ne subissent aucun changement lorsque la substance de ces cristaux viendrait à passer à l'état de gaz, chaque molécule intégrante ne pourrait en aucun cas se diviser en plus de quatre parties dans la formation des gaz composés. Je ne sache qu'il y ait des exemples de composés gazeux qui présentent une division ultérieure des molécules intégrantes; mais rien ne nous oblige non plus à admettre que les molécules intégrantes des gaz simples soient toujours les mêmes qui appartiendraient aux cristaux de ces substances solidifiées; et de même que dans la formation des gaz composés, la molécule intégrante composée qui résulterait de la

réunion immédiate des molécules intégrantes des gaz simples doit souvent se diviser en deux ou plusieurs molécules intégrantes; il se pourrait aussi que dans le passage même de l'état solide et liquide à l'état gazeux, et réciproquement, il s'opérât des semblables séparations ou réunions de molécules, de manière qu'il y eût des gaz simples dont la molécule intégrante ne fut composée que de deux molécules partielles, ou même se réduisit à une seule molécule simple (6), quelle que fut d'ailleurs la composition de la molécule intégrante de ces substances à l'état solide et liquide, et qu'il y eût des corps solides ou liquides dont la molécule intégrante fut composée de 8 ou 16 molécules, quoique la molécule de leur gaz ne le fut que de quatre.

Au reste ces différens cas possibles, mais de la réalisation des quels nous n'avons aucune preuve directe (a) dans l'état actuel de nos connaissances ne sauraient nous porter à adopter pour molécule intégrante primitive un autre assemblage de molécules partielles, que celui que la nature nous présente dans la constitution des gaz, et qui, comme je l'ai dit, est le seul qui puisse être fixé par l'observation.

3. M. Gay-Lussac en démontrant la simplicité des rapports des volumes dans les gaz qui se combinent avait encore étendu la même simplicité de rapport aux volumes des gaz composés relativement à leurs composans; mais il n'avait établi aucune règle générale sur la nature de ce dernier rapport. En parcourant au contraire les divers composés gazeux connus, j'ai cru pouvoir établir à cet égard, dans mes mémoires précédens, un fait général, au moins pour les com-

(a) Je dis *directe*, car dans un mémoire que j'ai publié dans le *Journal de physique* etc. de Pavie, et dans lequel j'ai cherché à établir une relation entre les densités des liquides, et celles des vapeurs qu'ils forment (6.^e bimestre 1819) j'ai été conduit à supposer des semblables divisions, et réunions de molécules dans le passage de quelques liquides à l'état de vapeurs, et réciproquement.

posés binaires, qui consiste, en ce que « à peu d'exceptions près le « volume du gaz composé est double de celui des gaz composans « qui entre en moindre volume dans le composé, ou double indifféremment de l'un ou de l'autre, c'est-à-dire égal à leur somme, si « le volume des deux composans est égal ». Nous verrons dans la suite de ce mémoire, que cette règle s'est vérifiée depuis dans plusieurs autres composés, outre ceux dont j'avais déjà parlé dans les mémoires cités. Cependant je ne vois pas que les chimistes y'aient fait attention jusqu'ici, tout en admettant ou établissant eux-mêmes les faits particuliers des quels elle résulte. M. Berzelius dit cependant *qu'il paraît* que lorsque deux élémens gazeux se combinent à volumes égaux, il n'y a point de condensation; mais que lorsque deux volumes d'un élément se combinent avec un volume d'un autre, il y a une condensation égale à un volume, en sorte que les trois volumes n'en font que deux après la combinaison (Théorie, etc., pag. 53). C'est essentiellement la règle que j'ai proposée, mais exprimée d'une manière un peu moins générale.

Dans l'hypothèse citée ci-dessus sur la constitution des gaz, s'il n'y avait point de division des molécules intégrantes primitives des gaz simples, la molécule composée devant être la somme de la molécule de l'un des gaz, et de toutes les molécules intégrantes de l'autre, que celle-là s'adjoint à elle même, le volume du gaz composé devrait aussi être le même que celui des gaz composans qui entrent dans le composé en moindre proportion, ou dont la molécule s'adjoint les autres, puisque le nombre de ces molécules serait le même que celui des molécules de ce gaz; mais puisque le volume résultant est en général double de celui-là, il s'ensuit que le nombre des molécules composées est double aussi de celui qui résulterait de cette supposition, c'est-à-dire que chaque molécule composée se divise en deux

autres molécules partielles, qui soient entr'elles dans la même proportion qui avait lieu pour les molécules entières. Dans le cas seulement des exceptions peu nombreuses dont j'ai parlé, ce partage n'a pas lieu, et la première supposition se vérifie. Tel est le point de vue sous lequel j'ai considéré la chose dans mes mémoires précédens. M. Berzelius ne paraît avoir fait aucune attention à cette possibilité de ramener les volumes des gaz composés à l'hypothèse de l'identité du nombre de molécules sous un volume donné, par la supposition des divisions de molécules intégrantes. « Il est évident, dit-il, « que dans un gaz composé de deux élémens (d'égal volume) où il « n'y a point eu de condensation, le nombre des atomes composés « est la moitié de celui des atomes simples dans le même volume « avant la combinaison. Il en'est de même dans un gaz composé de « deux volumes d'un élément, et d'un volume d'un autre, où il y a « eu condensation d'un volume ». Berzelius conclut de-là que dans ces cas la distance entre les molécules est devenue plus grande dans les gaz composés que dans les gaz simples, et il tâche de s'en rendre raison par des idées d'accroissement de force répulsive, qui paraissent assez vagues et obscures; mais il remarque lui-même qu'il serait difficile de concevoir pourquoi la condensation des substances gazeuses lors de leur combinaison est toujours une fraction des plus simples de leur volume primitif. Mon hypothèse de division des molécules introduit dans tout cela la plus grande simplicité, en étendant la constance de la distance des molécules aux gaz composés, et substituant en particulier dans les cas indiqués le redoublement du nombre des molécules au redoublement du volume occupé par les molécules primitivement formées par la combinaison (7).

Je ferai observer ici qu'en prenant ainsi les masses des molécules des corps soit simples, soit composés comme représentées par les

densités des gaz, il en résulte qu'on ne doit pas toujours à la rigueur, considérer, ainsi qu'on l'a fait généralement jusqu'ici, la masse de la molécule d'un composé, ou le *nombre proportionnel* de ce composé, ou selon l'expression de Wollaston son *équivalent chimique*, comme étant la somme des masses des molécules de ses composans, qui sont supposées y entrer, quoique la première doive toujours être en rapport simple avec la seconde. Cette masse de la molécule composée doit être déterminée, lorsque cela est possible, par l'observation même qui nous apprend si le volume du gaz composé est le même, ou double, etc. de celui des gaz composans qui y entre en moindre proportion, et par conséquent s'il y a ou non partage de la molécule composée, et même en général, d'après ce que nous avons dit, cette masse ne doit être que la moitié de la somme dont nous venons de parler. Cependant cette considération ne me paraît pas nécessaire, tant qu'on ne veut concevoir les proportions déterminées que sous leur forme la plus simple; les volumes des gaz simples qui entrent dans une combinaison ne doivent alors être regardés que comme les unités le plus commodes, et les mesures les plus naturelles de leurs molécules. Que ces volumes, ou ces molécules restent entières, ou se divisent dans la combinaison, c'est là une connaissance intéressante sans doute en elle même, mais qui est comme étrangère à la simple théorie des proportions déterminées. Les données d'ailleurs peuvent nous manquer, et nous manquent en effet souvent pour arriver à la première de ces connaissances, tandis que nous avons des données suffisantes relativement aux proportions déterminées. Il serait donc inutile, et quelque fois impraticable d'en compliquer la théorie de ces derniers. Ainsi par exemple pour l'eau, dont nous connaissons le volume à l'état gazeux par rapport à celui de ces gaz composans, il faudrait dire à la rigueur selon notre système, que la molécule de

l'eau est composée d'une molécule d'hydrogène et d'une demi-molécule d'oxygène, puisque le volume de gaz aqueux est égal à celui de l'hydrogène, ou double de celui de l'oxygène qui entre dans sa composition (8).

Mais si l'on n'a égard qu'à l'expression la plus simple de la composition de l'eau relativement aux volumes, ou aux molécules de ses composans, on pourra dire aussi que pour former l'eau, un volume, ou molécule d'oxygène prend deux volumes, ou deux molécules d'hydrogène, quoique la molécule composée qui en résulte se divise ensuite en deux d'après l'expérience. En adoptant cette dernière manière de s'exprimer, on ne pourra pas dire, à la vérité, selon nos idées, que la masse de la molécule de l'eau est égale à la somme des masses d'une molécule d'oxygène, et deux d'hydrogène; mais cette somme sera toujours l'expression *d'une molécule d'oxygène portée à l'état d'eau par sa combinaison avec deux molécules d'hydrogène*, et lorsqu'on dira qu'une molécule d'oxygène en cet état s'unit à une molécule d'un autre corps, pour former un hydrate, il n'y aura pas d'ambiguïté, et on s'exprimera exactement par rapport à la composition, sans faire entrer en considération la constitution particulière du gaz aqueux. Ainsi, en général, les nombres proportionnels, ou les équivalens chimiques des corps composés, formés par la somme des nombres proportionnels de leurs composans, ainsi qu'on l'a pratiqué jusqu'ici, pourront toujours être employés, sans blesser la théorie, pourvu qu'on n'entende par là que la masse qui résulte d'une molécule de l'un des composans, avec le nombre de molécule de l'autre nécessaire pour en former le composé dont il s'agit, quelle que soit d'ailleurs la molécule réelle de ce composé.

Ce que nous venons de dire du rapport du volume des gaz composés au volume des gaz composans regarde les cas, où un volume

d'un gaz se joint à un volume égal au sien, ou multiple du sien d'un autre gaz, c'est-à-dire qu'une molécule d'un corps s'adjoint une, ou plusieurs molécules entières d'un autre corps. Lorsqu'en parlant ci-après des additions faites plus récemment à la théorie des proportions déterminées, nous chercherons, comme nous l'avons déjà annoncé à ramener aux combinaisons multiples même le cas, où le rapport des volumes des composans gazeux est par exemple de 2 à 3, à 5, etc. nous verrons aussi jusqu'à quel point on peut y étendre les principes que nous venons d'établir.

Nous nous sommes en outre bornés dans ce qui précède aux composés binaires. Les composés plus compliqués connus à l'état gazeux sont encore trop peu nombreux, pour qu'on puisse établir avec quelque certitude des principes généraux sur la relation du volume de ces composés à celui de leurs composans. Nous examinerons au reste aussi dans la section suivante ce qu'on a fait en général pour l'application de la théorie des proportions définies aux composés de plus de deux substances.

II.^e *Section. Additions faites, ou proposées plus récemment à la théorie des proportions déterminées.*

1. Dans ce qui précède j'ai rappelé ce que j'avais fait pour la théorie réunie des rapports simples des volumes, et des proportions déterminées dans le deux mémoires de 1811, et 1814, et j'ai examiné jusqu'à quel point ce que j'avais dit alors a été confirmé ou modifié par les découvertes postérieures. Pour compléter le tableau général de l'état actuel de cette théorie, il me reste à rassembler les additions qui ont été faites ou proposées à cette théorie depuis la même époque, et que je n'avais pas indiquées du moins assez explicitement

dans mes deux mémoires, et à examiner jusqu'à quel point ces additions sont admissibles, et conciliables avec mes premières idées.

Et d'abord ce moyen dont j'ai déjà parlé de réduire toutes les combinaisons binaires à la théorie de celles, où une molécule d'un corps en prend une, deux, etc. de l'autre, quoique ses doses offrent des quantités en apparence fractionnaires par rapport au nombre proportionnel, qu'on a choisi, et en particulier par rapport à celui indiqué par le volume des gaz, et qui consiste à considérer ces corps comme formés de deux combinaisons préalables des mêmes substances, à proportions différentes, assujetties chacune à la loi des doses multiples, ce moyen, dis-je, n'a été imaginé que postérieurement à l'époque de mes mémoires. M. Gay-Lussac en a eu, je crois, la première idée à propos d'un des oxides de fer, et M. Ampère a employé un moyen semblable pour expliquer quelques degrés de l'oxigénation de l'azote; MM. Berzelius, Thomson, et autres en ont fait depuis beaucoup d'usage. J'avais à la vérité parlé de cet oxide de fer dans mon second mémoire, et j'avais même proposé, pour en expliquer la formation un principe qui avait quelque analogie avec celui dont il s'agit, savoir, je le considérais comme un composé d'un oxide de fer préexistant, et d'oxigène. J'en avais fait de même pour quelques composés d'oxigène et d'azote que je n'avais pu rapporter immédiatement à la théorie des multiples; je les avais considéré comme formés de gaz nitreux, ou deutoxide d'azote, et d'oxigène. Mais cette explication, d'après laquelle l'un des composans de la combinaison secondaire est toujours l'un des corps simples primitifs, et l'oxigénation dont il s'agit est seulement conçue se faire en deux fois, me semble maintenant insuffisante, et moins naturelle, d'autant plus que les combinaisons entre un corps simple, et un corps composé paraissent en général rares, et peu intimes. Au contraire dans la

nouvelle manière proposée de concevoir ces composés, la seconde combinaison se fait sur des corps qu'on peut considérer comme différens des deux corps simples qui entrent dans la composition de chacun d'eux, et il est naturel que le principe des doses multiples puisse s'y appliquer successivement, quel qu'en soit le résultat définitif. En supposant donc que cet expédient soit nécessaire pour la théorie, je crois qu'on ne peut faire aucune difficulté d'y recourir, et qu'on doit l'adopter préférablement à ma première manière de voir. À la vérité, comme je l'ai remarqué ci-dessus, cette nécessité n'a lieu en général, que lorsqu'on considère le nombre proportionnel, comme représentant le poids d'une molécule *indivisible* des substances auxquelles on l'applique, et ce n'est pas là le cas par rapport à notre détermination de ce nombre par les densités des gaz, dont nous supposons les molécules intégrantes sous-divisibles, et se sous-divisant en effet souvent dans les combinaisons, en plusieurs molécules partielles, en sorte qu'en supposant par exemple que la molécule intégrante des gaz soit formée de quatre molécules partielles, on peut bien concevoir qu'une molécule intégrante d'un gaz en prenne une moitié, une et demie, etc., c'est-à-dire deux molécules, six molécules partielles, etc. d'un autre, mais comme cette division doit avoir des limites qui nous sont inconnues, et que les combinaisons observées pourraient obliger à dépasser lorsqu'on ne voudrait pas avoir recours à la supposition proposée pour les ramener en tout ou en partie à la théorie des doses multiples; qu'en outre sans cela on serait quelque fois obligé d'admettre une division de molécules en tiers, cinquièmes, etc., ce qui ne s'accorderait pas avec la supposition probable de quatre molécules partielles dans chaque molécule des gaz simples; et qu'en tout cas il résulte toujours de cette manière de voir plus de simplicité dans la théorie, je crois à propos d'appliquer

cette supposition à la théorie des volumes, lorsque cela se trouve possible, et qu'il ne s'agit de représenter les proportions des élémens primitifs; et c'est ce que je tâcherai de faire dans la partie de ce mémoire, qui regarde les différentes substances particulières. C'est là aussi, et notamment, en traitant des degrés d'oxigénation de l'azote, et du fer que je crois devoir renvoyer les principes généraux de cette application, qui en deviendront plus clairs que si on les présentait d'une manière abstraite, et indépendante de tout exemple particulier.

Je remarquerai seulement encore ici que dans la même vue d'éviter les fractions lorsque le rapport est multiple, c'est toujours la substance qui entre en moindre dose, ou comme unité qu'on doit prendre pour base; ainsi par exemple le gaz protoxide d'azote doit être considéré comme formé d'un volume d'oxigène, quoique dans la réalité, et d'après notre théorie de la constitution des gaz la molécule de ce composé soit formée d'une molécule entière d'azote, et d'une demie molécule d'oxigène; nous verrons cependant à son lieu un moyen par lequel on pourrait ramener cette combinaison à la théorie des multiples, même en prenant l'azote pour base; on en peut dire autant de l'eau etc. Quant aux combinaisons où les deux élémens entrent par volume égal, il est indifférent pour la théorie des proportions définies de prendre l'un ou l'autre pour base, mais on peut se déterminer par d'autres considérations étrangères à cette théorie, en prenant par exemple la substance moins oxigénique, ou celle qui est electro-positive par rapport à l'autre; ainsi le gaz nitreux serait alors par exemple considéré comme un *oxide d'azote*, plutôt que un *azoture d'oxigène*.

Mais pour revenir aux combinaisons non multiples en apparence, on pourrait aussi fort-bien concevoir tout simplement que deux molécules d'un corps se joignissent à 3, 5, etc. molécules par exemple d'un autre, car c'est à quoi la supposition même des multiples pré-

existans revient dans le fond, quant au résultat final, lorsqu'on fait abstraction des partages de molécules qui peuvent s'ensuivre; mais si l'on admettait une fois la possibilité de ces sortes de compositions d'une manière immédiate, on ne voit pas pourquoi un nombre quelconque de molécules d'un corps ne pourrait se joindre à un nombre quelconque de molécules d'un autre corps, et il n'y aurait plus de proportions définies dans les combinaisons. Il est donc nécessaire (et c'est M. Berzelius qui a surtout insisté sur cette remarque) de poser en principe qu'une molécule d'une substance ne peut prendre dans les combinaisons proprement dites, et immédiates qu'une molécule, ou un nombre entier de molécules d'un autre en les supposant indivisibles, et de rejeter les violations apparentes de cette règle sur des composés multiples préexistans, qui forment entr'eux une combinaison secondaire. Et cela paraît d'autant mieux fondé que plusieurs de ces combinaisons se réduisent en effet aisément, ainsi que quelques chimistes l'ont remarqué dans les combinaisons primaires d'où on les suppose formées.

Au reste toutes les fois que le composé sera gazeux, ou pourra être examiné dans cet état, il ne pourra résulter de l'indécision qui pourrait rester à cet égard, aucun doute sur la composition de la molécule résultante. Le volume du gaz composé indiquera toujours si cette molécule, telle qu'on la conçoit, formée par des molécules entières, s'est ensuite divisée, ou est restée entière, et par conséquent de combien de molécules, et de fractions de molécules intégrant de chaque corps simple la molécule intégrante finale est composée, de quelque manière qu'on en conçoive la formation. Et il est probable, que, puisque ces composés peuvent se ramener en général à la théorie des multiples, comme nous l'avons indiqué, par des suppositions de combinaisons secondaires, la même règle que nous avons admis pour les composés à doses multiples, savoir du partage de la molécule en

deux, ou duplication du volume relativement à celui des composans qui entre en moindre proportion, pourra s'appliquer successivement aux deux ordres de combinaisons, d'où résultent ces composés en apparence *fractionnaires*, et que tout-au-plus il pourra résulter de cette double application une quadruplication de volume au lieu d'une simple duplication. Mais c'est à l'observation à confirmer, ou modifier ces aperçus, et nous aurons occasion de voir dans la 2.^e partie de ce mémoire le peu qu'elle nous apprend à cet égard.

2. La théorie des proportions déterminées doit naturellement s'étendre aux composés qui contiennent plus de deux substances simples; dans mes mémoires je ne m'étais guère occupé que des combinaisons binaires; M. Berzelius a cherché à établir aussi quelques règles générales suivies par la nature dans la formation des composés de plusieurs élémens relativement à cette théorie. Il distingue à cet égard la *composition inorganique* de la *composition organique*; dans la première espèce de composition, qui appartient aux corps non organisés les composés ternaires et quaternaire doivent être considérés, selon lui, comme des composés du second ordre de deux composés binaires, et les composés plus compliqués comme composés du 3.^e ordre, c'est-à-dire formés par la combinaison entre eux de ceux du second ordre, et ainsi de suite; et il établit entre les composés du premier ordre qui entrent dans la formation des composés du second ordre, etc. de certaines relations, auxquelles la nature est assujettie selon lui dans ces sortes de combinaisons. Au contraire dans la composition *organique*, ou des corps organisés les trois, quatre etc. substances simples qui entrent dans leur composition ne sont assujetties à aucune relation entre elles, en sorte que bien loin que l'une d'elles y doive entrer par une seule molécule, combinée avec un certain nombre de molécules des autres, les nombres de molécules de toutes, dans la

formation d'une molécule intégrante de ces composés, peuvent avoir entre eux un rapport quelconque. Nous examinerons bientôt jusqu'à quel point cette distinction peut être regardée comme fondée; mais nous nous occuperons d'abord des composés de la première espèce, qui sont ceux que nous pouvons refaire à volonté, et sur lesquels par conséquent nous avons nécessairement des connaissances plus précises.

On ne peut douter que la manière dont M. Berzelius conçoit la formation de ces composés ne soit au moins la manière plus simple d'en représenter la composition et ses lois. Au reste les lois qu'il a établies se bornent à-peu-près aux composés ternaires, qu'on considère communément, et qu'on doit en effet considérer selon lui comme des composés du second ordre, formés par la combinaison de deux composés binaires, dont l'un des composans est commun, et en particulier d'un acide, et d'un oxide qui forment un *sel*, et dont le composant commun est l'oxigène. Ces faits généraux auxquels le conduit à cet égard les observations qu'il a rassemblées me paraissent essentiellement se réduire aux deux suivans :

1.° Les deux substances avec lesquelles le composant commun (qui dans le cas des sels est la substance electro-négative par rapport aux autres) est combiné, doivent s'unir entr'elles selon la même loi que si elles étaient seules, et qu'elles dussent former une combinaison binaire, c'est-à-dire qu'en général une molécule de l'une doit prendre une, ou un nombre entier de molécules de l'autre.

2.° La dose ou nombre de molécules du composant commun à laquelle est unie l'une des deux substances indiquées doit être un multiple de la dose, ou nombre de molécules du même composant à laquelle est unie l'autre substance.

Ces deux principes particularisés par rapport aux oxides, et aux bases oxigénées qui forment les sels se transforment en ceux-ci :

1.° Le radical de l'acide, et le radical de la base doivent présenter la même relation que s'ils se combinaient seuls, et sans oxygène, c'est-à-dire qu'une molécule de l'un doit prendre une ou plusieurs molécules de l'autre.

2.° La dose d'oxygène de l'acide est un multiple de celle de la base, ou réciproquement.

Le premier principe paraît être une suite presque nécessaire de la manière de concevoir les combinaisons ternaires comme des composés du second ordre, et de l'admission de ce principe dans les combinaisons binaires. Mais les exceptions, du moins apparentes, que nous présentent à cet égard les combinaisons binaires mêmes doivent également s'appliquer à ces composés. Au reste les combinaisons ternaires de ce genre examinées jusqu'ici paraissent en général offrir les deux radicaux combinés entre eux dans les mêmes proportions qu'ils présentent dans leurs combinaisons binaires, en sorte que si celles-ci peuvent être ramenées au principe dont il s'agit par des suppositions de combinaisons secondaires entre des composés qui y sont assujettis, les premiers le seront aussi nécessairement.

Le second principe paraît avoir été assez bien établi par Berzelius d'après les analyses de sels qu'il a données, relativement aux acides qui renferment deux, ou trois molécules d'oxygène pour une de radical, et c'est un fait d'observation assez remarquable. Il en résulte, par exemple, que si la base contient deux molécules d'oxygène pour une de radical, et l'acide trois pour une de radical (ainsi que cela a lieu, à ce qui paraît, pour la plus part des bases alcalines, et pour l'acide sulfurique) l'union d'une molécule du premier radical avec une seulement du second dans cet état d'oxygénation n'a point lieu en général, du moins dans les circonstances ordinaires (car il s'ensuivrait alors que l'oxygène de l'acide serait à celui de la base comme 3 à 2, ou $1\frac{1}{2}$ à 1),

mais seulement d'une molécule du premier radical, avec une, deux, etc. du second, en sorte que la quantité de l'oxygène de l'acide soit triple, ou sextuple etc. de celle de la base. Au contraire si la base est un protoxide, elle pourra se combiner en raison d'une molécule de son radical avec une seule molécule du radical de l'acide, cela suffisant alors, pour que la quantité de l'oxygène de l'acide soit triple de celle de la base.

Je remarquerai ici que cette observation paraît se lier avec celle qui avait été déjà faite par plusieurs chimistes, que plus une base est oxygénée, et plus elle prend d'acide dans des circonstances analogues, et même à cet autre fait plus anciennement connu, que les métaux ne peuvent se combiner aux acides qu'après avoir été préalablement oxygénés, car tout cela montre qu'il doit y avoir une certaine relation entre l'oxygène de la base, et celui de l'acide. Mais la possibilité des combinaisons contraires à la règle indiquée, même pour les genres de sels dont nous avons parlé, ne paraît pas exclue entièrement par les expériences de Berzelius, du moins dans des sous-sels qui ne se forment que dans quelques circonstances particulières; et cette règle paraît plutôt tenir à des relations d'affinité chimique, et de cohésion, qui exigent certaines proportions pour une combinaison intime, ou même pour la possibilité de la combinaison, qu'à celle des proportions définies. En effet M. Berzelius avait déjà remarqué depuis long-tems que cette règle n'avait point lieu par exemple pour l'acide nitrique, dans lequel une molécule d'azote est unie, d'après le rapport en volume, à deux molécules et demie d'oxygène, et dont les sels formés dans les circonstances ordinaires contiennent souvent $2\frac{1}{2}$ d'oxygène pour 1 d'oxygène de la base; et c'est pour ramener les sels composés de cet acide à sa règle qu'il avait surtout été conduit à admettre, que l'azote était déjà un oxide tel,

que l'acide nitrique devint composé d'une molécule de radical, et trois d'oxygène. Mais ayant trouvé depuis la même anomalie dans l'acide phosphorique composé, selon ses expériences d'une molécule de phosphore et $2\frac{1}{2}$ d'oxygène, ou bien 1 de phosphore et 5 d'oxygène. et ne voyant pas de raison d'ailleurs, de croire le phosphore un oxide, il pense maintenant que la règle n'a pas lieu réellement pour les acides composés de cette manière, et paraît même presque disposé à renoncer après cela à l'idée de la composition de l'azote. Et en effet c'est une suite naturelle de la composition de ces acides, que la loi des sulfates ne soit pas applicable aux sels qui en sont formés; car pour ces acides à *oxigénation fractionnaire* si l'on peut s'exprimer ainsi, l'oxygène de l'acide ne pourrait devenir un multiple de celui de la base, en supposant que la loi des multiples soit observée dans la combinaison des radicaux entr'eux, que lorsqu'il y aurait au moins cinq fois autant d'oxygène de l'acide que de la base, rapport trop éloigné de celui de 3 à 1 qui a lieu pour les sulfates ordinaires, pour que les sels qui en résultent puissent être pris pour leurs analogues, ou se formant dans les mêmes circonstances, tandis que le rapport de $2\frac{1}{2}$ à 1 s'approche assez de celui de 3 à 1 pour former des sels, qu'on peut considérer, autant que la nature différente des acides le comporte, comme les analogues de ces sulfates. Ainsi il paraît qu'il n'y a point d'autre règle générale sur la composition des sels, si non que les proportions déterminées ayant lieu dans la combinaison entre les radicaux de l'acide, et de la base, il en résulte nécessairement de certaines relations entre l'oxygène de l'un, et l'oxygène de l'autre, d'après le nombre de molécules qui entrent dans la constitution de l'acide et de la base, et que parmi ces relations mêmes la nature se limite plus particulièrement à quelques unes dans de certaines circonstances qui déterminent la formation de ces sels. Au reste les

observations relatives à ce dernier point peuvent quelque fois servir à confirmer, ou rectifier les conjectures qu'on aura formées sur la constitution même des acides et des bases, et plusieurs chimistes en ont en effet tiré parti pour cet objet.

3. Mais les sels dont l'acide et la base sont des substances oxygénées ne sont pas les seuls que nous connaissons. L'hydrochlorate d'ammoniaque nous présente un sel ternaire dont les élémens sont le chlore, l'azote, et l'hydrogène, et dans lequel le principe commun à la base et à l'acide est l'hydrogène; et il y a d'ailleurs des sels quaternaires, c'est-à-dire dont la base et l'acide sont formés chacun de deux élémens différens, comme les sels à acide oxygéné, et à base d'ammoniaque.

M. Berzelius ne s'est point occupé des lois particulières de composition de ces sortes de sels, parce que d'après ses hypothèses sur la composition du chlore, et de l'azote il a dû les considérer comme analogues aux précédens. Ils mériteraient sous ce point de vue un examen particulier.

Je n'ai rien dit sur la théorie des volumes relativement à ces différens sels, parce qu'on n'en connaît aucun jusqu'ici à l'état de gaz; il serait cependant possible, et intéressant de rechercher quelle est la densité de la vapeur de ceux de ces sels qui sont volatils, comme la plus part de ceux à base d'ammoniaque.

Il y a d'autres combinaisons ternaires qui ne paraissent pas devoir être considérées ainsi que les sels ternaires proprement dits, comme formées de l'union de deux composés binaires ayant un des élémens communs, mais plutôt comme des combinaisons d'une substance simple avec un composé formé des deux autres substances. Tels sont, par exemple, les sulfures alcalines, c'est-à-dire à base d'oxides alcalins. D'après des expériences de M. Vauquelin (Ann. de chimie et de phys., septembre 1817) les sulfures qu'on obtient à une haute chaleur ne

seraient que des sulfures métalliques, et non des sulfures d'oxide ; mais cela n'a pas lieu pour les sulfures alcalins formés à une température moins élevée, comme l'a fait voir M. Gay-Lussac (*ibid.* novembre 1817), et il paraît aussi que l'existence de ces sulfures n'est pas douteuse. Il paraît aussi établi que le chlore peut se joindre avec les alcalis, et le gaz *phosgène* formé par la combinaison du chlore avec l'oxide de carbone nous présente un autre fait de ce genre. Concevra-t-on en ces cas l'oxigène de l'alcali, de la potasse par exemple, comme se partageant entre le soufre ou le chlore d'un coté, et le potassium de l'autre ? Rien ne nous porte à le croire, et la supposition la plus naturelle, et suggérée par la formation même de ces combinaisons, est qu'elles soient en effet des sulfures ou des chlorures d'oxide, ou des espèces de sels dans lesquels le soufre ou le chlore font fonction d'acide tout aussi bien que lorsque ces substances sont préalablement combinées avec l'oxigène, ou avec l'hydrogène. Ces sortes de combinaisons d'un corps simple avec un composé binaire n'ont rien de repugnant en elles-mêmes, et je ne m'étonnerai pas que de même que les sulfures, et chlorures alcalins nous présentent l'union d'un alcali avec un corps simple qui fait par rapport à eux fonction d'acide, on ne découvrit un jour des combinaisons d'un acide avec un corps simple, par exemple un métal, qui ferait fonction de base ; car puisque un métal peut s'unir avec un acide en prenant préalablement des doses variées, comme 1, 2, 3, etc. d'oxigène, on ne voit pas *a priori* pourquoi il ne pourrait pas s'y unir sans oxigène du tout. Il est vrai que cela n'a pas lieu dans les circonstances ordinaires, mais comme je l'ai déjà dit, en parlant de la loi des sulfates, de Berzelius, cela paraît dépendre de quelque relation d'affinité, et de cohésion qui pourraient cesser de s'y opposer dans d'autres circonstances. Nous avons d'autres exemples de ces sortes

de combinaisons dans celles du gaz cyanogène soit avec le gaz hydrogène, soit avec le chlore séparément, et il est remarquable que dans l'une de ces combinaisons celle avec le chlore c'est le corps simple qui est élément electro-négatif, ou faisant fonction d'acide, et dans l'autre celle avec l'hydrogène c'est l'élément electro-négatif, qui est simple, et qui se joint à un corps composé faisant fonction d'acide, comme cela aurait lieu dans le cas d'un métal non oxidé qui se combinerait à un acide, M. Berzelius ne s'est point occupé des lois de combinaisons de ces sortes de composés, et ils sont peut-être encore trop peu connus, et en trop petit nombre pour chercher à en établir. Cependant le gaz phosgène, l'acide hydrocyanique, et l'acide chlorocyanique ayant été observés à l'état de gaz ou de vapeurs peuvent nous fournir relativement à la théorie des volumes quelques considérations, que je crois renvoyer à l'article particulier de ces combinaisons dans la 2.^e partie de ce mémoire (9).

Les hydrates d'acides, ou d'alcalis, ou de simples oxides peuvent être regardés et sont en effet regardés par M. Berzelius comme des espèces de sels, dans lesquels l'eau fait fonction d'acide, ou d'alcali, et qui sont assujettis aux mêmes lois de combinaisons que le autres sels. Mais les hydrates de sels sont des combinaisons plus compliquées, savoir d'un composé du 2.^e ordre qui est le sel, avec un composé binaire qui est l'eau. On pourrait à la vérité considérer cette eau comme réunie en partie à l'acide, en partie à l'alcali, en sorte que le composé résulterait de l'union d'un acide hydraté avec un alcali hydraté; mais je crois que généralement la première supposition est la plus naturelle: il peut cependant y avoir des cas où quelques circonstances nous obligent d'attribuer l'eau à l'acide, et à l'alcali séparément.

Enfin M. Berzelius admet des combinaisons de deux ou plusieurs sels entr'eux, mais il n'a fait aucune recherche sur les lois générales

de ces sortes de combinaisons plus compliquées. Il a seulement remarqué quelques cas particuliers, où des lois analogues à celles qu'il avait établi pour les sels simples, se vérifiaient pour ces composés, et dernièrement dans son *examen de quelques composés qui dépendent d'affinité très-faible* (Ann. de chimie et de phys., août 1820), il a considéré les combinaisons des sels entr'eux comme appartenant à cette classe, et a observé qu'en conséquence elles peuvent présenter une complication de composition qui ne peut avoir lieu dans les combinaisons des premiers ordres, dans lesquelles les affinités agissent avec toute leur force.

4. Quant à la composition organique, elle n'est selon Berzelius, à proprement parler, soumise à aucune loi, et ce chimiste admet lui-même d'après ses propres analyses des compositions fort-compliquées dans les substances végétales et animales. Mais cette distinction même entre les deux espèces de combinaisons est-elle bien fondée, et ne pourrait-on pas ramener la composition organique aux mêmes lois que l'inorganique, en considérant les composés qu'on y rapporte comme des composés du second ordre, du troisième ordre, etc., formés de combinaisons binaires, ou d'un corps simple uni à un composé binaire, ternaire etc.? Il paraît en effet peu probable, à considérer la chose théoriquement que ces combinaisons soient d'une nature toute différente des autres, et la différence pourrait seulement consister dans certaines proportions qui n'ont pas lieu dans les combinaisons ordinaires, et que l'opération seule de la végétation, ou de l'animalisation peut former, quoique assujetties aux mêmes lois générales. La difficulté paraît seulement consister ici à déterminer quel est le mode et l'ordre de ces combinaisons; si, par exemple des trois substances qui entrent dans un composé ternaire de ce genre une d'elle, et laquelle doit être distribuée entre les deux autres pour former deux composés

binaires, ou bien si deux d'entr'elles forment un composé binaire, auquel l'autre vienne ensuite se joindre, etc., et l'indétermination est encore plus grande pour les combinaisons quaternaires. Mais par cela même que le mode de combinaison est inconnu, et que rien ne porte même à croire qu'il y en ait un particulier, par lequel un des élémens joue relativement aux proportions déterminées un rôle différent de l'autre, dans ces composés il est naturel de concevoir ces combinaisons de la manière la plus générale et la plus simple qui consiste à supposer successivement les différens élémens réunis à une première substance qu'on prendra pour base, et par là aux combinaisons binaires, ternaires etc., qui en résultent successivement, et d'appliquer à ces combinaisons successives les mêmes lois que nous présentent les combinaisons binaires. Quant au choix de la substance qu'on veut prendre pour base, et à l'ordre dans lequel on peut concevoir que se fassent les combinaisons des autres il est entièrement arbitraire, si ce n'est que par analogie avec ce qu'on pratique pour les composés binaires, il est naturel de choisir pour base celle des substances qui entre dans le composé pour un moindre nombre de molécules, pour éviter les fractions; et si le nombre de molécules est égal pour toutes, on se déterminera d'après le degré d'oxigénité des substances, en prenant pour base par exemple la moins oxigénique, c'est-à-dire celle qui est electro-positive par rapport à toutes les autres; et une semblable considération pourra aussi décider l'ordre de combinaison entre les autres élémens. On observera que pour les composés ternaires ce mode de combinaison revient à supposer qu'il soient formés d'un composé binaire des deux premières substances qu'on considère, et de la troisième substance simple qu'on y ajoute et qu'on rapporte toujours à la base du premier composé. On pourrait aussi prendre pour base l'une des substances simples, et y rapporter la combinaison de deux

autres supposés déjà formée; mais alors la base du composé binaire n'étant plus considérée comme la même que celle du composé total, l'application des lois des combinaisons binaires à chacune des combinaisons successives deviendrait plus compliquée. Quant aux combinaisons quaternaires, on doit concevoir d'abord un composé ternaire formé de la manière que nous venons d'indiquer, et l'union de la 4.^e substance, avec ce composé, ou plutôt avec sa base déjà chargée des deux autres substances, le transformera dans le composé quaternaire.

J'espère de faire voir dans un mémoire particulier, qu'en procédant ainsi, et appliquant à chaque combinaison binaire successive la supposition de combinaisons multiples préexistantes, lorsqu'elles se présenteront sous la forme fractionnaire on peut ramener à la théorie des multiples les composés les plus compliqués de ce genre, et qu'ainsi rien ne nous oblige à les supposer formés selon d'autres lois que les composés inorganiques (a).

5. J'ajouterai ici l'indication de quelques tentatives qu'on a faites pour simplifier encore la théorie des proportions définies, mais qui ne me paraissent conduire à aucun résultat réel. Un anonyme dans un mémoire inséré dans les *Annals of philosophy* de Thomson, et extrait dans les *Annales de chimie et de phys.*, avril 1816, dans lequel il s'appuie au reste sur la théorie des volumes pour ses déterminations, a cru pouvoir supposer que les molécules des différentes substances sont toutes exprimées par un nombre entier, en prenant pour unité celle

(a) J'ai vu depuis la rédaction de cette partie de mon mémoire dans *l'analyse des principaux travaux dans les sciences physiques* par M. Blainville (Journal de physique, janvier 1820) un court extrait d'un mémoire de M. Murray, qui doit se trouver dans les *Annals of philosophy*, et dans lequel l'auteur paraît avoir développé sur les compositions des substances végétales et animales des idées analogues à celles que je viens d'indiquer; mais je ne connais jusqu'à présent ce mémoire que par l'extrait que je viens d'en citer.

de l'un d'elles, et nommément de l'hydrogène, ou une partie aliquote de l'un des autres, et M. Meinecke ne paraît pas non plus éloigné de cette opinion, dans son mémoire sur la grosseur des molécules (*Ann. de phys.*, de Gilbert, trad. *Bibl. univ.*, mars 1817). Mais ce système ne me paraît avoir aucune probabilité en lui-même, et les nombres approchans qu'on a obtenu ne semblent provenir que de la petitesse de l'unité que l'on a choisie, et la latitude que laissent encore les expériences le plus exactes qui ont été faites jusqu'ici pour la détermination des masses des molécules, et qui permet en effet de prendre des nombres entiers approchans, pour la comodité des calculs (10).

M. Frère de Montizon a cru remarquer dans les degrés de sulfuration, et d'oxidation des différens métaux (*Ann. de chimie et de phys.*, septembre 1816, et janvier 1818) des rapports avec le volume, et la densité de ces métaux qui pourraient porter à croire que la grosseur de la molécule est proportionnelle à la densité des corps, même à l'état solide; mais s'il est probable qu'il y a quelque relation entre ces deux choses, et qu'en général les métaux doués d'une plus grosse molécule sont aussi les plus pèsans, tout porte à croire d'un autre côté que cette relation est d'une nature plus compliquée qu'une simple proportion. Aussi les nombres trouvés par M. de Montizon ne paraissent-ils avoir aucun rapport avec les proportions définies, et ne présentent de rapports un peu simples entr'eux, que par les petites modifications faites aux résultats donnés par l'expérience.

6. Mais parmi les découvertes qui ont rapport à la théorie des atomes ou masses des molécules je dois faire mention d'une relation très-intéressante, que MM. Petit et Dulong ont trouvée par leurs expériences entre la chaleur spécifique des corps à l'état solide, et les masses de leurs molécules (*Annal. de chimie et de phys.*, avril 1819). Elle consiste en ce que le produit de la chaleur spécifique des corps

(la plupart métalliques) qu'ils ont examinés sous ce point de vue, par la masse de leur molécule, est égal pour tous ces corps, en sorte que la chaleur spécifique de chaque atome doit être la même pour tous, et qu'en supposant cette règle générale on pourrait obtenir la grosseur de l'atome d'une substance, par laquelle on ne la connaîtrait pas d'ailleurs, en divisant le nombre constant que les expériences ont donné pour ce produit par la chaleur spécifique de cette substance. Cependant une réflexion très-simple paraît porter à croire que l'égalité indiquée ne peut être qu'approchée; c'est que les chaleurs spécifiques des corps varient en général selon les températures auxquelles on les supporte, et probablement avec une rapidité différente pour chacun d'eux, selon leur dilatabilité, leur fusibilité etc., et qu'ainsi en supposant que l'égalité dont il s'agit fut exacte à une certaine température, elle ne pourrait l'être pour une autre. Je crois probable d'après cela que l'égalité n'aurait lieu rigoureusement que pour un certain état déterminé des corps répondant à une température différente pour chacun d'eux, et qu'elle ne se vérifie sensiblement à la température ordinaire pour tous, qu'autant que la loi par laquelle elle s'altère en partant de cet état est assez peu rapide pour que le changement ne soit pas très-considérable.

Au reste cette loi, même supposée simplement approchée pourrait être très-utile, du moins pour fixer notre choix entre les différens multiples ou aliquotes d'un même nombre relativement à la masse de la molécule à déterminer, si on admettait que la molécule dans les corps solides fut nécessairement la même que dans les mêmes corps à l'état gazeux, sans aucune division ou réunion. Mais c'est précisément ce qui paraît fort-douteux d'après ce que nous avons dit précédemment. Aussi verrons nous dans la 2.^e partie, que les masses des molécules que MM. Petit et Dulong ont été conduits à supposer par cette relation

sont quelques fois des aliquotes ou de multiples de celles auxquelles les conjectures les plus probables sur les volumes gazeux nous conduisent, et que nous avons cru devoir prendre pour les termes fixes que la nature nous présente pour cette détermination (11).

7. Enfin je dois encore remarquer que l'observation des formes cristallines, d'après la manière dont M. Ampère en conçoit la formation par des molécules simples placées aux angles de ces formes, dans le mémoire que j'ai déjà eu occasion de citer, et avec laquelle ont aussi beaucoup de rapport les considérations de M. Wollaston à cet égard (Trans. phil., 1813, p. 1) paraît devoir nous fournir un moyen de classer ensemble les composés analogues par rapport au nombre des molécules, par l'analogie qu'il en doit résulter dans ces formes mêmes, et nous diriger par là dans la détermination du nombre relatif de molécules, et conséquemment de leur masse relative dans des cas où les considérations directes nous laisseraient dans le doute à cet égard. M. Ampère avait déjà fait quelques applications de ce genre; mais les formes toutes différentes, que présentaient plusieurs composés en apparence analogues par leur composition paraissaient s'opposer à la généralisation de cette théorie. M. Mitscherlich dans un mémoire qu'il a lu à l'Académie de Berlin, et qui a été inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, juin 1820, vien de résoudre en partie cette difficulté, en faisant voir que plusieurs sels, et quelques autres substances dans lesquels on peut présenter une composition analogue en molécules, présentent en effet des formes primitives, et des systèmes cristallins analogues et que si plusieurs sels qui ont une même composition en acide et en base, présentent néanmoins des formes entièrement différentes, c'est qu'ils contiennent un nombre différents d'atomes d'eau de cristallisation, et ne sont pas par conséquent des composés vraiment analogues. Je dis que les sels de composition entièrement

semblable en nombre d'atomes présentent, d'après les remarques de M. Mitscherlich des formes simplement *analogues*; c'est ce qui me paraît résulter essentiellement de son mémoire, et M. Beudant dans une lettre à M. Gay-Lussac, publiée dans le cahier de juillet du journal cité, confirme par ses propres observations les faits qui paraissent établir ce résultat. M. Mitscherlich est allé plus loin en soutenant que ces formes n'étaient pas seulement analogues, mais tout-à-fait identiques c'est-à-dire avec les mêmes angles, et les mêmes dimensions relatives, quelles que fussent les substances composantes; mais M. Beudant dans la lettre citée et M. Haüy dans une note insérée dans le même cahier des *Annales*, ont fait remarquer que la plupart des faits, tirés des cristaux naturels des minéraux, sur lesquels M. Mitscherlich s'appuyait à cet égard étaient inexacts, et quant aux cristaux des sels qu'il a formé artificiellement, il me semble probable, quoique les identités alléguées par rapport à eux soient confirmées par M. Beudant, qu'il s'y est glissé quelque illusion, et que tout-au-plus les sels particuliers qu'il a examinés excepté ceux dont les formes sont de celles que Haüy appelle *formes limites* avaient des angles très-peu différens, mais dont un examen plus soigné aurait montré l'inégalité, ainsi que cela est arrivé, par les observations de Malus, et de Wollaston pour quelques cristaux naturels, qu'on avait d'abord confondus sous une même forme. Au reste les incertitudes et les difficultés qui peuvent rester à cet égard, et qui appartiennent à une branche de connaissances pour ainsi dire étrangères à la théorie des proportions déterminées nous empêchent de faire un usage étendu de ces considérations dans l'exposition de cette théorie, jusqu'à ce que les physiciens qui s'occupent particulièrement de cette branche, l'aient étudiée sous ce point de vue.

II.^e PARTIE**Application des principes généraux aux substances particulières
et à leurs combinaisons principalement binaires.**

J'ai annoncé dans l'avant-propos qu'ayant principalement pour but dans cette seconde partie à la détermination la plus probable de la masse des molécules des différentes substances particulières, et la vérification des lois que j'avais établi dans mes mémoires précédens sur les combinaisons binaires, ce serait à ce genre de combinaisons que je me serai borné en général. On a vu dans la première partie que les composés appartenans aux corps organisés, et que M. Berzelius appelle *composés organiques* peuvent être regardés comme des *combinaisons binaires successives* d'un élément avec plusieurs autres, et il est aussi intéressant de voir si sous ce point de vue ces composés peuvent être ramenés à la théorie des multiples, à laquelle j'ai cherché à réduire toutes les combinaisons binaires, et à laquelle M. Berzelius avait cru devoir les soustraires entièrement. Mais pour ne pas trop allonger cette seconde partie de mon mémoire, je ne m'y occuperai que de la détermination des masses des molécules des différens corps, qui jouent un plus grand rôle dans les fonctions de la nature, et dans les opérations chimiques, et de leurs combinaisons binaires proprement dites; et je renvoi à un autre mémoire l'exposition de mes vues sur ces composés ternaires, et quaternaires que nous présentent le règne animal, et le règne végétal. Quant aux autres combinaisons des divers ordres je me borne, pour la plupart, à ce que j'en ai dit en général dans la première partie.

1. *De l'oxygène et de l'hydrogène et de leur combinaison.* Nous avons déjà dit que quelques chimistes supposent que l'eau est composée d'une molécule d'oxygène, et une d'hydrogène, et en conséquence ne prennent que la moitié du rapport présenté par la densité des deux gaz pour le rapport entre les masses des molécules de ces substances. Mais j'ai déjà allégué les motifs que nous avons de nous en tenir au rapport des volumes, et des densités des gaz pour la détermination des nombres de molécules qui se combinent, et de la masse des molécules, et alors puisqu'un volume d'oxygène prend deux volumes d'hydrogène pour former l'eau, une molécule d'oxygène doit aussi être supposée en prendre deux d'hydrogène, et le rapport des masses des molécules doit être le même que celui de la densité des deux gaz et non celui de la proportion en poids, dans laquelle il se combinent.

Le rapport des densités des deux gaz, tel qu'il résultait des expériences plus exactes que l'on avait lors de la publication de mes mémoires, et celui que j'avais assigné en conséquence aux masses de leurs molécules s'approchait beaucoup de 15 à 1, c'est-à-dire que la molécule de l'oxygène aurait été environ 15 fois celle de l'hydrogène. J'avais adopté à cet égard plus précisément 15,074 pour l'oxygène, en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, d'après les expériences de MM. Biot et Arago, qui donnaient pour la densité de gaz oxygène 1,10359, et pour celle du gaz hydrogène 0,07321, en prenant pour unité la densité de l'air. D'après cela, en prenant au contraire pour unité la densité du gaz oxygène, celle de l'hydrogène aurait été 0,066338, et cette évaluation avait aussi été adoptée à très-peu-près par M. Berzelius. Mais M. Meinecke (dans le mémoire déjà cité plus haut) cherchant à déterminer les masses des molécules par des moyens entre celles qui résultent des proportions en poids dans les différentes

combinaisons, déterminations qu'il a cru devoir être plus exactes que celles par les densités des gaz, et appliquant cette méthode en particulier à l'oxygène et à l'hydrogène, trouva que le rapport dont il s'agit s'approchait beaucoup de celui de 16 à 1 au lieu de 15 à 1. Cette évaluation a été aussi adoptée par quelques autres chimistes, et dernièrement M. Berzelius par des expériences qu'il a faites avec M. Dulong sur la composition de l'eau en poids, et dont il rapporte le résultat dans son ouvrage cité plus haut, a trouvé que l'atome de l'hydrogène devait peser 0,062175 en prenant pour unité celui de l'oxygène, ce qui approche beaucoup de $\frac{1}{16}$ ou 0,0625. D'un autre côté ayant répété les expériences directes sur la pesanteur spécifique du gaz hydrogène, ces chimistes l'ont trouvée réellement plus petite, que celle que lui avaient assignée MM. Biot et Arago, savoir seulement 0,0688 ou 0,0689 en prenant pour unité celle de l'air. Si l'on prend la moyenne 0,06885, et qu'on suppose la densité du gaz oxygène telle que l'ont déterminée Biot et Arago, cela donnerait 0,06239 ou à très-peu-près 0,0624 pour la masse de la molécule de l'hydrogène en prenant pour unité celle de l'oxygène, résultat peu différent de celui donné par la composition de l'eau en poids. M. Thomson a trouvé aussi dernièrement pour la densité du gaz hydrogène en prenant pour unité celle de l'air 0,06933, ce qui diffère peu du résultat de Berzelius. Tout paraît donc porter à croire, que la densité du gaz hydrogène avait été portée un peu trop haut dans les expériences de MM. Biot et Arago, ce qui n'est pas étonnant, la grande légèreté de ce gaz rendant cette détermination très-difficile; et puisque nous avons déterminé dans les mémoires précédens les molécules des autres gaz par leurs densités, il paraît que l'on peut adopter maintenant le résultat moyen des expériences de Berzelius et Dulong faites, à ce qui paraît avec des soins particuliers, et évaluer

ainsi la molécule de l'hydrogène, en prenant pour unité celle de l'oxygène à 0,0624, ce qui fait 16,026 pour l'oxygène en prenant pour unité celle de l'hydrogène; valeurs fort-peu différentes de celles qu'adopte M. Berzelius en s'en tenant au résultat que lui a donné la composition de l'eau en poids, et que j'ai indiqué ci-dessus.

L'hydrogène et l'oxygène étant les deux gaz les plus connus, et qui jouent un plus grand rôle dans les combinaisons, ont été choisis en général, l'un ou l'autre pour servir d'unité aux masses des molécules des autres substances. Dalton avait adopté celle de l'hydrogène, comme la plus petite de toutes, en sorte que les autres pouvaient par là être approximativement exprimées par des nombres entiers, et j'avais moi-même adopté cette unité dans mes mémoires précédens. M. Davy s'y tient encore; mais Thomson, Wollaston, Berzelius, etc. ont préféré de prendre pour unité celle de l'oxygène ou un de ses aliquotes, comme un dixième, ou un centième, et cela paraît avoir prévalu parmi les chimistes. L'avantage réel qu'il paraît y avoir à cet égard, c'est que la densité du gaz hydrogène étant la plus difficile à déterminer exactement si l'on venait à changer un peu le rapport de celle du gaz oxygène au gaz hydrogène (comme nous venons de le faire nous même, d'après les dernières expériences) il faudrait altérer tous les autres nombres, quoique le rapport avec l'oxygène restât le même, ce qui n'aura pas lieu en prenant celle de l'oxygène pour unité. Au reste en prenant ce parti, je crois qu'il vaut mieux prendre tout simplement la molécule de l'oxygène pour unité, au lieu de son dixième, ou centième, et exprimer les densités moindres par des fractions décimales, et c'est à cette unité que nous réduirons toutes les masses des molécules dans ce qui suit.

Quant à la molécule de l'eau qui résulte de la combinaison de l'oxygène, et de l'hydrogène, nous avons vu, que le volume de la

vapeur d'eau étant double de celui de l'oxygène, ou égal à celui de l'hydrogène qui y entre (ce qui nous offre le premier exemple de notre règle générale, 1.^{ère} partie, 1.^{ère} section, n.° 3), la molécule de l'eau, d'après notre théorie de la constitution des gaz, doit être à proprement parler la moitié de celle qui résulterait de l'union d'une molécule d'oxygène avec deux d'hydrogène, savoir selon notre dernière évaluation $\frac{16 + 2}{2}$

ou 9, ou plus exactement $\frac{16,026 + 2}{2}$ ou 9,013 en prenant pour unité

la molécule de l'hydrogène, et $\frac{1 + 2 \cdot 0,0604}{2}$ ou 0,5604, ou $\frac{9}{16}$ à très-peu-

près en prenant pour unité celle de l'oxygène. Je trouve d'après cela que la densité de la vapeur d'eau en prenant pour unité celle de l'air atmosphérique devrait être 0,62068, ou à peu-près 0,621 : l'expérience a donné comme on sait à Gay-Lussac $\frac{10}{16}$ ou 0,625. La véritable

molécule de l'eau sera ainsi formée d'une demi-molécule d'oxygène, et de deux demi-molécules, ou une molécule entière d'hydrogène (12). Mais si, conformément à ce que j'ai dit dans la première partie, on ne veut pas avoir égard à la division de la molécule indiquée par le volume de la vapeur d'eau, et qu'on considère toujours le *nombre proportionnel* d'un composé comme la somme des molécules entières qu'on peut supposer y concourir, ce nombre pour l'eau aurait une valeur double de celle que nous venons d'assigner à sa molécule, savoir ce serait 18,026 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, et 1,1248 ou environ $1 \frac{1}{8}$ en prenant pour unité celle de l'oxygène.

D'après les expériences récentes de M. Thenard l'eau peut s'oxygéner par des moyens particuliers qu'il a fait connaître, et selon les dernières notices que nous ont donné de ces expériences les *Annales*

de chimie et de physique, il paraît que le *maximum* d'oxygène que l'eau peut absorber est un volume égal à celui qui appartient à sa composition, en sorte que l'eau oxigénée se trouve alors en contenir en tout le double de ce qui constitue l'eau ordinaire. Si l'on regarde le composé qui en résulte comme étant à proportions déterminées, l'eau oxigénée sera donc formée de volumes égaux de gaz hydrogène, et de gaz oxigène, et ce sera le degré d'oxidation de l'hydrogène immédiatement au-dessus de celui qui forme l'eau; elle sera à l'eau ordinaire ce que le gaz deutoxide d'azote est au gaz protoxide (13). Les proportions indéfinies selon lesquelles l'eau peut s'oxigéner avant d'arriver à ce terme peuvent être regardées comme de simples solutions de ce nouveau composé dans l'eau en toutes proportions. On pourrait s'étonner que ce composé ne soit point acide, puisqu'il contient plus d'oxigène que celui qui constitue l'état neutre que l'eau nous présente; mais peut-être la rapide décomposition de ce composé, qui a lieu dans la plus part des circonstances. où il pourrait agir comme acide, est elle la cause qu'on n'a pu remarquer cette propriété. Au reste il faudra attendre de nouvelles expériences pour se former des idées justes de la nature de ce composé.

2. *De l'azote, et de ses combinaisons avec l'oxigène, et l'hydrogène.* Nous avons fixé dans les mémoires précédens la molécule de l'azote à 13,238 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, d'après les expériences de Biot et Arago sur les pesées spécifiques de ce gaz: mais d'après la nouvelle évaluation que nous avons adopté de la molécule de l'hydrogène, ce nombre devient 13,9733 ou à-peu-près 14. Si l'on veut prendre pour unité la molécule de l'oxigène, celle de l'azote, d'après les expériences de Biot et Arago se trouve 0,878161. M. Berzelius dans son dernier ouvrage, après la composition des nitrates a adopté 0,8863 pour ce dernier nombre; mais je crois qu'on

peut s'en tenir à la détermination directe de la densité des gaz; d'ailleurs la différence de deux nombres est fort-peu considérable (a).

Les combinaisons de l'azote avec l'oxygène ont été mieux examinées par MM. Davy et Gay-Lussac depuis la publication de mes mémoires: ces deux chimistes sont maintenant d'accord sur les proportions des élémens dans ces composés, dont l'ensemble forme la suite la plus étendue que nous ayons des différentes proportions dans lesquelles deux substances gazeuses peuvent se combiner, et présente différens points de vue nouveaux relativement à la théorie des proportions déterminées. Je vais donc reprendre ce sujet en entier.

Il est maintenant reconnu qu'un volume de gaz azote forme les différens composés suivans, lorsqu'il est combiné avec les différens volumes d'oxygène ici indiqués.

Avec $\frac{1}{2}$ vol. d'oxygène	gaz protoxide d'azote
1	gaz nitreux, gaz deutoxide d'azote
$1 \frac{1}{2}$	gaz pernitreux ou hyponitreux de Gay-Lussac
2	acide nitreux
$2 \frac{1}{2}$	acide nitrique.

Ainsi voilà une suite de doses par une progression non de volumes entiers, mais de demi-volumes, et par conséquent, selon nos idées, non de molécules intégrantent entières, mais de demi-molécules d'oxi-

(a) Quelques auteurs pour déterminer la densité de l'azote, ou de l'oxygène en prenant pour unité celle de l'air atmosphérique, considèrent celui-ci comme formé rigoureusement d'un volume d'oxygène, et quatre d'azote, comme si c'était un composé à proportions déterminées. On sait cependant que ce n'est qu'un mélange; il se peut que le rapport approché de 1 à 4 entre les volumes des deux gaz qui y entrent, dépende de quelque combinaison à proportions fixes qui dans l'origine des choses ait donné lieu à la formation de notre atmosphère; mais le mélange et altérations que l'atmosphère a pu subir dans la suite ne nous permettent plus de supposer ce rapport rigoureux, même dans cette hypothèse qui d'ailleurs n'a aucun fondement réel.

gène. Cependant le premier composé ne présente aucune difficulté à cet égard, puisqu'on peut le considérer comme formé d'un volume d'oxygène, et deux d'azote. Le second et le troisième sont aussi conformes à la théorie des combinaisons multiples, puisqu'ils sont composés de volumes entiers. Mais que dira-t-on des deux autres, l'acide pernitreux, et l'acide nitrique? Si cela était nécessaire on pourrait supposer qu'une molécule d'azote prend immédiatement une molécule et demie d'oxygène dans le premier, et $2\frac{1}{2}$ dans le second; ou bien on devrait dire, que deux molécules d'azote s'unissent immédiatement à trois, et à cinq molécules d'oxygène pour les former. Mais ces deux composés peuvent être ramenés aisément à la théorie des volumes multiples ou molécules entières par la combinaison de deux composés préexistans, et c'est ici la première application qui se présente de cette manière de procéder, que nous avons annoncé en général dans la première partie. Et d'abord si l'on combine d'un côté un volume d'azote avec un volume égal d'oxygène, ce qui forme du deutoxide d'azote, et de l'autre un volume d'azote égal au premier avec deux volumes d'oxygène, ce qui forme de l'acide nitreux, ces deux composés combinés ensemble nous en donneront un où l'azote entrera pour deux volumes, et l'oxygène pour trois, ce qui formera le rapport de 2 à 3 ou 1 à $1\frac{1}{2}$ qui constitue le gaz pernitreux. Cette explication avait déjà été essentiellement proposée par M. Ampère pour expliquer la formation de la molécule de cet acide, qu'il avait déjà admis d'après Berzelius. Quant à l'acide nitrique M. Ampère avait proposé aussi deux manières d'en concevoir la formation; mais elles sont insuffisantes pour la concilier avec la théorie des multiples, ou du moins ne sont pas fondées sur les composés préexistans que nous croyons le moyen le plus convenable pour cet objet. Quant à nous, l'explication que nous venons de voir de la formation

de l'acide pernitreux nous met sur la voie pour en trouver une analogue pour l'acide nitrique. Il suffit de supposer que cet acide est une combinaison intermédiaire entre l'acide nitreux qui contient deux volumes d'oxygène pour un d'azote, et un acide supérieur qui serait formé d'un volume d'azote et trois d'oxygène, et qui serait par conséquent analogue à l'acide sulfurique par sa composition; en effet si un volume d'azote au premier état de combinaison vient ensuite à se réunir avec un volume égal d'azote au second état, il en résultera un composé où l'azote entrera pour deux volumes, et l'oxygène pour cinq, ce qui donne la proportion de 2 à 5, ou de 1 à $2\frac{1}{2}$ qui constitue l'acide nitrique.

En général toute combinaison de deux gaz, où l'un d'eux entre par demi-volumes, relativement à un volume entier de l'autre, c'est-

à-dire dans le rapport $m + \frac{1}{2}$ à 1, m étant un nombre entier quel-

conque pourra toujours être expliquée de cette manière par la combinaison de volumes égaux de ce second composant portés d'abord à un état de combinaison avec les deux nombres entiers plus prochains m , et $m + 1$ de molécules du premier; car en réunissant les deux volumes en cet état, la proportion de deux substances en volume sera de 2 à $2m + 1$ ou de 1 à $m + \frac{1}{2}$ comme on le demande. J'observerai

ici que d'après cette règle on pourrait aussi considérer la combinaison qui forme le gaz protoxide d'azote, comme consistant dans la réunion d'un volume ou molécule de gaz-azote simple avec un volume ou molécule de gaz-azote préalablement combiné avec un volume égal d'oxygène; car c'est ce qu'indique la règle pour ce cas, en y faisant $m = 0$. Mais il n'y a rien ici qui nous oblige à admettre cette complication, puisque, comme nous l'avons déjà remarqué, cette combinaison peut être considérée également comme résultant d'une

molécule d'oxygène avec deux d'azote. On pourrait néanmoins recourir à cet expédient, si on voulait absolument faire de tous les composés connus d'azote et d'oxygène une série continue, dont l'azote fut considéré comme la base, et qu'on voulait néanmoins les ramener tous à la théorie des multiples.

Resterait maintenant à savoir quelle est réellement la composition de la molécule qui appartient à ces différentes combinaisons, c'est-à-dire s'il y a ou non, et jusqu'à quel point, division des molécules de leurs composans, et pour cela il faudrait connaître les volumes de ces composés à l'état de gaz ou de vapeurs relativement à celui de leurs gaz composans; mais nous n'avons cette connaissance, que pour quelques uns d'entr'eux.

Et d'abord quant au volume du gaz protoxide d'azote on sait qu'il est égal à celui de l'azote, ou double de celui de l'oxygène qui y entre, second exemple de la règle générale de la duplication citée ci-dessus. Ainsi il y a conformément à cette règle division de la molécule qui résulterait d'une molécule d'oxygène et deux d'azote, c'est-à-dire que la molécule de ce gaz n'est réellement composée que d'une molécule d'azote, et une demi-molécule d'oxygène.

Le volume du gaz nitreux ou deutoxide d'azote est, comme on sait, égal à la somme des volumes de ses deux composans, ou au double de celui de chacun d'eux, ce qui est encore conforme au principe cité; ou autrement la molécule de ce composé est formée d'une demi-molécule d'azote, et d'une demi-molécule d'oxygène (14).

Le volume de l'acide pernitreux à l'état de gaz, relativement à celui de ses composans n'as pas été déterminé que je sache, et par conséquent la composition réelle de sa molécule est encore inconnue.

M. Gay-Lussac avait considéré l'acide nitreux comme un gaz permanent, et avait cru trouver que son volume était égal à celui de

l'azote qui y entre, en sorte qu'il n'y aurait pas redoublement de volume, ou division de la molécule composée, et ce serait là le premier exemple d'une exception à la règle générale plusieurs fois citée. Mais M. Dulong a fait voir depuis que l'acide nitreux est naturellement liquide par lui-même, sous la pression atmosphérique à une température inférieure à 28°, et ne passe à l'état de gaz ou vapeur qu'à une température supérieure à celle-là, ou par son mélange avec les gaz permanens. Il reste d'après cela des doutes sur l'exactitude du résultat de M. Gay-Lussac relativement au volume de cette vapeur, et il faudra attendre d'autres expériences pour décider ce point.

Enfin l'acide nitrique étant inconnu à l'état libre, et n'existant qu'en combinaison avec l'eau, et avec les bases salifiables, on ne peut rien savoir sur le volume qu'il aurait à l'état de gaz relativement à ses composans, ni par conséquent sur la composition réelle de sa molécule.

J'ai considéré ci-dessus l'acide supérieur à l'acide nitrique, et qui serait formé d'un volume d'azote avec trois volumes d'oxygène, comme entièrement hypothétique, et servant seulement à expliquer la constitution de l'acide nitrique, selon la théorie des multiples; mais les dernières expériences de Thenard, sur l'oxygénation des acides paraissent maintenant nous présenter cet acide, comme réellement existant dans un état isolé de tout autre degré d'oxygénation de l'azote; le premier degré d'oxygénation de l'acide nitrique que ce chimiste a obtenu par les moyens particuliers dont il s'est servi dans ces expériences, présente en effet cette proportion, en sorte qu'on aurait ainsi une série de six degrés différens d'oxygénation de l'azote, dans lesquels un volume de celui-ci prendrait successivement des demi-volumes d'oxygène jusqu'à six demi-volumes, ou trois volumes entiers. Il paraît même que Thenard a obtenu par ce moyen des degrés encore supérieurs d'oxygénation de cet acide, ainsi que des autres; mais il faudra

attendre des travaux ultérieurs pour savoir dans quel état on peut concevoir ces sortes de composés où l'eau doit nécessairement concourir aussi à retenir l'oxygène.

Mais en nous tenant aux composés bien avérés d'azote, et d'oxygène, on voit qu'il en résulte que les composés par demi-volumes, ou selon notre théorie par demi-molécules, de quelque manière qu'on les conçoive peuvent très-bien avoir lieu, et qu'en conséquence de ce que par exemple, deux substances puissent former entr'elles deux composés dans lesquels l'une d'elles prenne des doses de l'autre qui soient entr'elles comme 2 à 3, on ne peut pas en conclure d'une manière certaine, qu'une molécule de la première prenne deux molécules de la seconde dans le premier composé, et trois molécules dans le second, ni s'appuyer sur cela pour déterminer les masses relatives de ces molécules, ou les densités que ces deux substances auraient à l'état de gaz; car tel est précisément le cas du gaz protoxide d'azote, et de l'acide pernitreux, dont le premier cependant renferme une demi-molécule seulement, et le second une molécule et demie d'oxygène sur une molécule d'azote, lorsqu'on détermine ces molécules par les volumes des gaz. Cette remarque doit être prise en considération, pour la détermination de la molécule des autres substances qu'on ne peut observer à l'état gazeux, dans la suite de ce mémoire.

Quant aux combinaisons d'azote et d'hydrogène, nous n'en connaissons jusqu'ici qu'une seule, qui est l'ammoniaque, et il n'a été rien ajouté à ce qu'on savait de sa composition à l'époque de mes mémoires. Un volume d'azote prend, comme on sait, 3 volumes d'hydrogène pour la former, et le volume du gaz résultant est double de celui de l'azote qui y entre, toujours conformément à notre règle générale; en sorte que la molécule de l'ammoniaque est réellement formée d'une demi-molécule d'azote, et d'une molécule et demie d'hydrogène,

telle que ces molécules sont déterminées par les volumes des gaz (15). J'ajouterai seulement ici que d'après la nouvelle évaluation que nous avons admise pour la densité du gaz hydrogène, savoir 0,06885 en prenant pour unité la densité de l'air, en y joignant la densité du gaz azote selon Biot et Arago, celle calculée du gaz ammoniaque doit être 0,58784 dans la même unité, ce qui diffère encore assez peu de 0,59669 qu'ont trouvé MM. Biot et Arago par leurs expériences directes.

Avant de quitter le sujet de l'azote je dois encore rappeler ici que M. Berzelius regarde l'azote comme un oxide d'une autre substance inconnue à l'état libre, et qu'il appelle *nitricum*; en sorte que l'azote résulterait de l'union d'une molécule de *nitricum*, et d'une d'oxigène, mais avec partage en deux de la molécule résultante. En effet il assigne dans son dernier ouvrage à la molécule du *nitricum* le nombre 0,7726 en prenant pour unité la molécule de l'oxigène, d'où il suit que la densité de l'azote, ou, comme il l'appelle, du *suboxidum nitricum*, serait selon son hypothèse $\frac{1,7726}{2}$ ou 0,8863, ce qui est comme je l'ai dit plus haut son évaluation de la densité ou molécule de l'azote, en prenant pour unité celle de l'oxigène. Il s'appuie, comme nous avons déjà eu occasion de le dire, à cet égard, sur ses lois générales de la composition des sels, appliquées aux nitrates, lesquelles viennent en effet à se vérifier dans cette hypothèse, qui change tous les degrés d'oxigénation de l'azote. Il avait de même admis autrefois, d'après des raisons de même genre, que le radical de l'azote était le même que celui de l'hydrogène, qu'il supposait être aussi un oxide, et qu'en conséquence l'hydrogène, l'azote, et ses différens degrés d'oxigénation, et l'eau étaient autant de différens degrés d'oxigénation de ce même radical qu'il appelait *ammonium*.

Il a maintenant renoncé à cette dernière supposition, et dans son dernier ouvrage il regarde l'hydrogène comme simple. L'hypothèse du *nitricum* y est encore suivie; mais il paraît aussi par ce qu'il dit dans son mémoire sur l'acide phosphorique, qu'il regarde maintenant comme moins décisives les raisons qui l'avaient porté à l'adopter. En effet nous avons déjà remarqué dans la première partie de ce mémoire, que la composition des nitrates s'accorde très-bien avec la théorie de l'azote simple, pourvu qu'on renonce à la généralité de la loi de formation des sels, que M. Berzelius n'avait établie que sur les sels dont les acides ont une constitution différente; en sorte que l'hypothèse de la composition de l'azote n'a plus aucun fondement réel (a).

3. *Du chlore, et de ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxigène, et l'azote.* J'avais déjà embrassé dans mes mémoires la théorie d'après laquelle le chlore est considéré comme substance simple conformément aux expériences, et aux réflexions de M. Davy (a), depuis lors cette théorie a été généralement adoptée par la plupart des chimistes.

(a) M. Falckner dans un ouvrage publié en Allemand à Bâle en 1819 *sur les proportions, et les lois d'après lesquelles se combinent les élémens des corps*, dont on trouve un extrait dans la *Bibl. universelle*, juin et août 1819, et qui est une espèce de notice des résultats des travaux des chimistes à cet égard, dans laquelle l'auteur suit en général les hypothèses de M. Berzelius, renchérit sur les idées de celui-ci relativement au *nitricum*, et il paraît porté à croire que tous les corps sont composés d'oxigène, de *nitricum* et d'hydrogène, mais ses motifs paraîtront bien faibles. Il conjecture par exemple que le soufre contient la moitié de son poids d'oxigène parce que les substances susceptibles de s'unir à l'oxigène et au soufre prennent un poids double de celui-ci que du premier, ce qui cependant ne prouve autre chose si non que la molécule de soufre est à très-peu-près double de celle de l'oxigène comme nous verrons ci-après.

(a) C'est en effet d'après les réflexions de M. Davy que j'avais embrassé alors cette opinion. Ce n'est qu'après la publication de mon dernier mémoire, qui a été imprimé dans le *Journal de physique* en février 1814, que j'ai vu dans le mémoire de M. Gay-Lussac sur l'ode, imprimé dans les *Annales de chimie* en juillet de la même année, que MM. Gay-Lussac et Thenard avaient proposé les premiers

M. Berzelius cependant soutient encore l'ancien système de l'acide muriatique, et j'examinerai ci-après ses motifs. Pour le moment nous suivrons le système que j'avais déjà adopté.

J'avais admis dans mes mémoires pour la détermination de la molécule du chlore le résultat de la mesure immédiate de sa densité à l'état de gaz donnée par MM. Gay-Lussac et Thenard, savoir 2,470 en prenant pour unité la densité de l'air, ce qui donnait 33,74 pour cette molécule en prenant pour unité celle de l'hydrogène, telle que je l'admettais alors. Je vois que M. Gay-Lussac a préféré depuis lui-même de déduire la densité du gaz de chlore de celle de l'acide hydrochlorique ou acide muriatique, qui est selon Biot et Gay-Lussac 1,278 en prenant pour unité la densité de l'air, et de la composition bien connue de cet acide en chlore et hydrogène. Alors la densité du gaz de chlore, comme je l'avais déjà remarqué dans mes mémoires, aurait été, d'après la densité de l'hydrogène alors admise, 2,483 en prenant pour unité la densité de l'air, et 33,61 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, et cela aurait donné 2,2499 en prenant pour unité la densité ou molécule de l'oxygène. Mais la nouvelle évaluation que nous avons adoptée pour la densité du gaz hydrogène, savoir 0,06885 en prenant pour unité celle de l'air change un peu les résultats de ce calcul, et donne 2,487 pour la densité du gaz de chlore dans la même unité; 36,124 pour sa densité ou molécule en prenant pour unité celle

l'hypothèse de la simplicité du chlore dans un mémoire lu à la Société d'Arcueil en février 1809, que MM. Ampère et Dulong l'avaient adopté dès lors, et que M. Gay-Lussac l'avait depuis présentée comme la plus probable dans ses cours; car dans le 2.^e volume de la Société d'Arcueil, qui a été publié en 1809, tout en rapportant leurs expériences sur le chlore, qui leur avaient suggéré cette idée, MM. Gay-Lussac et Thenard s'en tiennent encore à l'ancienne théorie, sans doute par déférence pour l'opinion de M. Berthollet, qui ne renonça définitivement à cette théorie que dans un mémoire en date du 10 avril 1816, inséré dans le 3.^e volume de la Société d'Arcueil.

de l'hydrogène, et 2,2535 pour la même densité ou molécule en prenant pour unité celle de l'oxygène. D'après les calculs de M. Berzelius sur la composition du chlorure d'argent au lieu de ce dernier nombre on aurait 2,21825; mais je m'en tiens à la détermination par les densités des gaz. La molécule du chlore sera donc à très-peu-près 2 fois et un quart la molécule de l'oxygène. M. Davy, et autres chimistes qui distinguent le *nombre proportionnel* de la densité des gaz adoptent le double des nombres indiqués pour le nombre proportionnel du chlore, savoir 67 ou 68 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, ancienne évaluation, et environ $4\frac{1}{2}$ en prenant pour unité la molécule de l'oxygène: mais j'ai déjà exposé les raisons qui me semblent devoir déterminer les chimistes à renoncer à ce double emploi de la théorie des proportions déterminées, qui ne fait qu'introduire de la confusion dans les combinaisons binaires. Nous ne nous y arrêterons pas d'avantage.

Mais nos connaissances sur les combinaisons du chlore et de l'oxygène ont été fort augmentée depuis la publication de mes mémoires, et elle nous offrent des considérations importantes relativement à la théorie: et d'abord il paraît reconnu que le gaz découvert par M. Davy, et qu'il avait nommé *euchlorine* n'était pas pur, et qu'en conséquence les expériences par lesquelles il avait cru reconnaître dans ce gaz un volume qui avait un rapport assez compliqué au volume de ses gaz composans, et que j'ai rapportées dans mon 2.^e mémoire ne méritent pas confiance. M. Gay-Lussac avait même supposé d'abord que ce gaz pouvait n'être qu'un mélange de chlore, et d'un autre gaz dont il sera parlé dans un moment, et auquel il avait en conséquence appliqué le nom d'*euchlorine*; cependant d'après des expériences postérieures il pense qu'abstraction faite de tout mélange étranger, le gaz *euchlorine* de Davy est une véritable combinaison particulière, et que la

proportion du chlore et de l'oxygène y est de 2 de chlore, et 1 d'oxygène en volume, comme l'avait déjà admis M. Davy. Gay-Lussac n'établit point par ses expériences le rapport de son volume à celui de ses composans; mais comme M. Davy avait trouvé ce volume d'un quart plus grand que celui du chlore qui y entre, on ne peut guère douter que son véritable volume, délivré de l'erreur provenant de l'impureté du gaz examiné par Davy, ne soit égal à celui du chlore, ou double de celui de l'oxygène, ce qui fait rentrer ce gaz dans notre règle générale du partage de la molécule. On doit aujourd'hui appeler ce gaz, *gaz protoxide de chlore*, et on voit que sa composition est tout-à-fait analogue à celle du *gaz protoxide d'azote*.

Davy et le Comte de Stadion à-peu-près en même tems ont ensuite découvert un autre gaz composé de chlore, et d'oxygène, dans lequel, selon les expériences de Stadion le rapport du chlore à l'oxygène en volume est de 2 à 3 ou 1 à $1\frac{1}{2}$. M. Gay-Lussac croit ce résultat inexact (Annales de chimie et de physique, août 1818), et trouve par ces expériences le rapport de 1 à 2: c'est celui que M. Davy avait aussi adopté d'après les siennes, qui même donnaient immédiatement un peu moins de chlore, savoir 0,7, ou 0,9 sur 2 d'oxygène (Annales de chimie et de physique, janvier 1816); mais d'après ce que je dirai ci-après en parlant d'un autre composé de chlore et d'oxygène, il paraît que le résultat de Stadion est le seul véritable, et en conséquence je considère ce composé comme analogue par sa composition à l'acide pernitreux, au lieu que selon Gay-Lussac, et Davy il serait analogue à l'acide nitreux. Quant au volume du gaz relativement à celui de ses composans les expériences des trois chimistes dont je viens de parler s'accordent à le donner égal à celui de l'oxygène qui y entre, ce qui revient à dire, selon le Comte de Stadion dans le rapport de 3 à 2 à celui du chlore, et selon Gay-Lussac et Davy, double, ou un peu plus

que double de celui du chlore. Il pouvait paraître probable, d'après la règle générale que nous avons vu déjà vérifiée dans un si grand nombre de cas, que c'est le double juste, conformément au résultat de Gay-Lussac, ce qui ferait, selon l'analyse de Stadion que nous avons d'ailleurs adopté $1\frac{1}{3}$ de celui de l'oxygène au lieu de 1 juste que les expériences indiquent. Mais l'analogie n'est pas ici parfaite avec les autres cas: car il s'agit d'une combinaison en apparence fractionnaire qu'on ne peut ramener à la théorie des multiples que par l'union de deux composés préexistans, comme nous l'avons expliqué pour les combinaisons de l'azote, genre de combinaison pour lequel nous n'avons vu encore aucun exemple d'application de notre règle, puisque nous ne connaissons pas encore le volume de l'acide pernitreux, en état de gaz relativement au volume de ses composans, ce qui serait l'analogie du cas dont il s'agit. Pour que l'application complète de cette règle pût avoir lieu ici, il faudrait que le partage de la molécule eût lieu également dans les deux molécules de chlore qui se joignent l'une avec une molécule, l'autre avec deux molécules d'oxygène; mais il se peut que ce partage n'ait lieu que pour l'une de ces molécules, au moins dans ce cas de combinaison secondaire entre les deux degrés d'oxidation, quelle que soit leur constitution à l'état libre, puisque nous savons qu'il y a quelques cas, où le partage n'a pas lieu même pour les combinaisons immédiatement multiples. Dans cette hypothèse les deux molécules de chlore en feraient trois du nouveau composé, ou ce qui revient au même le volume du gaz composé serait à celui du chlore dans le rapport de 3 à 2, c'est-à-dire selon l'analyse du Comte de Stadion égal à celui de l'oxygène, et le résultat des expériences de ce chimiste serait ainsi juste à tous égards, tandis que celui des deux autres chimistes ne le serait que par rapport à l'égalité de volume entre le gaz, et l'oxygène y contenu, et il y aurait eu erreur dans leurs

déterminations de la quantité de chlore. C'est là, je crois, la conclusion à laquelle il faut s'arrêter dans l'état actuel de nos connaissances, pour s'éloigner le moins possible des résultats de l'expérience; et elle est très-intéressante pour la théorie des volumes; car elle nous présente une application de cette théorie d'un genre particulier, et dont nous n'avions pas encore vu d'autre exemple. Ce gaz est celui auquel M. Gay-Lussac avait appliqué, comme nous avons dit, le nom de *gaz euchlorine* donné par Davy au précédent (Annales de chimie et de physique, février 1816); aujourd'hui il l'appelle avec le Comte de Stadion *gaz deutoxide de chlore*. J'ajouterai ici que la composition que nous venons d'attribuer à ce gaz d'après les expériences du Comte de Stadion paraît aussi admise par M. Dulong; car il dit dans son *Mémoire sur les combinaisons du phosphore*, qu'il serait facile de prouver qu'un composé de chlore, et d'oxygène dans ces proportions existe, et il l'appelle *acide chloreux*; mais il ne s'explique pas d'avantage.

M. Gay-Lussac a fait voir d'un autre côté que l'acide des sels qu'on appelait *muriates oxigénés*, ou *suroxigénés*, était un véritable *acide chlorique*, composé de chlore, et d'oxygène dans la proportion en volume de 2 à 5 ou de 1 à 2 $\frac{1}{2}$, et par là parfaitement analogue à l'acide nitrique. Cet acide peut s'obtenir dégagé de ses combinaisons avec les bases par les procédés indiqués par ce chimiste, mais seulement à l'aide de l'eau, avec laquelle il reste en combinaison; le volume qu'il aurait à l'état de gaz est donc inconnu.

Enfin M. le Comte de Stadion a trouvé que par des procédés particuliers on pouvait encore oxigéner ultérieurement cet acide chlorique, et le convertir ainsi en un autre acide, susceptible aussi de combinaison avec les bases, et qu'il a nommé *acide chlorique oxigéné*. Il résulte de l'analyse qu'il en a donnée que pour former cet acide un volume de chlore prend trois volumes et demi d'oxygène. M. Gay-

Lussac avait jetté des doutes sur cette composition, parce qu'elle ne pouvait s'accorder avec celle qu'il a attribué au gaz deutoxide de chlore d'après ses expériences, et que nous avons rapportée ci-dessus d'après les circonstances de sa formation par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse, et pour obtenir cet accord il supposait que l'acide chlorique oxigéné est formé d'un volume de chlore, et trois d'oxigène, ou d'après sa manière d'évaluer la molécule du chlore, d'une proportion de chlore, et six d'oxigène. Mais depuis ayant répété les expériences du Comte de Stadion, il les a trouvées exactes (Annales de chimie et de physique, octobre 1818), et qu'une proportion de chlore prend en effet, comme il s'exprime sept proportions d'oxigène au lieu de six pour former cet acide, ce qui répond à la composition en volume indiquée par le Comte de Stadion. Or si cela est, les expériences de Stadion doivent être exactes aussi par rapport à la composition du gaz deutoxide de chlore, et on doit admettre celle-ci telle qu'il l'a indiquée, et que nous avons adopté ci-dessus d'après lui, au lieu de celle qui résultait des expériences de Gay-Lussac; car cette dernière ne s'accorde plus avec la composition de l'acide chlorique oxigéné, et sa formation, tandis que les deux résultats de Stadion s'accordent entr'eux à cet égard, ainsi que M. Gay-Lussac l'a remarqué lui-même. En effet en admettant que le gaz deutoxide contienne une molécule et demie, et le gaz acide chlorique oxigéné trois molécules et demie d'oxigène pour une de chlore, si l'on conçoit le chlorate sur lequel on verse de l'acide sulfurique divisé en deux parties égales, l'acide de l'une d'elles, qui contient $2\frac{1}{2}$ molécules d'oxigène pour une de chlore se réduira à l'état de deutoxide en perdant une molécule d'oxigène, et cette molécule se portant sur l'acide de l'autre portion le changera en acide chlorique oxigéné, conformément à ce qu'on observe en ce cas. Tout porte donc à croire

que les proportions trouvées par le Comte de Stadion sont les vraies, soit par rapport au gaz deutoxide, soit par rapport à l'acide chlorique oxigéné. Au reste ce dernier ne peut exister hors de son union avec l'eau, et avec les bases, et on ne connaît pas par conséquent la constitution réelle de sa molécule, ou le volume qu'il aurait à l'état de gaz par rapport au volume de ses gaz composans.

D'après cet exposé on voit qu'on connaît actuellement quatre composés de chlore, et d'oxigène, dans lesquels un volume de chlore s'adjoint respectivement $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, et $3\frac{1}{2}$ volumes d'oxigène: il y aurait d'après cela cette différence entre la série présentée à cet égard par le chlore, et celle qui a lieu pour l'azote, que dans celle-ci les oxigénations successives se font par l'addition de demi-molécules sans aucun intervalle, et en passant par conséquent aussi par les multiples immédiats 1, 2, etc. au lieu que pour le chlore elle se fait de deux en deux demi-molécules seulement, et en sorte que les nombres entiers sont exclus. Ces combinaisons par nombres entiers doivent cependant être supposées, et continuées implicitement dans les combinaisons intermédiaires observées, pour les ramener à la théorie des multiples, comme nous l'avons expliqué en parlant des degrés de l'oxigénation de l'azote, en sorte que le degré $1\frac{1}{2}$ résultera de l'union d'une molécule à 1 d'oxigénation avec une molécule à 2, le degré $2\frac{1}{2}$ d'une molécule à 2 avec une à 3, et le degré $3\frac{1}{2}$ d'une molécule à 3 et d'une à 4; mais par quelque circonstance qui nous est inconnue, et qui doit tenir à la nature même du chlore ces degrés d'oxigénation par nombres entiers ne peuvent ici se former qu'autant qu'ils se réunissent en même tems deux à deux, pour former les degrés intermédiaires qu'on observe (16).

On peut voir par ce que dit M. Berzelius dans son mémoire intitulé *Expériences pour déterminer la composition de plusieurs combi-*

naisons inorganiques etc. (Annales de chimie et de physique, mai et suiv. 1819), en raisonnant dans l'hypothèse du chlore simple, qu'il adopte les mêmes résultats que je viens d'indiquer pour les degrés d'oxigénation du chlore, et qu'il donne en particulier au deutocide, qu'il considère, ainsi que Dulong comme un véritable *acide chloreux* la même composition que je lui ai attribuée d'après le Comte de Stadion; seulement il regarde encore comme douteux, quant au degré plus élevé découvert par Stadion, si la quantité d'oxigène y est 6 ou 7, c'est-à-dire en prenant pour unité le volume du chlore 3 ou $3\frac{1}{2}$, et dans le tableau annexé à son *Essai sur la théorie etc.* il ne parle pas même de ce composé, quoique les expériences de Stadion et de Gay-Lussac s'accordent comme on a vu, sur le nombre fractionnaire que j'ai adopté. Berzelius tire de cette série même, toute fractionnaire, des oxidations du chlore dans la supposition de sa simplicité un argument en faveur de son hypothèse sur sa composition, dont il sera encore parlé ci-après, et qui ramènerait la série à des nombres entiers, comme nous verrons; mais ces combinaisons fractionnaires se trouvent aussi dans les degrés d'oxidation d'autres substances, sur la simplicité desquelles M. Berzelius n'élève aucun doute, et se ramènent elles-mêmes, comme on a vu, à la théorie des multiples, et il n'y a rien de particulier ici que la non existence des composés en nombres entiers, pour la réunion desquels on peut les supposer formés, en état d'isolement, du moins dans l'état actuel de nos connaissances.

Les expériences récentes de M. Thenard nous apprennent que l'acide hydrochlorique, en état de solution dans l'eau peut s'oxigéner à un très-haut degré, par les procédés qu'il a indiqué, et si cet oxigène commençait à s'unir à l'hydrogène de l'acide pour le convertir en eau, et se portait ensuite sur le chlore devenu libre, cela nous

présenterait d'autres degrés d'oxidation du chlore supérieurs à ceux que nous avons admis, mais c'est ce qui ne paraît pas puisque l'acide hydrochlorique dans ces expériences acquiert déjà des propriétés particulières par une dose d'oxigène qui serait seulement suffisante à convertir en eau l'oxigène qu'il contient, en sorte que si cette oxigénation se rapportait immédiatement à l'acide, il en résulterait plutôt des composés ternaires de chlore, d'hydrogène, et d'oxigène; mais probablement cet oxigène doit être considéré comme réuni à l'eau, vu surtout la grande quantité qui s'en absorbe relativement au volume du gaz acide hydrochlorique qui y est dissous, et cet acide ne fait que favoriser cette union par sa présence (a).

Nous devrions maintenant passer aux combinaisons du chlore avec l'azote, mais j'ai déjà fait mention dans mon second mémoire du seul composé de ce genre qu'on connaisse, qui est cette huile détonante découverte par M. Dulong, et de la différence des résultats trouvés par des chimistes différens sur la composition de ce corps, un volume de gaz azote prenant pour le former trois volumes de gaz de chlore selon les expériences de MM. Porret, Wilson, et Kirk, et quatre volumes selon celles de M. Davy. Je ne sache que ce doute ait été levé par d'autres expériences, et les analogies que quelques auteurs ont suivies pour se fixer à l'un ou à l'autre de ces résultats ne paraissent présenter rien de certain. Le volume qu'aurait ce composé à l'état gazeux, relativement à ses composans, est aussi inconnu.

Je finirai donc cet article de chlore par quelques considérations sur la manière dont Berzelius, qui tient encore, comme nous avons

(a) Cela ne paraît presque plus douteux, depuis que M. Thenard a découvert que l'eau toute seule est susceptible d'oxigénation comme nous l'avons vu à l'article de l'oxigène et de l'hydrogène, et il est probable que M. Thenard lui-même est actuellement de cet avis.

dit, à la théorie de l'acide muriatique, conçoit la composition du chlore et de ses degrés d'oxidation dans cette théorie. Il suppose que le chlore, ou acide muriatique oxidé est composé d'une molécule d'un radical particulier, qu'il appelle *muriaticum*, inconnu à l'état libre, et de trois molécules d'oxygène avec redoublement de volume relativement au radical. Lorsque l'hydrogène s'unit au chlore pour former l'acide muriatique gazeux, il suppose, ainsi que les autres chimistes qui suivent cette théorie, que cet hydrogène ne fait que former de l'eau avec une des trois molécules d'oxygène, en sorte que l'acide sec qui se trouve dans ce gaz combiné avec l'eau, est formé suivant lui d'une molécule de *muriaticum*, et deux d'oxygène. L'évaluation qu'il donne de la molécule du *muriaticum* est conforme à ces suppositions, car il l'a fait égale à 1,4265 en prenant pour unité celle de l'oxygène; d'où il suit que la molécule de l'acide muriatique oxidé, qu'il appelle *superoxidum muriatosum* serait 4,4265, ou par la division ordinaire en deux, 2,21325, qui est, comme nous avons déjà dit, la densité du gaz chlore d'après ses évaluations. En ajoutant à ce gaz la moitié de son volume d'oxygène, mais qui forme un volume égal à celui du *muriaticum* qui y est supposé contenu on a le gaz *euchlorine* de Davy, composé selon Berzelius d'une molécule de *muriaticum*, et 4 d'oxygène; et qu'il appelle *superoxidum muriaticum*. En ajoutant encore un volume d'oxygène égal à celui du chlore primitivement employé, ou deux volumes relativement au volume supposé de *muriaticum*, on obtient notre gaz deutoxide de chlore, qu'il croit composé d'une molécule de *muriaticum* et 6 d'oxygène, et qu'il appelle *acidum oximuriatosum*. Enfin une autre addition semblable d'oxygène change celui-ci dans notre acide chlorique, formé selon Berzelius d'une molécule de *muriaticum* et 8 d'oxygène, et qu'il appelle *acidum oximuriaticum*. Ainsi par l'oxygène primitivement supposé dans le chlore,

et dans l'acide muriatique sec, les différens degrés d'oxidation fractionnaire du chlore sont ramenés à des doses multiples et en nombres entiers, abstraction faite de l'*acide chlorique oxigéné* du Comte de Stadion que Berzelius ne fait pas entrer dans la série à cause du doute qui lui reste encore sur sa composition. Nous avons déjà dit que M. Berzelius tire de cette simplicité un argument en faveur de son hypothèse, et nous avons vu combien cet argument doit paraître faible; mais les principales raisons sur lesquelles Berzelius s'appuie pour soutenir ce système sont toujours tirées de la composition des sels, et en particulier de la proportion d'eau de cristallisation dans les muriates. Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans des discussions particulières à cet égard; mais en général ces preuves indirectes souvent fondées sur des expériences plus ou moins inexactes, et quelque fois sur des lois hypothétiques qu'on étend au-delà de leurs justes bornes, comme on l'a vu pour les nitrates, ne me paraissent pas pouvoir suffire pour établir une composition qu'aucune expérience directe n'indique, et il est probable que d'après des expériences plus exactes, et de nouvelles réflexions Berzelius lui-même finira par embrasser l'opinion devenue maintenant presque générale de la simplicité du chlore.

4. *Du carbone et de ses combinaisons avec les substances précédentes.* Nous avons parcouru celles des substances simples qui se présentent sous forme gazeuse, et où par conséquent la théorie des rapports simples en volume s'applique immédiatement et directement à la théorie des proportions déterminées. Nous passons maintenant aux autres substances dont la densité à l'état de gaz n'est pas connue directement, et qui par conséquent ne peuvent être rapportées à la théorie des volumes que par des conjectures plus ou moins probables, et nous commençons par le carbone qui est une des plus connues de ce genre.

C'est principalement par la considération des combinaisons de carbone avec l'oxygène que j'ai cherché à déterminer la masse de sa molécule, ou la densité présumée de son gaz. Nous en connaissons deux, le gaz acide carbonique, et le gaz oxide de carbone. Dans le premier il est reconnu que le gaz oxygène y entre par un volume égal à celui du gaz composé; si donc on admet qu'il y a division de la molécule composée, ou redoublement de volume comme cela arrive dans la plupart des combinaisons binaires, ainsi que nous en avons déjà vu de nombreux exemples, il faut que le carbone y entre par la moitié de ce volume, d'où l'on déduit d'après la densité du gaz acide carbonique selon les expériences de MM. Biot et Arago, que la densité du gaz de carbone serait 0,832 en prenant pour unité celle de l'air et 11,36 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, telle qu'elle résultait des expériences de Biot et Arago, ou autrement que la molécule du carbone serait à celle de l'hydrogène comme 11,36 à 1.

Tel est le raisonnement que j'avais fait dans mes mémoires précédens, et je n'y vois rien à y changer maintenant, que le résultat numérique de la densité du gaz de carbone relativement à l'hydrogène, d'après la nouvelle évaluation de la densité de ce dernier que j'ai adopté ci-dessus: il en résulte 12,0823 pour la densité du gaz de carbone, ou sa molécule, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, au lieu de 11,36.

Quant à la densité du gaz de carbone, ou sa molécule, en prenant pour unité celle de l'oxygène, je trouve d'après la même hypothèse 0,75392. Ainsi la molécule du carbone serait environ 12 fois aussi grande que celle de l'hydrogène, et les trois quarts de celle de l'oxygène.

D'après cette hypothèse sur la constitution de l'acide carbonique le gaz oxide de carbone, selon sa composition connue, doit être formé de volumes égaux de gaz de carbone, et de gaz oxygène, et en sorte

que son volume soit égal à la somme des volumes de ses composans, ce qui offre encore la division ordinaire de la molécule composée, ou le redoublement de volume; ainsi notre hypothèse a en sa faveur cette analogie dans l'un et dans l'autre des deux composés de carbone, et d'oxygène.

J'ai vu, après la publication de mes mémoires, mon hypothèse pour la détermination de la molécule du carbone admise par M. Berzelius, qui en conséquence dans son dernier ouvrage assigne à cette molécule en prenant pour unité celle de l'oxygène le nombre 0,7533 fort-peu différent de celui que je viens d'indiquer. D'autres chimistes, et en particulier M. Gay-Lussac, supposent l'acide carbonique formé d'une molécule de carbone, et une d'oxygène, ce qui transporté à la théorie des volumes reviendrait à dire qu'un volume de gaz de carbone y est joint à un volume égal au sien d'oxygène; dans cette supposition la densité du gaz de carbone, ou sa molécule devient la moitié seulement de celle que nous venons d'indiquer, savoir 0,377 en prenant pour unité celle de l'oxygène. Mais de cette hypothèse il s'en suivrait que dans la formation de l'acide carbonique il n'y aurait pas division de molécule, ou redoublement de volume, ce qui est contraire à ce qui arrive le plus communément et même presque toujours; cette analogie de la division aurait seulement lieu en ce cas dans le gaz oxide de carbone qui dans cette hypothèse serait composé d'un volume égal au sien de gaz de carbone, et d'un demi-volume d'oxygène. C'est là déjà, du moins dans le système que nous avons embrassé de déterminer les molécules par les volumes des gaz une preuve assez forte en faveur de notre hypothèse, préférablement à celle de M. Gay-Lussac, quoique elle ne soit pas décisive, puisque nous avons quelques exemples de combinaisons binaires sans redoublement de volume.

J'ajouterai encore que dans notre hypothèse l'acide carbonique serait analogue à l'acide nitreux, et le gaz oxide de carbone au gaz nitreux, ou deutoxide d'azote; dans celle de Gay-Lussac appliquée aux volumes gazeux, l'acide carbonique serait analogue au gaz nitreux, ou deutoxide d'azote, et le gaz oxide de carbone au gaz protoxide d'azote. Or il me semble que les premières de ces analogies sont plus naturelles que les secondes, d'après les circonstances dans lesquelles ces gaz se forment, car l'acide carbonique, et l'acide nitreux présentent l'un et l'autre le *maximum* d'oxigénation dont le carbone, et l'azote soient susceptibles sans l'intervention de l'eau, ou d'une base quant à l'azote.

Nous connaissons aussi deux composés de carbone, et d'hydrogène, le gaz oléfiant ou gaz hydrogène percarbure, et le gaz hydrogène carbure ordinaire (*a*). Le premier selon notre hypothèse sur le gaz de carbone doit contenir un volume de gaz de carbone uni à deux volumes de gaz hydrogène, sans redoublement, l'autre un volume de gaz de carbone et quatre d'hydrogène, avec redoublement de volume relativement au gaz de carbone. Le premier de ces composés nous fournit donc dans cette hypothèse le premier exemple bien avéré d'exception à la règle générale du redoublement de volume, ou partage de la molécule en deux dans les combinaisons binaires et on

(*a*) Je vois dans la notice des séances de la Société de Londres du mois de novembre 1819 (*Bibl. universelle*, avril 1820) que M. Brande dans un mémoire lu à cette Société, sur la composition des composés gazeux inflammables etc. a essayé de montrer qu'on ne peut prouver l'existence d'aucun autre composé de carbone et d'hydrogène, que celui qu'on appelle gaz oléfiant, et que le gaz qu'on nomme d'ordinaire hydrogène carbure n'est qu'un mélange de gaz hydrogène et oléfiant. N'ayant pu encore me procurer la lecture de ce mémoire, je ne sais quels peuvent être les argumens sur lesquels l'auteur appuie cette assertion. En attendant j'ai dû suivre ici l'opinion généralement reçue par les chimistes sur l'existence, et la composition du gaz hydrogène carbure.

ne pourrait ramener ce composé à cette règle qu'en supposant la densité du gaz de carbone double de celle que nous avons adopté, l'acide carbonique formé d'un volume de gaz de carbone, et quatre d'oxygène, l'oxide de carbone d'un de gaz carbone, et deux d'oxygène, le gaz oléfiant d'un de carbone et quatre d'hydrogène, et le gaz hydrogène-carburé d'un de carbone, et 8 d'hydrogène; et en outre que dans la formation de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, et du gaz hydrogène carburé ordinaire, il y a quadruplication de volume ou partage de la molécule en quatre, toutes suppositions moins probables que celles auxquelles nous avons été conduit. D'un autre côté si l'on admettait l'hypothèse de M. Gay-Lussac le gaz oléfiant contiendrait un volume de gaz de carbone, et un de gaz hydrogène, mais il aurait un volume qui ne serait que la moitié de celui de chacun de ses deux composans, ce qui s'éloigne encore plus que le simple défaut de redoublement, de la règle qui nous est présentée par les substances que nous connaissons à l'état gazeux. Le gaz hydrogène carburé serait formé selon la même hypothèse d'un volume de gaz de carbone, et deux d'hydrogène, mais sans redoublement, en sorte que ce composé même ne rentrerait pas par là dans la règle générale. Ainsi tout concourt à prouver que notre hypothèse est au moins la plus probable, et celle qu'on doit admettre dans l'état actuel de nos connaissances.

M. Gay-Lussac nous a fait connaître, depuis la publication de mes mémoires, un composé gazeux de carbone, et d'azote, qu'il a nommé *gaz cyanogène* parce qu'il entre dans la composition de l'acide du bleu de Prusse. D'après notre hypothèse sur la densité du gaz de carbone il est composé de volumes égaux de gaz de carbone, et de gaz azote, sans redoublement, ce qui présente un second exemple d'exception à la règle générale. Selon l'hypothèse de Gay-Lussac

même il serait formé de deux volumes de gaz de carbone, et un d'azote, toujours sans redoublement, c'est-à-dire ayant lui-même un volume égal à celui du gaz azote, et c'est ainsi que M. Gay-Lussac le représente en effet. On voit que l'analogie du redoublement n'est pas plus favorable ici à l'une qu'à l'autre hypothèse, et les raisons que nous avons alléguées ci-dessus en faveur de celle que nous avons adoptée, restent dans leur force.

On ne connaît encore, que je sache, aucune combinaison binaire de carbone et de chlore; mais le carbone forme avec le chlore et l'oxygène, avec le chlore et l'azote, et avec l'hydrogène et l'azote des combinaisons ternaires qui sont le *gaz phosgène* de M. John Davy, et les *gaz acides chlorocyanique*, et *hydrocyanique* de M. Gay-Lussac, dont je crois devoir m'occuper ici par rapport à la théorie des volumes, ainsi que je l'ai annoncé dans la première partie. Car d'un côté ces composés sont intéressans sous ce rapport, étant peut-être les seuls composés ternaires non organiques qu'on ait observé jusqu'ici à l'état gazeux, et je ne crois pas convenable d'un autre côté de renvoyer ces composés au mémoire particulier dans lequel je m'occuperai des composés ternaires, et quaternaires d'origine organique.

Le gaz phosgène, ainsi que je l'ai déjà remarqué dans la première partie ne paraît guère pouvoir être considéré autrement que comme résultant de l'union d'un composé binaire, le gaz oxide de carbone avec le chlore, substance simple. Les volumes du gaz chlore, et du gaz de carbone qui le forment sont égaux, et le volume du gaz composé est égal à celui de chacun d'eux; ainsi cette combinaison secondaire se fait sans redoublement par rapport à ces deux composans immédiate: mais comme le redoublement avait déjà eu lieu dans la formation du gaz oxide de carbone, ce redoublement, lors qu'on considère la combinaison par rapport à ses trois élémens primitifs, a

encore lieu relativement à l'un ou à l'autre des deux gaz qui entrent en moindre proportion, savoir le carbone, et l'oxygène.

La vapeur d'acide hydrocyanique contient (selon notre hypothèse sur le gaz de carbone) un volume d'azote, un de carbone, et un d'hydrogène, et son volume est égal au double de chacun d'eux, en sorte que quelque ce soit de ces trois élémens qu'on veuille considérer comme base de la combinaison, la loi générale du redoublement de volume que nous avons observée dans les combinaisons binaires se réalise aussi dans ce composé ternaire. Si l'on veut, ainsi que M. Gay-Lussac l'a fait aussi, considérer spécialement cet acide comme formé de gaz cyanogène, et d'hydrogène, on observera que le volume d'azote, et le volume de carbone condensés en un seul formeraient un volume de gaz cyanogène, le redoublement n'ayant pas lieu, comme on a vu dans ce composé; ce gaz venant à se joindre avec un volume égal au sien de gaz hydrogène formera un volume de vapeur d'acide hydrocyanique double de chacun de ces deux gaz, c'est-à-dire avec redoublement; ainsi le redoublement n'ayant pas eu lieu dans le composé binaire a lieu ensuite dans la combinaison du second ordre: c'est l'inverse de ce qui avait lieu pour le gaz phosgène. L'acide chlorocyanique offre une constitution tout-à-fait analogue à celle de l'acide hydrocyanique, et tout ce que nous venons de dire de ce dernier y est également applicable, en substituant seulement le chlore à l'hydrogène (17).

Ces faits sont trop peu nombreux pour établir une loi générale. On voit cependant que jusqu'ici la loi du redoublement de volume par rapport à celui de l'élément qu'on prend pour base de la combinaison, loi que nous avons admise pour les composés binaires, s'étend aussi à ces composés ternaires, en sorte cependant qu'un seul redoublement a lieu, et que par conséquent si le redoublement a eu lieu dans le premier

composé binaire qu'on peut supposer y entrer, il n'a plus lieu dans l'union de ce composé binaire avec le 3.^e élément, et au contraire.

5. *Du soufre, et de ses combinaisons avec les substances précédentes.* J'ai exposé dans mes mémoires les raisons d'analogie qui nous conduisent à penser que l'acide sulfureux qui contient un volume égal au sien de gaz oxigène contient la moitié de ce volume de gaz de soufre, c'est-à-dire qu'il est composé d'un volume de gaz de soufre et deux d'oxigène, ce qui le rend analogue par sa composition à l'acide carbonique. Alors l'acide sulfurique doit être composé d'un volume de gaz de soufre, et trois volumes d'oxigène. Ce système a aussi été adopté par MM. Berzelius, Davy, et autres chimistes pour la composition des acides sulfureux et sulfurique en molécules. Néanmoins nos argumens d'analogie à cet égard sont un peu affaiblis par les composés d'azote et d'oxigène, qui comme nous avons déjà dit nous montrent qu'un radical qui prend pour former deux composés différens deux doses d'oxigène qui sont entr'elles comme 2 à 3, peut aussi bien être supposé en prendre 2 et 3 molécules pour une des siennes, ou bien 1 et $1\frac{1}{2}$, en sorte que l'acide sulfureux au lieu d'être analogue au gaz nitreux ou deutoxide d'azote pourrait l'être à l'acide nitreux, auquel cas l'acide sulfurique deviendrait analogue à l'acide pernitreux. C'est cette dernière analogie qu'a suivi M. Gay-Lussac dans plusieurs de ses mémoires, en considérant l'acide sulfureux comme formé d'une molécule de soufre, et une d'oxigène, et l'acide sulfurique comme formé d'une molécule de soufre et une et demie d'oxigène, ce qui l'a conduit à attribuer au soufre pour masse de sa molécule un nombre qui est seulement la moitié de celui que nous lui attribuons. Selon nous, d'après l'analyse de ces deux acides la molécule du soufre serait environ double de celle de l'oxigène, selon Gay-Lussac elle lui serait à-peu-près égale. Cependant l'analogie que

nous avons suivi est d'abord la plus simple, et la plus naturelle, lorsqu'on n'a point de preuves contraires. En outre l'acide sulfureux par ses propriétés se montre plutôt analogue à l'acide nitreux, qu'au gaz nitreux qui est dépourvu d'acidité; par la même raison il paraît aussi devoir être analogue à l'acide carbonique, ainsi que M. Gay-Lussac l'adopte lui-même; et alors les raisons que nous avons alléguées pour notre composition de l'acide carbonique entraînent aussi celle de l'acide sulfureux, et quelques unes s'y appliquent aussi immédiatement. Enfin l'évaluation même de la molécule du soufre à très-peu-près égale à celle de l'oxygène paraît peu probable, et notre hypothèse qui la donne double paraît assez justifiée par les propriétés physiques du soufre, qui semblent indiquer une molécule plus considérable que celle de l'oxygène. Il est vrai que dans cette hypothèse l'acide sulfurique n'aurait point d'analogue parmi les acides les plus connus; mais d'après ce qu'on a vu les découvertes les plus récentes tendent à ôter cette difficulté, en nous montrant dans l'acide nitrique oxygéné, etc. des acides qui présentent la même composition. D'un autre côté on a découvert aussi depuis l'époque de mon dernier mémoire deux autres acides du soufre, qui rendent la série de ses degrés d'oxygénation plus complète. Et d'abord d'après les travaux de M. Gay-Lussac et autres chimistes, on doit maintenant admettre un acide moins oxygéné que l'acide sulfureux, et qui serait formé, d'après notre système, d'un volume de gaz de soufre et un de gaz oxygène; c'est l'acide des sels que l'on avait nommé *sulfites sulfurés*. Gay-Lussac lui avait d'abord donné le nom d'*acide persulfureux*; il l'appelle à-présent, ainsi que M. Thomson, *acide hypo-sulfuré*. En outre MM. Gay-Lussac, et Welter ont découvert un acide intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, et qui selon nous doit contenir $2\frac{1}{2}$ molécules d'oxygène pour une de soufre, et être par là analogue

à l'acide nitrique. Cet acide, que M. Gay-Lussac nomme *acide hyposulfurique* doit être formé, selon les principes que nous avons adopté pour ramener ces composés fractionnaires à la théorie des multiples, d'une molécule de soufre à l'état d'acide sulfureux, avec une à l'état d'acide sulfurique. Dans la supposition de Gay-Lussac sur la composition des acides sulfureux, et sulfurique, cet acide devrait être formé d'une molécule et un quart d'oxygène sur une de soufre, ce qui n'a aucune analogie en sa faveur. Au reste M. Gay-Lussac paraît avoir adopté lui-même notre manière de voir dans ses derniers mémoires.

D'après cela la progression des composés de soufre et d'oxygène donnerait pour un volume de gaz de soufre, successivement 1, 2, 2 $\frac{1}{2}$, et 3 volumes de gaz oxygène, et il ne manquerait pour compléter cette série de manière à la rendre entièrement analogue à celle que nous présentent les degrés d'oxygénation de l'azote, en y comprenant l'acide nitrique oxygéné de Thenard, que les composés analogues au gaz protoxide d'azote, et à l'acide pernitreux. Les expériences de Thenard nous présentent au reste encore d'autres degrés d'oxygénation du soufre, supérieurs à l'acide sulfurique, en état d'union avec l'eau, de même que pour les autres acides ; mais je m'abstiendrai de m'en occuper particulièrement, par les raisons que j'ai déjà alléguées dans les articles précédens, en rappelant cette découverte de Thenard.

Quant à la détermination précise de la molécule du soufre, ou densité de son gaz, je m'étais fixé dans mon dernier mémoire à 30,542 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, telle que je la supposais alors, d'après la densité du gaz hydrogène sulfuré déterminée par M. Gay-Lussac, ce qui aurait donné 2,026 en prenant pour unité la molécule du gaz oxygène, d'après la même évaluation de celle de l'hydrogène. Mais si on calcule d'après la nouvelle évaluation que j'ai adopté par rapport à ce dernier gaz, savoir 0,06885 en prenant

pour unité la densité de l'air atmosphérique, on trouve, en suivant toujours la même hypothèse sur la composition du gaz hydrogène sulfuré, que je suivais alors, et que je rappellerai dans un moment, que la densité 1,1912 que Gay-Lussac a trouvé à ce gaz, en prenant pour unité celle de l'air donne 2,2447 pour celle du gaz de soufre dans la même unité, et par là 32,603 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, et 2,0144 en prenant pour unité celle du gaz oxygène. La densité du gaz acide sulfureux, telle qu'elle avait été déterminée par M. Davy aurait donné 2,033 pour le gaz de soufre, en prenant pour unité le gaz oxygène, résultat tant soit peu plus fort. M. Berzelius ayant cherché de nouveau à déterminer depuis la pesée spécifique du gaz acide sulfureux, la trouva par plusieurs expériences 2,247 en prenant pour unité celle de l'air atmosphérique, sans qu'il y eût de variation que dans le quatrième chiffre, ce qui donnerait pour le gaz de soufre, en prenant pour unité l'oxygène 2,067, valeur encore un peu plus grande; mais il croit lui-même ce résultat fautif d'après les analyses des différens composés où entre le soufre, et la valeur qu'il trouve par une moyenne entre différens résultats de calcul de ce dernier genre serait 2,008 (*Nouvelles recherches sur les proportions chimiques, dans les Annales de chimie et de phys.*, juin 1817). Dans l'appendice à son *Essai d'un système chimique de minéralogie* (Journal de physique, février 1818, et suiv.), je trouve qu'il adopte en nombre rond 2,01, et dans son dernier ouvrage il se fixe à 2,0116, ou plus exactement 2,01165 d'après l'analyse des oxides d'argent comparée avec celle des sulfures du même métal, et d'après celle du sulfate de plomb. La molécule du soufre serait donc d'après cela encore un peu plus petite, et par là un peu plus rapprochée du double juste de la molécule de l'oxygène, que ne le donne la détermination de la densité du gaz hydrogène sulfuré par M. Gay-Lussac;

mais la différence est fort-peu considérable, et on peut s'en tenir à cette dernière évaluation fondée sur un procédé plus direct (a).

Nous ne connaissons jusqu'ici qu'une seule combinaison de soufre avec l'hydrogène, savoir le *gaz hydrogène sulfuré* dont je viens de parler, ou *gaz acide hydro-sulfurique*; il doit être composé, selon nos hypothèses précédentes d'un volume de gaz de soufre avec deux volumes de gaz hydrogène, avec redoublement de volume par rapport au gaz de soufre, selon la règle ordinaire. Il est ainsi analogue au gaz oléfiant, si ce n'est que celui-ci n'offre point le redoublement (b).

On ne connaît encore, que je sache, aucune combinaison à doses fixes de soufre et d'azote, et je n'ai rien à ajouter à ce que j'ai dit dans mon dernier mémoire sur la combinaison du soufre avec le

(a) M. Thomson par ses expériences sur la densité du gaz acide sulfureux, dans lesquelles il a fait usage d'une considération qui simplifie beaucoup en général ces sortes de déterminations a trouvé cette densité 2,2222 en prenant pour unité celle de l'air, c'est-à-dire précisément double de celle du gaz oxygène d'après son évaluation de cette dernière (Journal de physique, avril 1820, extrait des *Annals of philosophy*) et d'après cela il est facile de voir que la densité du gaz de soufre selon nos suppositions devrait aussi être précisément double de celle du gaz oxygène, ou la molécule du soufre = 2, en prenant pour unité celle de l'oxygène. Mais si en admettant le résultat de Thomson pour le gaz acide sulfureux, on s'en tient à la détermination de Biot, et Arago pour le gaz oxygène, je trouve que la densité du gaz de soufre deviendrait 2,2372 en prenant pour unité celle de l'air, et 2,0272 en prenant pour unité celle du gaz oxygène, ce qui s'écarte un peu plus que le résultat tiré de la densité du gaz hydrogène sulfuré, de la détermination de Berzelius par les composés où entre le soufre.

(b) MM. Herschell et Gay-Lussac ont fait remarquer dernièrement (*Annal. de chimie et de physique*, août 1820) que les *hydro-sulfures sulfurés* renferment un acide hydro-sulfurique particulier analogue à l'acide des sulfates sulfurés, c'est-à-dire à l'*acide hypo-sulfureux*, et cet acide est ce que M. Berthollet avait appelé *soufre hydrogéné*. Sa composition est à celle de l'acide hydro-sulfurique, ou gaz hydrogène sulfuré comme celle de l'acide hypo-sulfureux est à celle de l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il contient des volumes égaux de gaz de soufre, et de gaz hydrogène; mais ce nouveau composé d'hydrogène et de soufre ne paraît pas avoir été observé jusqu'ici hors de ses combinaisons avec les bases.

carbone; je rappellerai seulement que ce composé, d'après la densité de sa vapeur vérifie encore la règle ordinaire du redoublement de volume relativement au composant qui y entre en moindre proportion (18).

Quant à la combinaison du soufre avec le chlore je n'avais fait mention dans mon dernier mémoire que de la *liqueur sulfurée de Thomson*, et d'après les expériences de M. Davy, et d'Amédée Berthollet j'y avais admis une molécule de soufre et 2 de chlore. Mais d'après un mémoire que M. Thomson a publié dernièrement (*Annals of philosophy*), et qui se trouve dans les *Annales de chimie et de physique*, juillet 1820, il paraît que ce chimiste suppose que M. Davy en croyant composer la liqueur sulfureuse de Thomson, a formé un autre composé différent, et dans lequel la quantité de chlore relativement au soufre est double de celle qui entre dans cette liqueur de Thomson; car il dit qu'on n'était pas encore d'accord sur la composition de celle-ci, et en en faisant lui-même l'analyse il y trouve deux atomes de soufre, et un de chlore, ce qui d'après son évaluation de l'atome de chlore, double de la notre, ainsi qu'il est aisé de voir par la composition en poids qu'il en donne, répond selon notre évaluation à une molécule de chacun des deux composans; il ajoute qu'outre cette combinaison de soufre et de chlore, il en existe une autre dans laquelle les deux élémens sont combinés atome à atome selon son évaluation, c'est-à-dire qui est formée selon la notre de 1 de soufre, et 2 de chlore; il dit qu'elle a été obtenue par M. Davy en mettant du soufre bien sec dans le chlore gazeux, ce qui est précisément le procédé qu'indique M. Davy pour la formation de ce qu'il appelle *liqueur de Thomson*. Si cela est il y aurait donc maintenant deux combinaisons connues de soufre avec le chlore, dans la première desquelles une molécule de soufre en prend une de chlore, et dans l'autre deux molé-

cules. À la vérité M. Gay-Lussac dans le cahier cité des *Annales* remarque une cause d'inexactitude dans l'analyse que M. Thomson donne de sa liqueur, mais l'erreur qui en pourrait résulter tenderait à faire évaluer trop bas la quantité de soufre, ou ce qui revient au même à porter trop haut la quantité de chlore, en sorte qu'en la corrigeant on s'écarterait d'avantage de la composition du composé de Davy, au lieu de s'en rapprocher, et il est probable que cette erreur, peut-être compensée par d'autres, n'a pu altérer le rapport en atomes que Thomson en a tiré.

6. *Du phosphore et de ses combinaisons avec les substances précédentes.* On a beaucoup travaillé depuis l'époque de mon dernier mémoire sur le phosphore, et sur ses combinaisons relativement à la théorie des proportions déterminées, et surtout sur celles qu'il forme avec l'oxygène, et cependant on n'est pas encore d'accord, sur les points les plus essentiels. Les derniers résultats, qu'on peut seuls citer à-présent sur ce sujet, les recherches antérieures étant généralement reconnues pour fautives, conduisent à deux systèmes différens sur la série de ces composés, et par là sur l'évaluation de la molécule du phosphore, l'un fondé sur les expériences de MM. Dulong et Berzelius, l'autre sur les dernières expériences de Davy, et sur celles de M. Thomson. Je vais exposer ces deux systèmes, avec quelques nouveaux rapprochemens sur les résultats qui y conduisent, et nous tâcherons ensuite de nous décider pour celui des deux qui nous offrira plus de probabilité.

Selon les expériences de M. Dulong l'oxygène de l'acide phosphoreux est à celui de l'acide phosphorique comme 3 à 5, et d'après cela il considère le premier comme composé de 2 atomes de phosphore, et 3 d'oxygène, et le second de 2 atomes de phosphore, et 5 d'oxygène. Cela rend la composition de ces deux acides, en considérant les atomes comme des volumes gazeux, analogue à celle de l'acide pernitreux, et

de l'acide nitrique. Les expériences de M. Berzelius s'accordent entièrement à cet égard avec celles de M. Dulong. Ce dernier considère de plus l'acide formé par la combinaison lente de phosphore comme étant probablement une combinaison de ces deux acides qu'il propose d'appeler *acide phosphatique*, au lieu d'un simple mélange des mêmes acides que M. Davy y avait vu antérieurement; l'oxygène dans cet acide serait selon M. Dulong à l'oxygène dans l'acide phosphorique comme 9 à 10. Mais il serait difficile de ramener cette proportion à la théorie des multiples, et on doit regarder l'opinion particulière de M. Dulong à cet égard comme une simple conjecture, étrangère pour ainsi dire au système que nous exposons ici. Enfin M. Dulong admet encore un autre acide qu'il appelle *hypo-phosphoreux*, et dont l'oxygène serait à celui de l'acide phosphoreux comme 1 à 2, et par conséquent à celui de l'acide phosphorique comme 3 à 10; mais il suppose lui-même que c'est une combinaison ternaire où entre aussi l'hydrogène, en sorte qu'il n'y aurait de certain dans ce système que l'acide phosphoreux, et l'acide phosphorique. Quant aux proportions en poids, et à la masse de la molécule du phosphore qui en résulte, M. Dulong trouve que dans l'acide phosphorique 100 de phosphore prennent 124,8 d'oxygène, ce qui donne d'après la supposition indiquée sur la composition de cet acide 2,003 pour la molécule du phosphore en prenant celle de l'oxygène pour unité, c'est-à-dire que cette molécule serait à très-peu-près égale à celle du soufre (a). Par les expériences de Berzelius

(a) Cette égalité très-approchée entre les molécules de deux substances différentes pourrait être considérée comme peu probable; mais les deux substances dont il s'agit ici ont assez de ressemblance par les propriétés antérieures, pour que les autres propriétés par lesquelles elles se distinguent puissent être attribuées à d'autres caractères que la masse de la molécule, et en particulier à l'affinité pour l'oxygène qui paraît être beaucoup plus grande dans le phosphore que dans le soufre.

100 de phosphore prennent 128 environ, ou plus exactement, d'après ce qui est indiqué dans le dernier ouvrage de ce chimiste 127,45 d'oxygène pour former l'acide phosphorique, et en supposant que cet acide est formé d'une molécule de phosphore, et 5 d'oxygène, il en déduit 3,923 pour la molécule du phosphore en prenant pour unité celle de l'oxygène. En ramenant cette hypothèse à celle de M. Dulong qui a pour elle l'analogie de plusieurs autres acides, cela donne 1,9615 comme M. Berzelius le remarque lui-même; c'est toujours à très-peu-près le double de l'oxygène, comme par les expériences de M. Dulong. On peut donc réellement considérer, ainsi que je l'ai annoncé, les résultats de MM. Dulong et Berzelius, comme formant un seul système. M. Berzelius rattache d'ailleurs ce système à la composition des phosphates, et des phosphites, et c'est même l'analyse de ces sels qui l'a déterminé à reprendre celle des acides phosphoreux et phosphorique, par laquelle il a été conduit aux résultats indiqués.

Passons au système de MM. Davy et Thomson. M. Davy a trouvé par des expériences qu'il rapporte dans un mémoire, lu à la Société Royale de Londres le 9 avril 1818 que 100 de phosphore prennent pour se convertir en acide phosphorique 134,5 d'oxygène en poids, au lieu de 125 ou 128 qu'ont trouvé MM. Dulong et Berzelius. L'acide phosphoreux ne contient, selon lui, que la moitié de cette même quantité d'oxygène pour la même quantité de phosphore, savoir 67,25, ce qui s'écarte des résultats de Dulong et Berzelius, soit par le rapport différent avec l'oxygène de l'acide phosphorique, qui est de 1 à 2 au lieu d'être de 3 à 5, soit par la quantité absolue d'oxygène, qui selon Dulong et Berzelius serait environ 75 ou 77 pour 100 de phosphore. M. Davy n'admet pas l'acide phosphatique de M. Dulong, mais il admet l'acide hypo-phosphoreux avec quelque modification dans les proportions: il y suppose 33 environ d'oxygène sur 100 de phosphore

au lieu de 37 que Dulong lui en attribuait. Il résulte de ce système, selon Davy, qu'une molécule de phosphore en prend une d'oxygène pour former l'acide hypo-phosphoreux, 2 pour former l'acide phosphoreux, et 4 pour former l'acide phosphorique; et d'après les proportions en poids la molécule du phosphore serait 45 en prenant celle de l'hydrogène (ancienne évaluation) pour unité; par conséquent triple de celle de l'oxygène, au lieu d'être seulement à-peu-près double comme il résultait du système de Dulong et Berzelius.

M. Thomson (Annals of philos., trad. Ann. de chimie et de phys., juillet 1816) parvient à un système semblable en partant de la composition du gaz hydrogène phosphoré. Ce gaz, selon lui, contient un volume égal au sien d'hydrogène; sa pesanteur spécifique, telle qu'il a trouvé par expérience (modifiée cependant un peu par des calculs *stéchiométriques*, ou de proportions déterminées que M. Thomson n'expose pas) est 0,9022 en prenant pour unité celle de l'air. Ainsi en soustrayant la pesanteur spécifique 0,0694 de l'hydrogène (car c'est la valeur qu'il lui suppose) il reste 0,8328 pour le poids du phosphore sur 0,0694 d'hydrogène, ce qui revient à dire que 13 en poids de ce gaz sont composés de 1 d'hydrogène, et 12 de phosphore. Thomson le suppose composé d'un atome d'hydrogène, et d'un atome de phosphore, d'où il suit que son atome est 12 en prenant pour unité celui de l'hydrogène, et il serait par conséquent les trois quarts de celui de l'oxygène, selon la nouvelle évaluation du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène; mais comme Thomson suppose aussi l'eau composée d'un atome d'hydrogène, et 1 d'oxygène, et prend par conséquent l'atome de l'oxygène pour la moitié seulement environ de ce que nous supposons, par rapport à l'hydrogène, il en déduit que l'atome de phosphore est 1,5 de celui de l'oxygène, comme cela suivrait aussi des expériences de Thomson dans notre hypothèse sur la constitution

de l'eau, en supposant dans le gaz hydrogène phosphoré un atome de phosphore et 2 d'hydrogène, ainsi que l'exigerait la loi du redoublement dans les combinaisons gazeuses. Quant à la densité du gaz de phosphore (car M. Thomson est, comme nous avons déjà dit, un des chimistes qui distinguent la densité des gaz de la masse de leur molécule), il la suppose la moitié du poids de son atome relativement à celle du gaz oxygène, ce qui donne 0,75, ou les trois quarts de celle-ci. D'un autre côté par les quantités d'oxygène requises pour convertir le phosphore contenu dans le gaz hydrogène phosphoré en acide phosphoreux, et en acide phosphorique, il conclut que le gaz oxygène du premier est à celui du second comme 1 à 2 conformément au système de Davy; car il observe que le gaz hydrogène phosphoré exige pour sa combustion un volume d'oxygène, et il se produit alors de l'acide phosphoreux, ou un volume et demi, et il se produit de l'acide phosphorique; or un volume d'hydrogène, contenu selon lui, dans ce gaz absorbant $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour former de l'eau, il en reste $\frac{1}{2}$ pour l'acide phosphoreux, et 1 pour l'acide phosphorique. D'après cela il suppose que l'acide phosphoreux est composé d'un atome de phosphore, et un d'oxygène, et l'acide phosphorique de 1 de phosphore et 2 d'oxygène, ou en volume le premier de 1 de phosphore et $\frac{1}{2}$ d'oxygène, et le second de 1 de phosphore et 1 d'oxygène, proportions qui reviennent en poids à celles de M. Davy, d'après les valeurs que Thomson a données à l'atome, et au volume du phosphore. On voit donc que les systèmes de Davy, et de Thomson n'en forment réellement qu'un seul quant à la composition des deux acides en poids, et on n'a plus qu'à choisir dans ce système entre les trois hypothèses suivantes pour l'évaluation de la molécule, ou de la densité du gaz de phosphore, qui sont pour nous la même chose; savoir cette molécule ou densité en prenant pour unité celle de l'oxygène

est ou 0,75 comme Thomson le suppose quant à la densité, ou 1,5 double de la précédente comme Thomson le suppose quant à l'atome, ou enfin 3, double encore de la précédente, ce qui est la supposition de M. Davy; mais si on admettait une fois ce système la seconde de ces suppositions me paraîtrait la plus probable; d'après elle l'acide phosphoreux serait composé d'une molécule de phosphore, et une d'oxygène, l'acide phosphorique d'une de phosphore, et 2 d'oxygène, et le gaz hydrogène phosphoré d'une de phosphore et 2 d'hydrogène. Il y aurait de plus, selon M. Thomson un autre gaz phosphoré où la quantité d'hydrogène est double que dans celui dont on vient de parler, et qui serait par conséquent composé dans cette hypothèse d'une molécule de phosphore et 4 d'hydrogène.

Voilà donc définitivement deux systèmes tout-à-fait différens soit pour la progression de l'oxigénation dans les deux acides, pour lesquels l'oxygène est représenté par 3 et 5 dans l'un, et par 1 et 2 dans l'autre, soit par la masse de la molécule qui est double à-peu-près de celle de l'oxygène dans l'un, et seulement $1\frac{1}{2}$ dans l'autre. Celui de Dulong et Berzelius paraît confirmé pour les analyses des phosphates, et des phosphites, que ce dernier chimiste a données; celui de Davy et Thomson par celle de l'hydrogène phosphoré que Thomson y a ajouté. Mais en attendant de nouvelles expériences qui ôtent toutes les incertitudes, il me semble que le système de Berzelius et de Dulong se présente comme plus probable par les nombreuses analyses auxquelles il se lie; d'ailleurs Berzelius a répondu d'une manière plausible aux reproches d'inexactitude que Davy a fait à ses expériences, et les expériences de M. Dulong paraissent aussi avoir été faites avec le plus grand soin. Au contraire les expériences de Thomson sur le gaz hydrogène sulfuré sont sujettes à quelques difficultés, et d'abord l'assertion que le gaz hydrogène phosphoré contient un volume égal au sien de

gaz hydrogène est contredite par les expériences de MM. Gay-Lussac et Thenard qui y ont trouvé 1 volume $\frac{1}{2}$ d'hydrogène pour un de ce gaz (Recherches physico-chimiques), et par celles plus récentes de M. Houtton la Billardière qui a trouvé que les deux gaz qu'il appelle *protophosphuré*, et *perphosphuré* contiennent chacun cette même proportion d'hydrogène, relativement à leur volume. Je trouve que si on suppose vraie cette proportion pour le gaz phosphoré ordinaire ou perphosphoré, les expériences de Thomson sur la combustion de ce gaz donneraient pour le rapport de l'oxygène entre l'acide phosphoreux, et l'acide phosphorique 1 à 3, ce qui s'éloigne trop des résultats directs pour être admis, et prouverait en conséquence que ces expériences sont aussi inexactes. Quant à la pesanteur spécifique du gaz hydrogène phosphoré, celle trouvée par Thomson ne peut assurément se concilier avec l'évaluation de la densité du gaz de phosphore selon le système de Berzelius et Dulong, en y supposant, comme cela est probable, la moitié de son volume de ce gaz de phosphore, puisque cette pesanteur spécifique 0,9022 est déjà moindre que la moitié de celle qu'aurait dans ce système le gaz de phosphore seul, en prenant pour unité celle de l'air, et qui serait environ 1,09, et qu'il faudrait encore y joindre le poids du gaz hydrogène.

Mais peut-être M. Thomson aura-t-il employé un gaz mêlé de gaz hydrogène protophosphoré, c'est-à-dire de cet autre gaz dont il parle lui-même, et probablement plus léger, et c'est ce que lui aura fait trouver une pesanteur spécifique trop petite. En partant de la densité du gaz de phosphore selon Berzelius, et supposant que dans le gaz hydrogène perphosphoré un volume de gaz de phosphore prend trois volumes de gaz hydrogène, avec redoublement de volume relativement au gaz de phosphore, ou ce qui revient au même qu'un volume de ce gaz contient un demi-volume de gaz de phosphore et un volume et demi

de gaz hydrogène, comme cela est probable d'après ce qui précède, je trouve que sa densité devrait être environ 1,19 en prenant pour unité celle de l'air. La composition de ce gaz serait ainsi analogue à celle de l'ammoniaque. Quant au gaz protophosphoré, si on admet aussi pour le résultat de M. Houtton, qu'il contienne une fois et demie son volume de gaz hydrogène, on pourrait supposer qu'il ne contient qu'un quart de son volume de gaz de phosphore, et je trouve que sa densité serait alors environ 0,55 en prenant pour unité celle de l'air; mais il faudrait supposer alors quadruplication de volume relativement au gaz de phosphore, ce dont les combinaisons binaires multiples ne nous ont pas encore présenté aucun exemple: il faudra donc attendre des expériences directes sur la composition de ce gaz. Mais les réflexions que nous venons de faire suffisent pour montrer la supériorité des argumens, qui peuvent nous porter à admettre le système de Berzelius et Dulong, sur la molécule, et les degrés d'oxigénation du phosphore, plutôt que celui de Davy et de Thomson, dans l'état actuel de nos connaissances.

Dans ce système l'acide phosphoreux, et phosphorique sont analogues pour la composition aux acides pernitreux, et nitrique, et peuvent par conséquent se réduire à la théorie des multiples de la même manière, savoir en les supposant formés de deux combinaisons multiples les plus voisines de celle fractionnaire qui répond à chacun d'eux, et qui sont jusqu'ici inconnues (19).

Le doute qu'il pourrait encore y avoir sur le choix entre les deux systèmes dont nous venons de parler, s'étend nécessairement aussi aux combinaisons du phosphore avec le chlore. Mais les expériences de M. Dulong semblent encore rattacher solidement ces combinaisons à son système, et réfuter avec avantage les résultats que M. Davy avait trouvés antérieurement à cet égard. En effet Dulong a trouvé

par ces expériences que 100 de phosphore absorbent 327,6 en poids de chlore pour former le protochlorure de phosphore, ce qui s'éloigne peu du résultat que M. Davy avait trouvé 333, et que pour former le deutochlorure ils en absorbent 549,1 au lieu que les expériences de Davy donnaient 666. Les deux nombres 327,6, et 549,1 sont presque exactement comme 3 à 5, en sorte que les deux chlorures, quant au rapport entr'eux sont analogues aux acides phosphoreux et phosphorique dans le système de MM. Berzelius et Dulong. En supposant le résultat relatif au deutochlorure le plus exact, ainsi que Dulong le pense lui même, auquel cas il faut porter la dose du protochlorure à 329,5, on trouvera que si l'on suppose que dans le protochlorure un volume de gaz de phosphore en absorbe 3 de chlore, et dans le deutochlorure par conséquent 5, doses respectivement doubles en volume de celles qui ont lieu pour l'oxygène dans les acides phosphoreux, et phosphorique, la densité du gaz de phosphore, d'après celle que nous avons attribuée au chlore se trouvera à très-peu-près égale à celle qui résulte de l'analyse de ces deux acides par M. Dulong. En effet la densité du gaz de chlore étant 2,25 en prenant pour unité celle du gaz oxygène, son triple sera 6,75; on aura donc pour déterminer la densité du gaz de phosphore la proportion

$$329,5 : 100 : 6,75 : x = 2,05$$

environ, au lieu que l'analyse des acides a donné 2,003. C'est toujours à-peu-près une densité double de celle de l'oxygène.

Au reste on voit que si dans ce système les deux chlorures de phosphore sont analogues aux deux acides de la même substance pour le rapport entre les doses d'oxygène, et de chlore, cette analogie ne s'étend pas au nombre absolu de molécules qui s'y joignent à une molécule de phosphore, puisqu'on a vu que le nombre de celles de chlore dans chaque chlorure doit être supposé double de celles d'oxi-

gène dans l'acide correspondant. Cette dose double de chlore que d'oxygène, en volume, dans des combinaisons qui paraissent se répondre par les circonstances où elles se forment, n'est pas particulière aux combinaisons de ces deux corps avec le chlore; elle paraît être générale, et dépendante de la nature de ces corps; on l'observe par exemple aussi dans l'eau, et l'acide hydrochlorique où ces mêmes corps paraissent former des combinaisons correspondantes avec l'hydrogène, quoique celui-ci ne prenne que la moitié de son volume d'oxygène dans la première, et un volume égal au sien, de chlore, dans le second (20).

La même relation se trouve entre les chlorures à base métallique ou anciens *muriates*, et les oxides des mêmes métaux, ainsi qu'il est facile de voir par les analyses de Davy, de Berzelius, etc. Le soufre au contraire paraît en général présenter le même nombre de molécules que l'oxygène dans les combinaisons correspondantes avec les autres corps (21).

Les combinaisons du phosphore avec les autres substances dont nous avons parlé précédemment sont ou inconnues, ou moins importantes pour la théorie, en tant qu'elles ne se présentent pas sous forme gazeuse. C'est pour quoi nous ne nous y arrêterons pas.

7. *Du fluorium, et de ses combinaisons.* Dans mon dernier mémoire je tenais encore sur la composition de l'acide fluorique à l'ancienne hypothèse, qui supposait cet acide un corps oxygéné; mais l'analogie nous porte maintenant à étendre à cet acide, ainsi que l'ont fait la plupart des chimistes, la nouvelle théorie de la composition de l'acide muriatique, savoir à le supposer un corps hydrogéné, et je vais discuter ici ce qui a été fait pour la détermination de sa composition, et de la molécule du *fluorium* sous ce point de vue.

Nous chercherons d'abord à déterminer la molécule, ou la densité du gaz de *fluorium* en partant des expériences de M. John Davy sur

le gaz acide fluorique silicé, lequel selon la nouvelle théorie doit être composé de *fluorium* et de *silicium*. Selon les expériences de ce chimiste ce gaz a pour densité 3,5735 en prenant pour unité celle de l'air, et 100 parties de ce gaz en poids donnent 61,4 de silice lorsqu'on le décompose par une solution d'ammoniaque. Ces données nous fournissent le moyen de déterminer à la fois les proportions d'oxygène et de *silicium* dans la silice, et celles de *fluorium* et de *silicium* dans l'acide fluorique silicé. Nous supposerons pour cela que la silice est composée d'un volume de gaz de *silicium*, et deux volumes de gaz oxygène (d'après les raisons que j'ai alléguées dans mon second mémoire, et celles que j'opposerai encore ci-après à l'hypothèse différente que M. Berzelius a adopté à cet égard), et que le volume du gaz acide fluorique silicé est double de celui du gaz de *silicium* y contenu, selon l'analogie des autres combinaisons binaires. Ainsi un volume de gas acide siliceo-fluorique qui pèse 3,5735 exigera pour la précipitation du *silicium* y contenu, en silice, un volume égal au sien d'oxygène, qui pèse 1,10359, d'où il suit par une proportion que 100 de gaz acide en exigent 30,8825 d'oxygène à joindre au *silicium*: soustrayant ce nombre de 61,4 reste 30,5175 pour la quantité de *silicium* contenu dans 61,4 de silice, et dans 100 d'acide siliceo-fluorique. Ainsi 61,4 de silice seront composés de 30,5175 de *silicium*, et 30,8825 d'oxygène, ce qui donne pour 100 de silice 49,703 de *silicium*, et 50,297 d'oxygène, ou à très-peu-près 49,7 de *silicium*, et 50,3 d'oxygène. C'est précisément le résultat auquel se fixe M. Berzelius sur la composition de la silice d'après les expériences directes, et l'analyse des différens composés où entre la silice, et qui n'ont aucune relation avec l'analyse du gaz acide siliceo-fluorique; accord qui est bien favorable à la justesse de nos suppositions sur la constitution de ce gaz, et de la silice en molécules. D'après cela on trouve que la densité

du gaz de *silicium* serait 1,976 en prenant pour unité celle de l'oxygène. D'un autre côté 100 de gaz acide siliceo-fluorique seront composés de 30,5175 de *silicium* et 69,4825 de *fluorium*. Il ne reste plus pour déterminer la densité du gaz de *fluorium*, ou la masse de sa molécule qu'à choisir entre les hypothèses qu'on peut faire sur le nombre relatif de molécules, ou de volumes gazeux de *fluorium*, et de *silicium* dans le gaz acide siliceo-fluorique. Or l'hypothèse qui me semble la plus probable à cet égard, est que pour former ce gaz acide un volume de gaz de *silicium* prend quatre volumes de gaz *fluorium*, et en l'admettant on trouve par la composition indiquée en poids, que la densité du gaz *fluorium* doit être 1,125 à très-peu-près en prenant pour unité celle du gaz oxygène, ou 18 à très-peu-près juste en prenant pour unité celle du gaz hydrogène, nouvelle évaluation. C'est à-peu-près la moitié de celle du chlore, en sorte que le chlore serait à cet égard au *fluorium*, ce que le soufre est à l'oxygène.

J'ai dit que cette supposition me paraissait la plus probable; en effet d'après cette supposition sur l'acide siliceo-fluorique, on est obligé d'admettre pour la composition de l'acide hydro-fluorique, volumes égaux de gaz de *fluorium*, et de gaz hydrogène; car dans la décomposition de l'eau lors de l'action de l'ammoniaque sur l'acide siliceo-fluorique un volume de *silicium* doit prendre deux volumes d'oxygène, qui en supposent quatre d'hydrogène à joindre aux quatre volumes de gaz *fluorium*. Or l'analogie de l'acide hydro-fluorique avec l'acide hydro-chlorique rend cette composition très-probable (22).

En outre l'évaluation de la molécule du *fluorium*, ou densité de son gaz, qui résulte de cette supposition s'accorde avec les analyses des fluates de *calcium*, de *potassium*, etc. (fluates de chaux, de potasse, etc. dans l'ancienne théorie), que M. Humphry Davy nous a données, en supposant le double de molécules de *fluorium* que de molécules

d'oxygène dans les oxides correspondans, et on verra bientôt que l'analyse des fluates, telle que M. Berzelius l'a donnée, conduit au même résultat, en le traduisant dans la théorie des fluures. Or cela a lieu de même pour le chlore (comme nous l'avons remarqué dans l'article du phosphore), substance avec laquelle le *fluorium* a tant d'analogie. C'est donc un nouvel argument en faveur de notre supposition (23).

M. Humphry Davy par des calculs analogues à ceux que nous venons de faire, mais supposant l'acide fluorique composé d'une proportion de *fluorium*, et deux d'hydrogène, et l'acide siliceo-fluorique d'une proportion de *silicium* et deux de *fluorium* trouve pour la molécule de *fluorium* 33 en nombre rond en prenant pour unité celle de l'hydrogène, ancienne évaluation, ce qui revient à environ 35 d'après la nouvelle évaluation de la densité du gaz hydrogène: en remplaçant son hypothèse par la notre sur la constitution de ces deux gaz, par les raisons alléguées, cette molécule se réduit à la moitié 17,5, nombre très-peu différent de celui que nous venons de trouver. Il faut au reste remarquer que M. Davy suit dans son système à cet égard la même analogie du chlore que nous avons suivi; car il suppose comme nous la molécule du *fluorium* à-peu-près égale à la moitié de celle du chlore, qui selon lui est double de la densité de son gaz.

M. Berzelius suit encore, sur la nature de l'acide fluorique, comme pour l'acide muriatique, l'ancienne hypothèse d'un acide oxygéné; mais voyons ce que donnent ses déterminations, lorsqu'on les ramène à la nouvelle théorie que nous avons embrassé. M. Berzelius a trouvé par l'analyse du fluat de chaux que 100 parties d'acide fluorique saturent une quantité de base qui contient 72,7185 d'oxygène (a), d'où

(a) Je rapporte ici ces nombres tels que les indique M. Berzelius dans son dernier ouvrage. Dans le mémoire qui se trouve dans les *Annales de chimie et de physique* mai 1819 on marque 72,7815 pour l'oxygène des bases saturées par 100

il suit selon lui que cet acide contient sur 100 parties 27,2815 de radical fluorique, et 72,7185 d'oxygène. Il en conclut, en supposant dans cet acide une molécule de radical, et deux d'oxygène, que la molécule du radical fluorique est 0,7503 en prenant pour unité celle de l'oxygène. On voit qu'il suppose d'ailleurs que dans les fluates l'acide contient une quantité d'oxygène égale à celle de la base. Cela posé si nous supposons que la base contienne deux molécules d'oxygène pour une de radical, comme nous le supposons par la chaux, et comme le suppose aussi M. Berzelius, le fluaté de chaux selon Berzelius serait composé d'une molécule de *calcium*, une de radical fluorique, et quatre d'oxygène. Mais selon notre théorie ce que Berzelius considère dans ce composé comme radical fluorique et oxygène n'est que du *fluorium*: la quantité de *fluorium* pour une molécule de *calcium* sera donc représentée, en prenant pour unité la molécule de l'oxygène par $0,75 + 4$ ou $4,75$, et si on suppose que ce nombre exprime la valeur de quatre molécules de *fluorium*, la masse de cette molécule sera $\frac{4,75}{4}$ ou 1,1875 nombre fort-peu différent de celui que nous avons adopté 1,125 (a). Il suit donc de là que dans le fluure de *calcium*, qui répond au fluaté de chaux de Berzelius, il y a, comme

d'acide fluorique, et c'est peut-être par inadvertance qu'a eu lieu la transposition de chiffre par laquelle le nombre marqué dans l'ouvrage cité diffère de celui-là; mais la différence qui en peut résulter dans les calculs dont il s'agit ici est très-petite, comme on peut s'en assurer.

(a) On arriverait au même résultat d'une autre manière en observant que d'après l'analyse du fluaté de chaux de M. Berzelius ramenée à notre théorie, la même quantité de *calcium* qui prend 72,7185 d'oxygène pour former la chaux prend $100 + 72,7185$, ou 172,7185 de *fluorium* pour former le fluure. Si donc le nombre de molécules de *fluorium* et d'oxygène était le même dans ces deux composés, savoir 2 pour une de *calcium*, la molécule du *fluorium* serait $\frac{172,7185}{72,7185}$ ou 2,375; mais si on suppose le double de molécules de *fluorium* que d'oxygène, savoir quatre pour une molécule de *calcium*, ce nombre se réduira à la moitié 1,1875.

nous l'avons déjà annoncé ci-dessus, selon nos hypothèses, quatre molécules de *fluorium* pour une de *calcium*, au lieu que le *calcium* ne prend que deux molécules d'oxygène pour former la chaux. Seulement si l'on voulait accorder aux expériences de M. Berzelius sur le fluure ou fluaté une entière confiance, il faudrait altérer un peu le nombre que nous avons admis, et adopter 1,1875 pour la molécule du *fluorium*, au lieu de 1,125, en rejetant la différence sur l'erreur des expériences de John Davy; mais peut-être préférera-t-on de s'en tenir au contraire au résultat que nous avons déduit de ces derniers, comme y conduisant d'une manière plus directe.

8. *Du Bore, et de ses combinaisons.* J'avais cherché à déterminer dans mon dernier mémoire la molécule, ou la densité du gaz de cet élément en partant de ce que M. Gay-Lussac nous avait appris sur la composition en poids de l'acide borique, et de la pesanteur spécifique du gaz acide fluo-borique selon John Davy, en suivant l'ancienne hypothèse sur la nature de l'acide fluorique. Mais les expériences de M. Gay-Lussac étaient encore très-imparfaites, et il faut rectifier les calculs relatifs à l'acide fluo-borique, maintenant que nous considérons cet acide comme un simple composé binaire de *fluorium*, et de bore. M. Berzelius assigne le nombre 0,69655 à la molécule du bore en prenant pour unité celle de l'oxygène. Cela est fondé sur ce que d'après ses expériences plus récentes, dont on peut voir le détail dans les *Annales de chimie et de physique* mai, et suiv. 1819, la quantité d'oxygène contenue dans une base qui sature 100 d'acide borique est 37,085, d'où il conclut que l'acide borique, qu'il suppose en contenir deux fois autant, est composé de 74,17 d'oxygène, et 25,83 de bore; ce qui donne le résultat indiqué par la molécule du bore en supposant cet acide formé d'une molécule de bore, et 2 d'oxygène, ainsi que le fait M. Berzelius.

Mais je ne trouve pas qu'une telle évaluation de la molécule du bore puisse se concilier avec la pesanteur spécifique 2,3709 (a) que M. John Davy a assigné par ses expériences au gaz acide fluo-borique, en prenant pour unité celle de l'air, et qui revient à 2,148 en prenant pour unité celle du gaz oxigène, et en même tems avec quelque supposition probable sur la composition de ce gaz en molécules. Les hypothèses qui donneraient les résultats les plus approchans serait un volume de gaz de bore, et un de *fluorium*, sans redoublement, ce qui donnerait, d'après notre évaluation de la molécule du *fluorium* 1,821 pour la densité du gaz acide fluo-borique en prenant pour unité celle du gaz oxigène; ou bien un volume de gaz de bore, et trois de *fluorium*, avec redoublement de volume relativement au bore, ce qui donnerait 2,035 pour la densité du gaz acide, dans la même unité. Mais ces compositions supposées à l'acide fluo-borique n'auraient aucune analogie avec la composition supposée à l'acide borique même, d'après ce que nous savons par d'autres combinaisons, sur le rapport que le *fluorium*, et l'oxigène affectent entr'eux dans les composés correspondans. Nous avons vu en effet qu'il est probable que dans ces composés le nombre de molécules de *fluorium* est en général double de celui des molécules de l'oxigène, de même que cela a lieu pour le chlore. En supposant donc les expériences de M. Berzelius sur les borates à-peu-près exactes, il faut faire quelque autre supposition sur le nombre de molécules d'oxigène dans l'acide relativement à celui de l'oxigène des bases, et relativement au radical même de l'acide, d'où résulte une évaluation différente de celle de M. Berzelius pour la molécule du bore, et qui satisfasse à cette condition, et

(a) C'est par une erreur de chiffre que j'avais indiqué au lieu de ce nombre, 2,435 pour la densité du gaz acide fluo-borique selon John Davy, dans mon second mémoire sur les masses des molécules.

en même tems à la densité observée du gaz fluo-borique. Or je trouve qu'on y parvient d'une manière assez approchée en supposant que la quantité d'oxygène de l'acide dans les borates est $\frac{3}{2}$ ou $1\frac{1}{2}$ celui de la base, et qu'en même tems l'acide borique est aussi formé d'une molécule et demie d'oxygène sur une de bore, ce qui aura lieu relativement aux bases qui contiennent deux molécules d'oxygène pour une de radical, lorsqu'il y aura 2 molécules de bore ou radical de l'acide pour une de radical de la base. En effet dans ces suppositions les 37,085 d'oxygène de la base, trouvé par M. Berzelius en supposeraient $\frac{3}{2} \cdot 37,085$, ou 55,6275 dans 100 d'acide borique; c'est-à-dire que celui-ci serait composé de 55,6275 d'oxygène, et 44,3725 de bore, et la molécule de l'oxygène serait à celle du bore comme $\frac{2}{3} \cdot 55,6275$, ou 37,085 à 44,3725 ou comme 1 à 1,1965, c'est-à-dire que ce dernier nombre exprimerait la masse de la molécule, ou la densité du gaz de bore en prenant pour unité celle de l'oxygène. Maintenant l'acide fluo-borique devrait être composé, selon l'analogie indiquée de 3 molécules de *fluorium* pour une de bore, en supposant le redoublement de volume ordinaire dans la formation du gaz, on aurait donc pour la densité du gaz acide fluo-borique, en prenant pour unité celle de l'oxygène $\frac{1,1965 + 3 \cdot 1,125}{2} = 2,286$, nombre assez approchant de la densité 2,148 trouvée par expérience, pour que la différence puisse être attribuée aux erreurs des analyses de M. Berzelius, et de la détermination de M. John Davy. Si conformément au système que nous avons suivi jusqu'ici, on préfère la détermination fondée sur la densité du gaz aux résultats tirés des proportions en poids, et qu'en conséquence on regarde les expériences de John Davy comme exactes, on trouve en suivant les mêmes hypothèses que ci-dessus 0,921 pour la densité du gaz de bore, au lieu de 1,1965, en prenant pour unité

celle du gaz oxigène, et pour que l'analyse des borates s'accorde exactement avec cette évaluation, il faut supposer que la quantité d'oxigène contenue dans une base qui est saturée par 100 d'acide borique est 41,322 au lieu de 37,085 que M. Berzelius a trouvé par ses expériences. D'après cela l'acide borique serait composé en poids de 61,98 d'oxigène, et 38,02 de bore, au lieu de 55,63 du premier, et 44,37 du second que donnaient les expériences de M. Berzelius dans les mêmes hypothèses (24).

La densité ainsi établie du gaz de bore 0,921 en prenant pour unité l'oxigène donne 14,7 en prenant pour unité celle de l'hydrogène nouvelle évaluation. Elle est comme on voit voisine de celle du gaz de carbone, substance avec laquelle le bore paraît en effet avoir de l'analogie, mais un peu plus grande, et par là plus voisine de celle de l'oxigène. L'acide borique, d'après la composition que nous lui avons supposé serait d'ailleurs analogue à l'acide phosphoreux, avec lequel il a cela de commun, de se former pour une combustion lente du radical. On dirait que le bore est au carbone, ce que le phosphore est au soufre.

9. *Du Potassium, et de ses combinaisons.* La détermination de la molécule de cette substance dépend de la supposition qu'on fait sur la composition de la potasse en nombre de molécules. J'ai allégué dans mon dernier mémoire les raisons qui me portaient à croire que la potasse était formée d'une molécule seulement d'oxigène sur une de *potassium*, tandis que la soude, et autres alcalis et terres alcalines contiendraient en général deux molécules d'oxigène pour une de radical. Ces raisons qu'il me sera permis de rappeler se réduisent sur tout aux deux observations suivantes: 1.° Le *potassium* et le *sodium* ont tant de propriétés communes, qu'on est porté à croire qu'ils diffèrent peu entr'eux pour la masse de la molécule. Or si on admettait

la même composition en molécules pour ces deux alcalis, la quantité d'oxygène étant beaucoup plus grande dans la soude que dans la potasse, il s'en suivrait, que la molécule du *sodium* serait beaucoup plus petite que celle du *potassium*, tandis qu'on a plutôt quelques raisons de croire qu'elle est un peu plus grande. 2.^o Le deutocide de *sodium* ne contient qu'une fois et demie l'oxygène de la soude, tandis que le deutocide de *potassium* en contient trois fois autant que la potasse, de sorte qu'en considérant les deux deutocides comme analogues, le *potassium* doit prendre une molécule seulement d'oxygène pour former la potasse, et le *sodium* doit en prendre deux pour former la soude.

M. Humphry Davy a adopté la même distinction, entre la composition de ces deux alcalis comme on peut voir dans ses *Éléments de chimie*, et sans doute par ces mêmes considérations. Mais les autres chimistes n'y ont eu aucun égard; en général ils ont regardé la composition de la potasse, et de la soude comme analogues, et se sont seulement partagés sur le nombre de molécules d'oxygène à leur attribuer en commun, les uns ayant choisi 1 que nous attribuons M. Davy et moi à la potasse, et les autres 2 que nous avons attribués à la soude. Il en est résulté que je me suis trouvé d'accord avec les premiers, à des fractions près pour la molécule que j'ai attribuée au *potassium*, mais non pour le *sodium* et les autres métaux des alcalis, et avec les seconds pour la molécule que j'ai attribué au *sodium*, mais non pour le *potassium*. M. Berzelius est de ces derniers, en sorte que pour comparer son évaluation avec la mienne il faut ne prendre que la moitié de la masse qu'il attribue au *potassium*. Celle à laquelle il s'arrête dans son dernier ouvrage est 9,7983 en prenant pour unité la molécule de l'oxygène; et elle est fondée sur son analyse du muriate de potasse, ou chlorure de *potassium*, d'après laquelle la potasse

contient 16,9516 d'oxygène, et 83,0484 de *potassium*. Reduisant à la moitié on aura donc 4,89915 pour la molécule du *potassium* selon notre hypothèse, dans la même unité: ce qui répond à 78,4 environ en prenant pour unité la molécule du gaz hydrogène, nouvelle évaluation. Ce résultat diffère peu de celui que j'avais adopté d'après les expériences antérieures de M. Berzelius même.

10. *Du Sodium, et de ses combinaisons.* En adoptant l'hypothèse d'une molécule de *sodium*, et deux d'oxygène dans la soude par les raisons que j'ai déjà alléguées. J'avais fixé à 90 la molécule du *sodium* en prenant pour unité celle de l'hydrogène, d'après les analyses de la soude qu'on avait lors de la publication de mes mémoires. M. Berzelius qui suit par rapport à la soude la même hypothèse que nous, la fixe, dans son dernier ouvrage, d'après l'analyse du muriate d'argent à 5,8184, ce qui, d'après notre nouvelle évaluation de la masse de l'hydrogène fait 93 environ en prenant cette dernière masse pour unité. Ceux qui n'admettent qu'une molécule d'oxygène pour une de radical dans tous les alcalis ne prennent qu'à-peu-près la moitié de ces nombres pour la molécule du *sodium*.

11. *Du Calcium, et de ses combinaisons.* D'après les analyses du muriate, et du carbonate de chaux par M. Berzelius, et en supposant la chaux formée comme la soude d'une molécule de *calcium*, et deux d'oxygène, ainsi que Berzelius l'admet aussi, j'avais adopté 77 pour la molécule, ou densité du *calcium* en prenant pour unité celle de l'hydrogène. M. Berzelius dans son dernier ouvrage la fixe à 5,1206, d'après sa dernière analyse du muriate de chaux, en prenant pour unité celle de l'oxygène; cela fait environ 82, en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, telle que nous l'avons adoptée dernièrement. Ceux qui n'admettent qu'une molécule d'oxygène dans tous les alcalis et les terres doivent réduire ces nombres à la moitié, et

obtenir ainsi pour le *calcium* une molécule beaucoup plus petite que celle du *potassium*, ce qui ne paraît guère s'accorder avec les propriétés antérieures de la chaux, et de la potasse.

12. *Du Magnesium ou Magnium, et de ses combinaisons.* J'avais adopté, d'après les analyses de différens sel par M. Berzelius 47 pour la molécule du *magnesium* en prenant pour unité celle de l'hydrogène, et en supposant la magnésie composée comme la soude d'une molécule de radical et 2 d'oxygène. M. Berzelius qui suit la même hypothèse sur la composition de la magnésie, se fixe dans son dernier ouvrage, pour la molécule du *magnesium* à 3,1672 en prenant celle de l'oxygène pour unité, d'après l'analyse de sulfate de magnésie qu'il a donné dans son *Mémoire sur les composés qui dépendent d'affinités très-faibles*; ce qui ferait près de 51 en admettant notre dernière évaluation de la molécule de l'hydrogène, et prenant celle-ci pour unité. Ceux qui n'admettent qu'une molécule d'oxygène pour une de radical dans la magnésie sont conduits à prendre seulement la moitié de ce nombre pour la molécule du *magnesium*, ce qui n'est nullement probable pour une substance dont l'oxide a une si grande cohésion. La molécule 51 paraît même encore trop petite, puisqu'elle n'est que les deux tiers de celles du *calcium*, et du *potassium*, et moins que les deux tiers par rapport à celle du *sodium*, et je trouve maintenant de la probabilité à croire que la magnésie contient le double de molécules d'oxygène que la soude, et la chaux, savoir quatre pour une de radical. Par là la molécule du *magnesium* deviendrait 6,3344 en prenant pour unité la molécule de l'oxygène, et environ 101,3 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, savoir qu'elle serait un peu plus grande que celle du *sodium*, comme la molécule du *calcium* est un peu plus grande que celle du *potassium*. Ainsi la chaux aurait la même relation avec la potasse que la magnésie avec la soude, ce quⁱ

paraît s'accorder assez bien avec les propriétés extérieures de ces substances (a) (25).

13. *Du Barium, et de ses combinaisons.* J'avais adopté 261 en nombre rond pour la densité du gaz de cette substance, en prenant pour unité le gaz hydrogène, ancienne évaluation. M. Berzelius l'évalue dans son ouvrage à 17,1386 en prenant pour unité celle du gaz oxygène, ce qui donne 274 environ en prenant pour unité celle du gaz hydrogène selon la nouvelle évaluation. Ces valeurs ont lieu en supposant, comme je l'avais fait, et comme M. Berzelius le fait aussi, que la baryte contient deux molécules d'oxygène pour une de *barium*. Ceux qui n'y en admettent qu'une doivent réduire la molécule du *barium* à la moitié; mais l'analogie avec la chaux me paraît rendre plus probable notre supposition; et la grosseur que nous attribuons à la molécule du *barium* ne doit pas paraître trop considérable, vu la grande pesanteur spécifique de la baryte.

14. *Du Strontium, et de ses combinaisons.* D'après l'analyse du carbonate de strontiane de Bérard j'avais admis 201 pour la densité du gaz de *strontium* en prenant pour unité celle de l'hydrogène, dans

(a) Cet article était déjà rédigé lorsque j'ai eu connaissance des nouvelles expériences de M. Gay-Lussac sur l'analyse du sulfate de magnésie (Annales de chimie et de physique, mars 1820) à la suite de celles de M. Long-Champ (même journal, novembre 1819) d'après lesquelles on ne peut douter que celle de M. Berzelius ne fût un peu inexacte: d'après la nouvelle analyse qui s'accorde très-bien avec des expériences plus anciennes de M. Henry je trouve que la molécule du *magnesium*, en supposant 2 molécules d'oxygène dans la magnésie pour une de métal serait seulement 2,94258 en prenant pour unité celle de l'oxygène, au lieu de 3,1672, ce qui augmente encore la probabilité que cette molécule doit être doublée, en supposant dans la magnésie quatre molécules d'oxygène pour une de *magnesium*. Par là la molécule du *magnesium* deviendra 5,88516 en prenant pour unité la molécule de l'oxygène ou 94 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation; ainsi elle sera toujours un peu plus grande que celle du *sodium*; mais la différence sera fort-petite.

la supposition que la strontiane contienne deux molécules d'oxygène pour une de radical. M. Berzelius avait adopté d'abord, dans la même hypothèse une molécule un peu plus grande; mais dans son dernier ouvrage il la réduit, sans changer encore d'hypothèse à 10,946, d'après l'analyse du muriate de strontiane, ce qui fait environ 175 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. La molécule du *strontium* serait donc notablement plus petite que celle du *barium*, ce qui est assez annoncé par la différence de pesanteur spécifique des composés où entrent ces deux radicaux: et rien ne nous porte à admettre dans la strontiane une composition différente de celle de la baryte en molécules.

Ainsi des six oxides alcalins dont nous venons de parler, quatre seraient à deux molécules d'oxygène, et des deux autres, l'un n'aurait qu'une seule molécule d'oxygène (la potasse), et l'autre en aurait quatre, ces exceptions étant suggérées par les différences très-considérables de la quantité d'oxygène en poids, pour des oxides dont les radicaux paraissent d'ailleurs avoir beaucoup d'analogie entr'eux.

15. *Du Silicium, et de ses combinaisons.* Nous avons déjà vu, en parlant du *fluorium*, que d'après les expériences de John Davy sur l'acide siliceo-fluorique, 100 de silice contiendraient 49,7 de *silicium*, et 50,3 d'oxygène, et que d'après cela la densité du gaz de *silicium*, en supposant dans la silice deux molécules d'oxygène pour une de *silicium*, comme nous l'avions fait dans le calcul même des expériences de John Davy serait 1,976 en prenant pour unité celle de l'oxygène. Cela revient à environ 31,6 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation. Ceux qui n'admettent dans la silice, comme dans les autres terres et alcalis qu'une seule molécule d'oxygène devraient réduire ce nombre à moitié. Mais M. Berzelius a adopté ici une autre composition, savoir trois molécules d'oxygène, sur une

de *silicium*; alors la molécule du *silicium* doit être augmentée dans la proportion de 2 à 3, et portée ainsi à 2,9642, et c'est là en effet le nombre auquel se fixe M. Berzelius dans son dernier ouvrage, où il admet comme nous 50,3 d'oxygène dans 100 de silice. Ainsi il y aurait ici trois hypothèses différentes sur la composition de la silice en molécules, qui donneraient une molécule à-peu-près égale à celle de l'oxygène, ou double, ou triple. La première hypothèse ne paraît avoir aucune probabilité vu la grande cohésion, et la densité considérable de la silice. La seconde que nous avons adoptée rend la molécule du *silicium* à-peu-près égale à celle du soufre, et la grande cohésion de la silice qui est alors analogue à l'acide sulfureux peut être attribuée dans cette hypothèse à la grande affinité du *silicium* pour l'oxygène qui par là forment avec lui une combinaison très-intime. La troisième hypothèse qui est celle de M. Berzelius pourrait paraître au premier aspect plus probable, en ne considérant que la composition de la silice en poids, parce qu'elle donnerait une molécule plus considérable au *silicium*, et M. Berzelius l'appuie encore par l'analogie qu'il trouve entre les *silicates* ou minéraux où entre la silice, et les sulfates, à l'acide desquels la silice serait alors analogue par sa composition. Mais si on admettait cette hypothèse, l'analyse de l'acide siliceo-fluorique par John Davy ne s'accorderait plus avec la composition de la silice en poids qui résulte des expériences directes, et qu'a adopté M. Berzelius même, tandis qu'elle s'y accorde très-précisément dans l'hypothèse de 2 molécules d'oxygène sur une de *silicium*, ainsi qu'on a vu à l'article de *fluorium*, où nous avons déduit cette composition en poids des expériences mêmes de John Davy dans cette hypothèse. En effet il faudrait alors admettre que le *silicium* contenu dans le gaz acide siliceo-fluorique, et que nous ne pouvons pas d'après l'analogie générale des combinaisons binaires

supposer d'un volume moindre que la moitié de celui du gaz acide, prit un volume de gaz oxygène égal à une fois et demi celui du gaz acide, ce qui donnerait 46,32 environ d'oxygène sur 61,4 de silice, c'est-à-dire plus que les $\frac{3}{4}$ du poids de la silice, au lieu de la moitié environ de ce poids, que donnent les expériences directes. Il faudrait donc alors rejeter entièrement ces expériences de John Davy, qui s'accordent d'ailleurs aussi assez bien avec les analyses des fluures quant à la détermination de la molécule du *fluorium*, et regarder ces accords, dont l'un est si précis, comme purement accidentels, ce qui n'a aucune probabilité.

D'autre côté la petitesse de la molécule du *silicium* qui résulte de l'hypothèse que nous avons adoptée n'a rien de répugnant avec la grande cohésion de la silice, et par là probablement du *silicium*, après l'exemple du carbone, qui est très-fixe, quoique sa molécule soit beaucoup plus petite. Il est vrai que la combinaison du carbone avec l'oxygène devient gazeuse; mais si cela n'a pas lieu aussi pour le *silicium*, on peut l'attribuer, comme je l'ai déjà dit, à la grande affinité de ce radical pour l'oxygène, qui rend très-intime sa combinaison avec lui, et le *silicium* nous présente aussi d'ailleurs une combinaison gazeuse avec le *fluorium*.

Quant à l'analogie des silicates avec les sulfates, elle ne consiste réellement, qu'en ce que plusieurs des substances pierreuses que M. Berzelius désigne par ce nom, présentent la silice avec trois fois autant d'oxygène que la base, ce qui a lieu en général dans les sulfates neutres, et n'a pas lieu ordinairement dans les sels dont l'acide est à 2 molécules d'oxygène. Mais j'observerai qu'il y a aussi, selon M. Berzelius même, de silicates qui ne contiennent dans la silice que le double de l'oxygène de la base, et d'autres qui n'en contiennent qu'une quantité égale, comme on peut voir dans la table des combi-

naisons à la fin de l'ouvrage de M. Berzelius, ce qui n'a pas lieu en général dans les sulfates, et ne saurait avoir lieu pour des sels dont l'acide est à trois molécules d'oxygène, et la base à deux molécules, que dans le cas où il y aurait $1\frac{1}{2}$ molécules de radical de la base, pour une de radical de l'acide, dans la seconde de ces sels, et $1\frac{1}{3}$ molécules de radical de l'acide pour une de radical de la base, dans les premiers; et la progression indiquée nous porte naturellement à considérer les silicates à oxygène triple de celui de leur base comme une combinaison plus élevée, renfermant trois molécules de *silicium* pour une de radical de la base, et qui fait suite à celle où ce radical en prend une molécule, et deux molécules du radical de la silice, l'un et l'autre radical étant supposé uni pour chacune de ses molécules, avec deux molécules d'oxygène. M. Berzelius dit que les silicates à oxygène triple de celui de la base paraissent être neutres comme les sulfates auxquels il les compare, ce qui ajouterait quelque chose à l'analogie dont il s'appuie; mais il observe lui-même qu'il est difficile de juger de l'état de neutralité de ces sortes de combinaisons, et d'ailleurs la neutralité d'après les principes que j'ai exposés ailleurs n'est pas nécessairement liée avec une composition correspondante en molécules pour des substances différentes.

Je crois donc que l'hypothèse que j'ai suivie dans mon dernier mémoire est encore la plus probable dans l'état actuel de nos connaissances, savoir que la silice est composée d'une molécule de *silicium*, et deux d'oxygène, et que d'après cela en partant de l'analyse de la silice telle que M. Berzelius l'adopte, et qui résulte aussi des expériences de M. John Davy sur l'acide siliceo-fluorique, la molécule du *silicium* n'est que 1,9761 en prenant pour unité celle de l'oxygène, ou à-peu-près double de celle-ci au lieu d'en être triple comme M. Berzelius le suppose.

D'après cela le soufre, le phosphore et le *silicium* auraient à-peu-près la même masse de molécule, en différant beaucoup d'ailleurs par leur degré d'oxigénicité, et par conséquent d'affinité pour l'oxigène (26).

16. *De l'Aluminium et de ses combinaisons.* J'avais fixé la molécule de cette substance à 34,28 en prenant pour unité la densité du gaz hydrogène, d'après l'analyse du sulfate d'alumine de M. Berzelius, et dans la supposition que cette terre contienne deux molécules d'oxigène pour une de radical. M. Berzelius ayant admis trois molécules d'oxigène dans la silice, est conduit par l'analogie à en faire autant pour l'alumine, et dans cette hypothèse il se fixe dans son dernier ouvrage pour la molécule d'*aluminium* à 3,42833 en prenant pour unité la molécule de l'oxigène, d'après son dernier résultat sur l'analyse du sulfate d'alumine. Mais n'ayant admis dans la silice que deux molécules d'oxigène, nous devons nous en tenir aussi à cette supposition pour l'alumine, et diminuer par conséquent du tiers la molécule adoptée par Berzelius pour le *silicium*, pour la réduire à cette hypothèse; par là cette molécule devient 2,28222 en prenant pour unité celle de l'oxigène, ce qui répond à 36,2 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation; résultat fort-peu différent de celui que j'avais déjà adopté. Ainsi la molécule de l'*aluminium* se trouve un peu plus considérable que celle du *silicium*, comme la pesanteur spécifique des deux terres, et des pierres où elles entrent en quantité considérable pouvait déjà le faire présumer. Ceux qui n'admettent qu'une molécule d'oxigène dans toutes les terres sont obligés de réduire la molécule de l'*aluminium* à la moitié de celle que nous venons de lui attribuer, ce qui ne paraît avoir aucune probabilité, vu la grande densité des pierres alumineuses.

17. *Du Mercure, et de ses combinaisons.* J'avais fixé dans mon dernier mémoire la molécule du mercure à 370 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, d'après l'analyse des chlorures de mercure de Fourcroy, en supposant que le protochlorure ou calomel est formé d'un volume de gaz de mercure, et deux de chlore, et le sublimé corrosif ou deutochlorure d'un de gaz de mercure, et quatre de chlore.

Mais j'avais déjà remarqué que les analyses des mêmes chlorures par M. Davy, dans les mêmes suppositions donnaient des nombres un peu plus grands, savoir 408 pour le calomel, et 392 pour le sublimé corrosif. Depuis lors plusieurs chimistes se sont occupés de l'analyse exacte des chlorures, des oxides, et des sulfures de mercure, et on en pourrait tirer autant d'évaluation de la molécule du mercure, qui différeraient fort-peu entr'elles, et de celle que j'avais adopté. Je ne rapporterai que le dernier résultat de M. Berzelius. Il fixe dans l'ouvrage déjà cité plusieurs fois, la molécule du mercure à 25,316, en prenant pour unité celle de l'oxygène, d'après des expériences faites par M. Sefstroem dans son laboratoire, et qui n'ont pas encore été publiées, sur l'oxide rouge de mercure. Cela repond à 405 environ en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. On suppose dans cette évaluation qui s'accorde, comme on voit, assez bien avec celle que nous avons tiré de chlorures, une molécule d'oxygène dans le protoxide de mercure, qui fait la base de plusieurs sels, et deux molécules dans le deutoxide, ou oxide rouge, en sorte que dans chacun des deux chlorures il y a le double de molécules de chlore, que de molécules d'oxygène dans l'oxide correspondant, ce qui est conforme à l'observation générale que nous avons fait plus haut sur la relation qui existe entre le chlore et l'oxygène a cet égard (27). Quant aux raisons de croire que telle est en effet la com-

position des deux chlorures, et des deux oxides, en molécule, je les ai alléguées dans mon dernier mémoire, et l'hypothèse indiquée me semble toujours la plus probable (a).

J'ajouterai seulement que le cinabre est analogue à l'oxide rouge de mercure; car il contient selon les mêmes hypothèses, d'après sa composition en poids deux molécules de soufre sur une de mercure.

18. *De l'Argent et de ses combinaisons.* Selon les dernières expériences de Berzelius 100 parties d'argent prennent 7,3986 d'oxigène en poids pour former son oxide; d'où M. Berzelius conclut que la molécule de ce métal est 27,0321 en prenant pour unité la molécule

(a) Les expériences de MM. Petit et Dulong par lesquelles ils ont trouvé que la chaleur spécifique de plusieurs substances, surtout métalliques multipliée par le poids de leur atome donne un produit constant, et dont j'ai dit un mot dans la première partie de ce mémoire tendraient à faire croire, que la molécule du mercure n'est que la moitié de celle que nous venons de lui attribuer, et que par conséquent les nombres de molécules de chlore, et d'oxigène dans les deux chlorures, et dans les deux oxides ne sont aussi que la moitié de ceux que nous y supposons respectivement. En effet la chaleur spécifique du mercure étant comme on sait à-peu-près 0,029 en prenant pour unité celle de l'eau, si l'on multiplie ce nombre pour 12,658 moitié de 25,316, on obtient 0,367 nombre à-peu-près égal aux autres que MM. Petit et Dulong ont trouvé d'une manière semblable pour les autres substances, et en particulier pour le soufre, en prenant pour la molécule du soufre 2,011 en parties de celle de l'oxigène, savoir à-peu-près celle que nous lui attribuons. Mais je présume que la règle n'a lieu approximativement que pour la plupart des métaux, pour lesquels en effet le rapport entre les molécules qui résulte de cette considération se trouve en général conforme à celui donné par les considérations chimiques, et que nous établirons dans les articles suivans, et cela peut-être parce que la molécule de ces corps à l'état de gaz est la même qu'à l'état solide ou liquide, ou a le même rapport avec celle-ci. Et pour rétablir le rapport avec le soufre il suffit de supposer que le soufre à l'état solide double sa molécule relativement à celle qui aurait lieu à l'état de gaz conformément à l'idée que j'ai déjà supposé à cet égard en général à l'endroit cité. Il serait à désirer au reste qu'on déterminât directement la densité de la vapeur du mercure, et de celle du soufre, et du phosphore.

de l'oxygène, dans la supposition que cet oxide contienne deux molécules d'oxygène pour une de métal. Mais par là la molécule de l'argent serait un peu plus considérable que celle que nous avons trouvé pour le mercure, lequel a cependant une densité notablement plus grande; or cela parait d'autant moins probable, que le mercure est moins oxigénique que l'argent, et que je crois observer qu'en général à molécules égales les substances les plus oxigéniques sont les plus denses (a). D'après cela je suis porté à croire, que dans l'oxide d'argent dont il s'agit il n'y a qu'une molécule d'oxygène pour une d'argent, ce qui est l'hypothèse que j'avais adopté dans mon dernier mémoire, et qu'en conséquence la molécule de l'argent doit être reduite à la moitié de la valeur que M. Berzelius lui assigne, savoir à 13,51605 en prenant pour unité la molécule de l'oxygène, ce qui répond à 216 en nombre rond, en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. Dans mon dernier mémoire je m'étais fixé à 206,36 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène alors admise, ce qui s'éloigne peu de ce nombre. Le chlorure d'argent se trouve être dans cette hypothèse formé d'une molécule d'argent, et deux de chlore, ce qui est encore conforme à l'observation générale rappelée à propos du mercure. M. Faraday croit avoir observé un oxide d'argent inférieur qui ne contient que la moitié de l'oxygène de l'oxide ordinaire; en ce cas cet oxide ne

(a) Je dois rappeler ici que ce mot que j'ai proposé dans un *Mémoire sur l'acidité et l'alcalinité* qui a été publié dans le *Journal de physique* de Delamétherie, signifie aptitude à jouer le rôle d'acide, ou comme s'exprime M. Berzelius, de *substance électro-négative* dans les combinaisons, en sorte qu'un corps est dit d'autant plus *oxigénique* qu'il joue ce rôle par rapport à un plus grand nombre d'autres corps, et d'autant *moins oxigénique* qu'il a au-dessus de soi à cet égard un plus grand nombre de corps, par rapport auxquels il joue le rôle de base, ou de substance électro-positive.

devra, dans notre hypothèse contenir qu'une demi-molécule d'oxigène pour une d'argent (*a*).

19. *De l'Or et de ses combinaisons.* D'après des analyses des oxides d'or de M. Berzelius j'avais adopté 374 pour la molécule de ce métal en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Dans son dernier ouvrage M. Berzelius la fixe à 24,86 d'après les expériences de réduction de l'or par le mercure dans le muriate d'or; cela fait 398 en prenant pour unité la nouvelle molécule de l'hydrogène, ce qui diffère assez peu du nombre indiqué. Ainsi la molécule de l'or serait un peu plus petite que celle du mercure, et sa densité plus grande doit être attribuée à son oxigénicité plus considérable, conformément à la remarque que j'ai fait à propos de l'argent (*b*). D'après la supposition sur laquelle est fondé notre calcul, et celui de M. Berzelius, l'oxide d'or qui fait la base des sels ordinaires d'or, et qui est brun-noirâtre, contient trois molécules d'oxigène pour une d'or; il y en a un autre

(*a*) Les expériences de Dulong et Petit sont ici favorables à notre évaluation de la molécule de l'argent, en la comparant avec celle que M. Berzelius attribue comme moi au mercure; car 13,51603 est le double à très-peu-près de 6,75 que ces auteurs ont dû prendre pour la molécule de l'argent pour obtenir l'égalité du produit de la chaleur spécifique pour la molécule, avec ceux donnés par les autres métaux, de même que la molécule du mercure est aussi double de celle qui satisfait à cette égalité, comme on a vu dans la note précédente. Selon l'évaluation de M. Berzelius la molécule deviendrait pour l'argent quadruple de celle indiquée par la relation avec le soufre, et double de celle indiquée par la relation avec le mercure, par rapport auquel cette relation doit probablement se vérifier, s'agissant de deux métaux.

(*b*) D'après les expériences de M. Oberkampf sur les oxides d'or, dont je ne parlais pas ici parce que je regardais les derniers résultats de M. Berzelius comme plus exacts, la molécule de l'or, selon les mêmes hypothèses sur la composition de ces oxides en molécules, aurait été un peu plus considérable. Depuis la rédaction de cet article M. Pelletier a publié dans les Annales de chimie et de physique (septembre et octobre 1820) un mémoire sur les combinaisons de l'or, où il tire de la composition d'un *iodure d'or* qui doit être analogue au protoxide, une détermination de la molécule d'or, et par là de la composition en poids dans les oxides

qui n'en contient qu'une, et on doit en supposer un intermédiaire qui en contient deux.

20. *Du Platine et de ses combinaisons.* Le platine a selon M. Berzelius deux degrés d'oxidation où les proportions de l'oxigène sont entr'elles comme 1 à 2: il est naturel de supposer que le premier qui contient, selon les dernières expériences de M. Berzelius 8,2289 d'oxigène pour 100 de métal est analogue à l'oxide intermédiaire d'or, qui en contient 8,045 et que nous avons regardé avec M. Berzelius comme composé de deux molécules d'oxigène et une de métal. D'après cela la molécule du platine se trouve être 24,30452 en prenant pour unité celle de l'oxigène, ce qui donne 389 en nombre rond en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. M. Berzelius n'ayant aucun égard à l'analogie du platine avec l'or, suppose que le premier oxide du platine contient une seule molécule d'oxigène, et le second deux molécules, et adopte en conséquence pour la molécule du platine le nombre 12,15226, qui n'est que la moitié de celui que nous venons d'indiquer; par là la molécule du platine ne serait pas même la moitié de celle de l'or qui est notablement inférieur au platine en densité, ce qui n'a aucune probabilité. Dans notre hypothèse la molécule du platine serait encore un peu plus petite que celle de l'or, quoique sa densité soit plus grande; cela paraîtrait indiquer que le platine est plus oxigénique que l'or, selon la remarque que j'ai faite sur quelques uns des métaux précédens. M. Berzelius observe

mêmes, qui approche beaucoup de celle de M. Oberkampf, et qui paraît mériter beaucoup de confiance. Selon cette détermination la molécule de l'or serait 29,93 au lieu de 24,86, et l'oxide ordinaire d'or qu'on suppose à trois molécules doit contenir 10,03 d'oxigène pour 100 de métal au lieu de 12,077 qu'a trouvé M. Berzelius. M. Oberkampf avait trouvé 10,01. La molécule indiquée d'après M. Pelletier revient à 479 en nombre rond en prenant pour unité celle de l'hydrogène, et elle serait la plus considérable de celles qui ont été déterminées jusqu'ici.

qu'Edmond Davy a cru trouver un nouveau degré d'oxidation du platine où il entre une fois et demie autant d'oxigène que dans l'oxidule, et il dit que si cette observation se confirme, l'atome de platine pèse moitié moins, c'est-à-dire moitié de 12,1523; je crois qu'il a voulu dire que cela porterait à conclure que l'oxidule contient déjà deux molécules d'oxigène, en sorte que l'oxide d'Edmond Davy en contient 3; mais alors il est clair qu'il faut au contraire doubler la molécule admise par M. Berzelius, en sorte que cette observation d'Edmond Davy est conforme à l'hypothèse que nous avons adoptée. Ce nouvel oxide répondrait ainsi à l'oxide ordinaire d'or, qui contient aussi trois molécules d'oxigène, tandis que le premier oxide de platine est analogue, comme nous l'avons dit à l'oxide intermédiaire d'or; le premier oxide d'or n'aurait point d'analogue parmi les oxides connus de platine, comme le dernier oxide de platine qui selon notre hypothèse contient quatre molécules d'oxigène, n'a point d'analogue parmi ceux de l'or (a).

21. *Du Plomb, et de ses combinaisons.* Dans mon dernier mémoire prenant pour base l'analyse de l'oxide jaune par M. Berzelius, d'après laquelle 100 de plomb prenaient 7,7 d'oxigène, et supposant cet oxide composé de 2 molécules d'oxigène sur une de métal, comme la série des autres oxides établis par M. Berzelius porte à le croire, j'avais fixé à $391 \frac{1}{2}$ la molécule du plomb en prenant pour unité celle de l'hydrogène. M. Berzelius étant revenu sur l'analyse de l'oxide du plomb

(a) Encore ici la considération de la chaleur spécifique selon la remarque de MM. Dulong et Petit vient à l'appui de notre évaluation, et est contraire à celle de M. Berzelius, par comparaison avec les autres métaux, sur lesquels M. Berzelius est d'accord avec nous; en effet ces auteurs ont obtenu l'égalité approchée du produit du poids de l'atome par la chaleur spécifique en supposant la molécule du platine 11,91, nombre qui est à-peu-près la moitié de celui que nous admettons, de même que cela a lieu pour le mercure, et pour l'or.

dans ses nouvelles recherches sur les proportions chimiques (Annales de chimie et de physique juin 1817) trouva que la quantité d'oxygène dans cet oxide est un peu plus grande qu'il ne l'avait admis, et dans son dernier ouvrage, d'après une moyenne entre les résultats des analyses des différens sels de plomb, il fixe à 7,725 au lieu de 7,7 la quantité d'oxygène que prennent 100 de plomb. Il en conclut, en suivant toujours l'hypothèse indiquée pour la molécule du plomb 25,89 en prenant pour unité celle de l'oxygène, ce qui répond à 414 en nombre rond, en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation, et c'est là le résultat auquel on peut s'en tenir à-présent comme le plus approchant du vrai dans l'hypothèse indiquée sur la constitution de l'oxide jaune. Ainsi la molécule du plomb se trouve tant-soit-peu plus grande que celle du mercure, et si la pesanteur spécifique du mercure est plus grande que celle du plomb, il faut l'attribuer à sa plus grande oxigénicité, selon la remarque que j'ai déjà fait plusieurs fois.

On peut remarquer ici que le sulfure de plomb d'après sa composition en poids est analogue à l'oxide jaune, c'est-à-dire contient deux molécules de soufre sur une de plomb.

22. *Du Fer et de ses combinaisons.* En supposant que l'oxide du fer au *minimum* contienne deux molécules d'oxygène, et celui au *maximum* trois molécules, et en partant de l'analyse du premier par M. Gay-Lussac, d'après laquelle 100 de fer prendraient 28,3 d'oxygène pour la former, j'avais adopté pour la masse de la molécule du fer $106\frac{1}{2}$ en prenant pour unité celle de l'hydrogène, ce qui ferait 7,066 en prenant pour unité celle de l'oxygène, d'après l'évaluation de la densité du gaz hydrogène que je suivais alors. M. Berzelius a aussi analysé à plusieurs reprises les oxides de fer, et dans son dernier ouvrage il admet que 100 de fer prennent 44,22 d'oxygène pour former

l'oxide rouge, ce qui fait 29,48 pour l'oxide au *minimum*; et d'après cela il assigne 6,7843 à la molécule du fer en prenant pour unité celle de l'oxigène ce qui répond à 108,5 environ en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation: et on peut adopter ce résultat comme le plus exact dans l'état actuel de nos connaissances. Mais M. Gay-Lussac a prouvé en outre, que l'oxide de fer noir qu'on obtient par la combustion du fer n'est pas celui au *minimum*, et qui fait la base des sels de fer, mais un oxide intermédiaire entre l'oxide au *minimum*, et l'oxide au *maximum*, et M. Berzelius admet maintenant aussi l'existence de cet oxide. J'avais déjà remarqué dans mon dernier mémoire, que la quantité d'oxigène que M. Gay-Lussac y avait trouvé, répondait à $\frac{1}{3}$ de plus d'oxigène que dans le protoxide, c'est-à-dire que selon notre supposition sur le protoxide, cet oxide intermédiaire contiendrait $2\frac{2}{3}$ de molécules d'oxigène pour une de fer, et c'est aussi ce que M. Berzelius a confirmé par ses expériences. Mais comment concilier cette composition avec la simplicité des proportions définies? J'avais proposé à cet égard une hypothèse dans mon dernier mémoire qui consistait à considérer cet oxide comme une combinaison d'oxigène avec l'oxide au *minimum* déjà formé; mais M. Berzelius en a proposé une autre qui me paraît encore plus naturelle, et analogue à nos idées générales sur les combinaisons fractionnaires, expliquées dans la première partie de ce mémoire, savoir que ce soit une combinaison de l'oxide rouge avec l'oxide au *minimum* dans la proportion de deux molécules de fer au premier état avec une au second état; en effet on a alors la proportion de 3 molécules de fer et $6 + 2$, ou 8 molécules d'oxigène, et par là de 3 à 8 ou 1 à $2\frac{2}{3}$, de même que nous avons vu qu'une combinaison à demi-volumes peut être expliquée par la réunion de deux composés à dose multiple, molécule à molécule.

En général soit m le nombre de molécules que prend une molécule d'un corps dans une de ses combinaisons multiples avec une autre, et $m + 1$ le nombre qu'elle en prend dans la combinaison multiple immédiatement suivante avec ce même corps. Si l'on veut en former une combinaison qui contienne $m + \frac{p}{q}$ molécules du second corps pour une du premier, il faudra prendre $q - p$ molécules d'un composé des mêmes élémens dans la proportion de 1 à m , et p molécules d'un composé dans la proportion de 1 à $m + 1$, et réunir ces deux composés en un seul. Car alors on aura pour le nombre de molécules du premier corps $q - p + p$ ou q , et pour le nombre de molécules du second corps $(q - p)m + (m + 1)p$ qui se réduit à $qm + p$, et ainsi le rapport sera celui de q à $qm + p$, c'est-à-dire de 1 à $m + \frac{p}{q}$ comme on le désire. Ce calcul donnerait un rapport non multiple entre les deux composés préexistans supposés, et par là ne remplirait plus le but de ramener les combinaisons fractionnaires à la théorie des combinaisons multiples, lorsque ni $q - p$ ne serait un multiple de p , ni p de $q - p$, c'est-à-dire lorsque les numérateurs de la fraction $\frac{p}{q}$, et de sa fraction complémentaire à l'unité ne seraient pas multiples l'un de l'autre. Dans notre cas présent, relatif à l'oxide intermédiaire de fer nous avons $\frac{p}{q} = \frac{2}{3}$, et la fraction complémentaire est $\frac{1}{3}$, le numérateur de la première de ces fractions étant multiple de celui de la seconde, la méthode est applicable. En effet, comme on a en outre $m = 2$, il faudra prendre $q - p$ ou $3 - 2$, c'est-à-dire une molécule d'un composé d'une molécule de fer, et m ou 2 molécules d'oxygène; et p ou 2 molécules d'un composé d'une molécule de fer et $m + 1$ ou 3 molécules d'oxygène, comme nous avons déjà indiqué.

Cette explication est ici d'autant plus admissible que l'oxide dont il s'agit se sépare en effet par des moyens chimiques peu puissans en oxide au *minimum*, et oxide rouge, comme MM. Gay-Lussac et Berzelius l'ont remarqué.

Cet oxide intermédiaire rend peu probable la supposition que l'oxide rouge puisse déjà être composé d'une molécule et demie d'oxigène sur une de fer, comme il faudrait le supposer dans l'hypothèse, que l'oxide au *minimum* n'en contienne qu'une seule, ainsi que le font quelques chimistes, et en particulier M. Thomson; car alors la composition de l'oxide intermédiaire en deviendrait encore beaucoup plus compliquée.

M. Porret par son analyse des prussiates est conduit à penser que la molécule du fer doit être encore réduite à la moitié de celle que supposent les chimistes dont je viens de parler, c'est-à-dire au quart de la notre (Annales de chimie et de physique novembre 1819). Mais ses argumens ne paraissent pas concluans, et ce qu'il dit, que par là la difficulté des oxides de fer fractionnaires, disparaîtrait, paraît n'être que l'effet d'une inadvertance; car au contraire dans l'hypothèse qu'il propose les oxides de fer deviendraient tous fractionnaires, et c'est en prenant une molécule double de celle que supposent Thomson, et autres chimistes, c'est-à-dire en la prenant telle que nous la supposons, que l'oxide au *maximum*, qui serait fractionnaire dans l'hypothèse de Thomson, devient un oxide à 3 molécules d'oxigène, ce qui rend aussi moins difficile l'explication de l'oxide intermédiaire.

On observera que l'hypothèse que nous avons adopté pour la composition des oxides de fer règle par analogie celle de plusieurs autres oxides métalliques, et par là les évaluations de leurs molécules, telles que nous les admettons, et qui sont par conséquent en général doubles de celles qu'admettent les chimistes qui ne donnent qu'une seule molécule d'oxigène à l'oxide au *minimum* de fer.

Quant aux sulfures de fer j'ai déjà remarqué dans mon dernier mémoire qu'il y en a trois connus lesquels d'après notre hypothèse sur les oxides doivent contenir pour une molécule de fer une, deux, et quatre molécules de soufre, en sorte que le second est analogue à l'oxide au *minimum*, et les deux autres n'ont point leurs analogues parmi les oxides.

23. *Du Cuivre, et de ses combinaisons.* J'avais assigné au cuivre la molécule 123 en prenant pour unité celle de l'hydrogène d'après les expériences de M. Gay-Lussac qui donnaient 12,28, et 24,57 d'oxigène pour 100 de métal dans ses deux oxides, et en supposant que le premier contienne une molécule, et le second deux molécules d'oxigène pour une de métal. M. Berzelius, en modifiant un peu, par les expériences qu'il regarde comme les plus exactes, la composition de ces oxides en poids, et suivant d'ailleurs la même hypothèse, adopte dans son dernier ouvrage 7,9139 pour la molécule du cuivre en prenant pour unité celle de l'oxigène, ce qui répond à 127 en nombre entier, en prenant pour unité la nouvelle molécule de l'hydrogène. On voit que la molécule du cuivre est ainsi un peu plus grande que celle du fer, comme sa densité est aussi un peu plus grande; cette molécule paraîtrait même exiger une densité un peu plus considérable, vu l'oxigénicité assez grande du cuivre comparée à celle du fer; mais on ne pourrait réduire la molécule à la moitié de celle que nous avons adopté, sans s'écarter encore plus de l'analogie avec les autres métaux.

Le sulfure ordinaire de cuivre contient environ 25 de soufre sur 100 de cuivre, et est par conséquent analogue au premier oxide. Proust et Dobereiner on fait connaître un second sulfure qui contient environ 50 de soufre sur 100 de métal, et est par conséquent analogue au deutoxide. Dobereiner admet de plus un 3.^e sulfure qui contiendrait parties égales de soufre, et de cuivre, et qui serait formé

selon nos hypothèses de 4 molécules de soufre pour une de métal; mais M. Gay-Lussac doute de son existence (Annales de chimie et de physique avril 1818).

24. *Du Manganèse, et de ses combinaisons.* M. Berzelius admettait lors de la publication de mon dernier mémoire cinq oxides de ce métal; en faisant abstraction du premier, qu'il regardait lui-même comme douteux, les quatre autres offraient la progression 1, 2, 3, 4 d'oxygène. M. Gay-Lussac a encore jetté des doutes sur l'existence du premier de ces quatre oxides, et M. Berzelius n'en parle pas non plus dans son dernier ouvrage: mais la série 2, 3, 4 que présentent les trois autres suffit pour nous porter à admettre, ainsi que je l'avais fait, que ces oxides renferment 2, 3 et 4 molécules d'oxygène pour une de métal. Selon M. Berzelius ces oxides contenaient 28, 42 et 56 d'oxygène pour 100 de métal, et d'après cela j'avais fixé la molécule du manganèse à 107,6 en prenant pour unité celle de l'hydrogène. M. Berzelius dans son dernier ouvrage adopte les résultats plus précis de M. Arfwedson 28,105, 42,16 et 56,21 d'oxygène pour 100 de métal dans ces trois oxides, et assigne en conséquence à la molécule de manganèse 7,11575 en prenant pour unité celle de l'oxygène, ce qui répond à 114 en prenant pour unité la nouvelle molécule de l'hydrogène. Ainsi la molécule du manganèse se trouve peu différente de celle du fer, dont il se rapproche par beaucoup de propriétés. Au reste les trois oxides dont nous venons de parler ne sont point analogues par leur composition, d'après ce que nous avons dit, aux trois oxides de fer; ce sont le premier et le second de ces oxides du manganèse qui sont analogues à ceux extrêmes du fer; mais dernièrement M. Arfwedson a trouvé un oxide de manganèse intermédiaire entre ces deux là, et tout-à-fait analogue à l'oxide intermédiaire du fer; il contient 37,47 d'oxygène pour 100 de métal, c'est-à-dire le tiers de plus que le premier oxide. Ainsi les oxides de

fer ont tous leurs analogues dans les oxides du manganèse; mais celui-ci a un oxide de plus, ou contenant plus d'oxigène que tous ceux du fer, savoir quatre molécules (28).

J'ajouterai, sur les degrés d'oxidation du manganèse, que d'après le travail de MM. Chevillot et Edwards sur le caméléon minéral, ce corps serait un composé d'oxide noir de manganèse, d'oxigène, et de potasse, dans lequel ces chimistes sont portés à regarder l'oxigène comme formant avec l'oxide noir une espèce d'*acide manganique*, que néanmoins il n'ont pu obtenir jusqu'ici dans un état d'isolément. Ils promettent de faire voir que l'oxigène y est en proportion déterminée, et par une de leurs expériences qu'ils rapportent je trouve que cet acide devrait contenir 6 molécules d'oxigène pour une de métal; mais il faudra attendre des travaux ultérieurs, pour admettre ce résultat avec certitude.

25. *Du Tungstène, et de ses combinaisons.* Selon MM. Bucholz, et Berzelius l'acide Tungstique contient 20 ou plus exactement 19,9 d'oxigène pour 100, et l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de l'oxide du Tungstène comme 3 à 2. D'après cela l'hypothèse qui se présenterait la première serait de supposer que l'acide Tungstique contient trois molécules d'oxigène, et l'oxide deux, pour une de métal, et c'est aussi l'hypothèse que suit M. Berzelius dans son dernier ouvrage, où il fixe la molécule du Tungstène à 12,07689 en prenant pour unité celle de l'oxigène, d'après la capacité de saturation de l'acide Tungstique, nombre peu différent de 12,4397 qu'on aurait, comme il le remarque en partant des expériences directes sur la composition de l'acide Tungstique. Mais dans ses mémoires, et ouvrages précédens M. Berzelius avait admis pour cette molécule une valeur double, en supposant par conséquent 6 molécules d'oxigène dans l'acide Tungstique, et 4 dans l'oxide de Tungstène; et je crois cette

hypothèse préférable. Dans cette hypothèse la molécule du Tungstène devient 24,15378 en prenant pour unité celle de l'oxygène, ou 386 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation, en sorte que cette molécule serait peu différente de celle de l'or, de l'argent, du mercure et du plomb. En effet on sait que le Tungstène métallique a une grande densité, et comme il paraît d'ailleurs peu oxygénique, cette grosseur de molécule n'a rien que de conforme aux analogies à cet égard (a). M. Berzelius observe que l'acide Tungstique, dans les sels qu'il forme, contient 6 fois, ou 3 fois l'oxygène de la base; dans notre hypothèse, et pour les bases qui contiennent deux molécules d'oxygène, les premiers de ces sels doivent être considérés comme formés par une molécule de base, et deux d'acide, et les seconds par une molécule de base, et une d'acide.

26. *De l'Étain, et de ses combinaisons.* Dans mon dernier mémoire j'avais admis les trois oxides d'étain, alors établis par M. Berzelius, et dans lesquels les proportions de l'oxygène étaient 2, 3, et 4, et d'après cela j'avais supposé que le premier contient deux molécules, et le dernier 4 molécules d'oxygène pour une de métal, et d'après la quantité d'oxygène de ce dernier oxide 27,2 pour 100 de métal j'en avais conclu 221,6 pour la molécule de l'étain, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. M. Gay-Lussac a rejeté depuis l'oxide intermédiaire de M. Berzelius, et celui-ci paraît y avoir renoncé lui-même puisqu'il n'en parle pas dans son dernier ouvrage; ainsi la progression

(a) On pourrait néanmoins embrasser l'hypothèse que suit M. Berzelius actuellement, et qui aurait pour elle l'analogie de l'acide Tungstique avec l'acide sulfurique, si on supposait, ainsi que je le propose ci-après pour l'arsenic, que ce n'est que dans l'état solide que la molécule du Tungstène se double par la réunion de leurs molécules en une seule; mais on n'a pas les mêmes raisons particulières de croire à ce redoublement pour le Tungstène, que pour l'arsenic, et l'analogie avec les autres métaux reste ici dans sa force.

des oxides n'indique plus si c'est 2 et 4, ou seulement 1, et 2 molécules d'oxygène qu'il faut admettre dans les deux oxides dont l'existence est constatée. Néanmoins je crois toujours l'hypothèse que j'avais adopté, la plus probable d'après les analogies avec les autres métaux; c'est aussi celle que suit M. Berzelius, et d'après elle, il assigne dans son dernier ouvrage 14,7059 à la molécule de l'étain en prenant pour unité celle de l'oxygène, ce qui répond à 235 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation. C'est environ le double de celle du fer pour un métal qui a à-peu-près la densité de ce dernier; mais il faut remarquer que l'étain est beaucoup plus moins oxigénique que le fer, ce qui explique son peu de densité relativement à la grosseur de sa molécule, d'après la remarque que nous avons déjà eu plusieurs fois occasion de faire.

M. Berzelius admet trois sulfures d'étain où les proportions de soufre forment la progression 2, 3, et 4, et qui répondent par leur composition aux trois oxides d'étain que Berzelius admettait autres fois. M. Gay-Lussac n'admet que les deux sulfures entiers, analogues aux deux oxides dont l'existence est constatée.

27. *Du Zinc, et de ses combinaisons.* Selon les expériences de MM. Gay-Lussac et Berzelius il n'y a qu'un seul oxide connu de ce métal, dans lequel 100 de métal prennent 24,8 d'oxygène. Cet oxide paraît analogue à l'oxide majeur du cuivre, dont il diffère peu dans la proportion en poids. En y supposant, comme dans celui-ci deux molécules d'oxygène pour une de métal on trouve 8,0645 pour la molécule du zinc, en prenant pour unité celle de l'oxygène, et c'est là l'évaluation que M. Berzelius admet dans son dernier ouvrage. Cela répond à 129 en nombre rond, en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. Ainsi le zinc dans cette hypothèse diffère fort-peu du cuivre par la masse de sa molécule

et on peut attribuer sa densité un peu moindre à sa moindre oxigénicité, conformément à la remarque déjà faite plusieurs fois. Cependant il faut observer que cette différence de densité entre le cuivre, et le zinc est assez peu considérable, tandis que la différence en oxigénicité paraîtrait l'être beaucoup, si on en juge par leur rapport électrique dans les expériences de contact. En outre la masse de la molécule du zinc ainsi déterminée se trouve beaucoup plus petite que celle que nous avons attribué à l'étain, qui a à-peu-près la même densité, et qui selon les mêmes expériences serait supérieur au zinc en oxigénicité, étant electro-négatif par rapport à lui. On pourrait donc être tenté de doubler cette molécule du zinc; mais cela obligerait de supposer qu'il y a dans l'oxide de zinc quatre molécules d'oxigène pour une de métal, ce qui ne paraît guère probable pour un oxide, au-dessous duquel on n'en connaît pas d'autre pour ce métal. Je crois donc qu'il faut s'en tenir à la première hypothèse dans l'état actuel de nos connaissances, et il me paraît probable d'après cela que l'intensité particulière de la qualité electro-positive, que le zinc présente dans les expériences de contact dépend de quelque circonstance particulière, et inconnue dans sa constitution, et ne nous nécessite pas d'admettre dans le zinc une aussi faible oxigénicité, qu'elle paraîtrait supposer, cette oxigénicité étant au contraire dans le zinc peut être supérieure à celle de l'étain, et à-peu-près égale à celle du fer, métal avec lequel le zinc paraît avoir beaucoup de rapport (*a*). Le sulfure de zinc est analogue par sa composition à son oxide.

(*a*) La considération tirée de la remarque de MM. Dulong et Petit ne serait pas non plus favorable à ce redoublement de la molécule du zinc; car la règle s'y vérifie, comme on peut voir dans leur tableau en attribuant au zinc la moitié de la masse de la molécule que nous lui avons attribué dans la première hypothèse, de même que cela a lieu pour tous les métaux précédens.

28. *Du Molybdène, et de ses combinaisons.* M. Berzelius admet trois oxides de molybdène, qu'il appelle *oxidum molybdicum*, *acidum molybdosum*, et *acidum molybdicum*, où les proportions d'oxygène forment la progression 1, 2, et 3, et qu'il suppose en conséquence contenir 1, 2, et 3 molécules d'oxygène pour une de métal, ce qui paraît assez probable. D'après cela, dans son dernier ouvrage il assigne au molybdène la molécule 5,968 en prenant pour unité celle de l'oxygène, en se fondant sur ce que l'acide molybdique est composé de 50,12 d'oxygène sur 100 de métal. Cela fait 95,5 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. C'est un peu moins que la molécule du fer, comme la densité du molybdène paraît aussi moindre que celle du fer; et je n'aurais pas parlé ici de ce métal, dont je ne m'étais pas occupé dans mon dernier mémoire, et sur lequel je n'ai rien à ajouter aux idées de M. Berzelius, s'il n'était pas un de ceux qui sont décidément acidifiables, et qu'il est intéressant de comparer sous ce rapport aux substances non métalliques qui font l'objet des premiers numéros de cette partie de mon mémoire. D'après l'hypothèse indiquée l'acide molybdique est analogue par sa composition à l'acide sulfurique.

29. *De l'Antimoine, et de ses combinaisons.* Dans mon dernier mémoire j'étais parti pour la détermination de la molécule de ce métal des expériences de M. Berzelius, sur les oxides d'antimoine, d'après lesquelles (abstraction faite d'un premier oxide qui paraissait douteux, et auquel M. Berzelius paraît avoir lui-même renoncé aujourd'hui) l'oxygène formait la série 2, 3, et 4, en sorte qu'il était naturel de supposer dans ces oxides 2, 3, et 4 molécules d'oxygène pour une molécule de métal; et comme le dernier contenait, selon ces expériences 27,2, et les deux autres 18,6, et 27,9 d'oxygène pour 100 de métal, j'en avais conclu que la molécule de l'antimoine était

environ 162, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, selon l'évaluation de cette dernière alors généralement admise par rapport à l'oxygène. Cela s'accordait aussi à très-peu-près avec l'analyse du sulfure d'antimoine par le même Berzelius, d'après laquelle il contenait 37,25 de soufre sur 100 d'antimoine; ce sulfure devait alors être composé de 2 molécules de soufre sur une de métal.

Depuis ce tems M. Thomson a donné (Annales de chimie février 1815) une nouvelle analyse de sulfure d'antimoine faite, à ce qui paraît, avec beaucoup de soin, d'après laquelle en calculant par la quantité de soufre qui se déposa, et d'acide sulfurique qui se forma lors de la dissolution du sulfure dans l'eau régale, il trouve qu'il était composé de 35,559 de soufre sur 100 de métal, ou de 73,77 de métal, et 26,23 de soufre sur 100 de sulfure; d'où il conclut, en supposant 2 molécules de soufre sur une de métal, que la molécule de l'antimoine est 11,249 en prenant pour unité celle de l'oxygène, ce qui donne 169,57 en prenant pour unité celle de l'hydrogène, ancienne évaluation, et est ainsi un peu plus considérable que celle qui résultait des expériences de M. Berzelius. M. Thomson remarque que l'oxide métallique qu'on obtint de 100 grains de sulfure, en précipitant la solution indiquée par l'eau et l'ammoniaque fut de 93,5, qui devaient contenir d'après l'analyse du sulfure 73,77 d'antimoine, d'où il suit que cet oxide devait contenir 26,745 d'oxygène pour 100 de métal, ce qui s'approche de 27,9 trouvé per M. Berzelius pour son second oxide ci-dessus, et s'accorde aussi à-peu-près avec l'évaluation de la molécule de l'antimoine tirée de l'analyse du sulfure, en supposant cet oxide formé de 3 molécules d'oxygène pour une de métal, évaluation qui donnerait 26,669 d'oxygène pour 100 de métal. Je remarquerai même à cet égard qu'on aurait pu déduire la composition du sulfure, et de l'oxide, et la détermination de l'atome de l'antimoine

immédiatement de la quantité d'oxide obtenu, sans aucun égard au soufre recueilli, et arriver à un résultat peu différent de celui de M. Thomson, en suivant les hypothèses indiquées sur la composition du sulfure, et de l'oxide en molécules. Il suffit pour cela de combiner deux équations: car en appelant x la quantité d'antimoine contenue dans 100 de sulfure, et m la quantité d'oxigène que cette quantité d'antimoine prendrait, en s'y joignant molécule à molécule, et supposant la molécule du soufre précisément double de celle de l'oxigène, comme le faisait Thomson, le poids de deux atomes de soufre à joindre à x d'antimoine sera $4 m$, et celui de 3 atomes d'oxigène sera $3 m$; ainsi on aura par l'expérience les deux équations

$$x + 4 m = 100; \quad x + 3 m = 93,5$$

En résolvant ces équations on trouve $x = 74$, $m = 6,5$; donc le sulfure est composé de 74 d'antimoine, et $4 \cdot 6,5$, ou 26 de soufre sur 100 parties et les 93,5 d'oxide sont composés de 74 d'antimoine, et $3 \cdot 6,5$, ou 19,5 d'oxigène, ce qui répond à 26,351 d'oxigène pour 100 de métal; et enfin on a pour l'atome d'antimoine, en prenant pour unité celui de l'oxigène $\frac{74}{6,5} = 11,385$, nombre peu différent de celui de Thomson.

Tout paraissait donc jusqu'ici conforme aux déterminations, et aux hypothèses de M. Berzelius, que j'avais suivi moi-même sur les trois oxides, à la petite altération près des doses absolues, et par là de la molécule de l'antimoine qui résulterait, comme on a vu, des expériences de M. Thomson. Mais vers le même tems M. Berzelius apporta lui-même une modification à ses idées sur les trois oxides dont j'ai parlé, d'après une nouvelle analyse du second, qu'il donna dans les *Annals of philosophy*: au lieu de la progression 2, 3, et 4 dans les doses d'oxigène il adopta celle-ci 3, 4, 6, en sorte qu'en retenant les analyses des deux oxides extrêmes, qui conservent entr'eux la

même relation, la quantité d'oxygène contenue dans le second serait de 24,8 au lieu de 27,9. D'après cela M. Berzelius supposa que le premier oxide a déjà trois molécules d'oxygène, le second 4, et le troisième 6, et d'après les quantités absolues d'oxygène dans ces trois oxides il adopta 16,13 ou plus exactement 16,129 pour la molécule de l'antimoine, en prenant pour unité le gaz oxygène, c'est-à-dire un nombre de la moitié plus grand que celui qui résultait de ses premières analyses et suppositions. Enfin dans son dernier ouvrage en retenant cette évaluation de la molécule de l'antimoine d'après l'analyse du premier oxide, et celle du second, dont je viens de parler, il établit d'après ses travaux postérieurs que le 3.^e oxide contient une quantité d'oxygène qui est à celle du second comme 5 à 4 au lieu de 6 à 4, et en conséquence il lui attribue 5 molécules d'oxygène pour une de métal, les quantités d'oxygène dans les trois oxides pour 100 de métal sont d'après cela indiquées par les nombres 18,6, 24,8, et 31.

Il confirme ces rapports par les expériences sur la capacité de saturation des deux derniers oxides, considérés comme acides, sous le nom d'*acide antimonieux*, et d'*acide antimonique*, d'après lesquelles il établit que l'acide antimonieux contient 4 fois, et l'acide antimonique 5 fois autant d'oxygène que la base qui les neutralise. M. Thomson, qui avait déjà connaissance du changement d'idée de M. Berzelius sur la composition du second oxide d'antimoine lors de la publication de son mémoire sur le sulfure, paraît peu disposé à admettre la nouvelle composition de cet oxide, et en effet son analyse de sulfure n'est pas d'accord, comme on a vu, avec cette composition, puisqu'elle l'était à-peu-près avec la première.

Néanmoins l'exactitude connue que M. Berzelius apporte à ses expériences me porte à adopter son dernier résultat, sur ce second oxide, comme le plus probable, tant qu'on ne lui oppose aucune

expérience postérieure aux siennes, d'autant plus que l'analyse de M. Thomson même indiquait déjà une quantité d'oxygène un peu moindre que celle qu'aurait exigé la relation d'abord supposée, avec le premier oxide.

Quant à la composition du premier oxide en molécules, et à la détermination de la molécule d'antimoine, on aurait pu encore concilier celle qui résultait des premières analyses de M. Berzelius, et que nous avons adopté, avec cette nouvelle composition du second oxide, si on adoptait la relation entre les trois oxides, telle que M. Berzelius l'avait établie dans les *Annals of philosophy*, d'après laquelle l'oxygène du premier oxide était à celui du dernier comme 3 à 6, ou comme 2 à 4; car on aurait pu supposer, comme auparavant 2 molécules d'oxygène dans le premier, et 4 dans le dernier, et alors le second oxide aurait été au premier précisément ce que l'oxide intermédiaire du fer est au protoxide du même métal, et on aurait pu le concevoir de même comme formé de la combinaison de l'oxide à 2 molécules, ou du premier oxide avec un oxide à 3 molécules, encore inconnu, et cela dans la proportion d'un à deux; mais le changement apporté depuis par M. Berzelius à la composition du 3.^e oxide aussi, d'après lequel la quantité d'oxygène y est à celle du second oxide comme 5 à 4, et l'accord qu'il trouve dans la composition des antimoniates avec ce nouveau changement rend maintenant cette hypothèse peu probable, puisqu'il faudrait alors admettre $3\frac{1}{3}$ molécules d'oxygène pour une de métal dans cet oxide.

Je crois donc qu'il n'y a pas d'autre modification à apporter aux dernières idées de M. Berzelius, que de réduire à la moitié les nombres de molécules d'oxygène qu'il admet dans les trois oxides, savoir à $1\frac{1}{2}$, 2, et $2\frac{1}{2}$, en sorte que le dernier oxide, ou l'*acide antimonique* devienne analogue à l'*acide nitrique*, et par conséquent d'adopter aussi pour la

molécule de l'antimoine la moitié de celle à laquelle M. Berzelius s'est fixé, savoir 8,0645, ce qui fait 129 en prenant pour unité la molécule de l'hydrogène, nouvelle évaluation. Cette évaluation rapproche ce métal des autres avec lesquels il a de l'analogie par ses propriétés, au lieu que la masse de molécule qui résulte de la nouvelle hypothèse de M. Berzelius sans cette modification, serait tout-à-fait improbable pour un métal assez léger, et qui ne paraît pas moins oxigénique, ou plus electro-positif que l'étain. Je crois donc que l'on peut s'y arrêter, comme étant la plus probable dans l'état actuel de nos connaissances.

Il faut remarquer que quelque hypothèse qu'on adopte sur la composition des oxides d'antimoine, le sulfure de ce métal reste toujours analogue au premier oxide, et que par conséquent dans celle que nous avons adopté il contient une molécule et demie de soufre pour une molécule de métal (29).

30. *De l'Arsenic, et de ses combinaisons.* Dans mon dernier mémoire j'avais supposé, comme tous les chimistes le croyaient alors, que l'oxigène de l'oxide d'arsenic était à celui de l'acide arsenique comme 2 à 3, et d'après cela que le premier contenait deux molécules, et le second 3 molécules d'oxigène pour une de métal. En partant ensuite de l'analyse du sulfure d'arsenic par Laugier, 58 de métal et 42 de soufre, et supposant ce sulfure composé de deux molécules de soufre sur une de métal, j'avais obtenu 84 pour la molécule de l'arsenic en prenant pour unité l'hydrogène; d'après cela l'oxide d'arsenic devait contenir 35,7 d'oxigène sur 100 de métal, et l'acide arsenique 47,9, résultats assez conformes à ce que les expériences directes avaient appris. Ces évaluations s'accordaient aussi à très-peu-près avec les conclusions que M. Berzelius avait tiré des analyses de l'arsenite, et de l'arseniate de plomb, en supposant que l'oxide d'arsenic,

ou acide arsenieux contient dans le premier trois fois autant d'oxygène que la base, et l'acide arsenique dans le second deux fois autant d'oxygène que la base. Cependant cette composition des arsenites et des arseniates ne présentant point la relation que M. Berzelius avait établie pour les acides qui contiennent le nombre de molécules supposé, pouvait déjà jeter quelque doute sur la composition des acides mêmes arsenieux et arsenique. En effet M. Berzelius étant revenu depuis sur ce sujet (*Annals of philosophy* T. 3) crut trouver ses premières analyses des arsenites, et des arseniates inexactes, et ayant fait d'un autre côté une nouvelle analyse aussi de l'acide arsenieux, il trouva que 100 parties d'arsenic y sont unies au moins avec 43,616 d'oxygène au lieu d'environ 35; ce résultat s'est trouvé à-peu-près d'accord avec sa nouvelle analyse de l'arsenite de plomb, en supposant que l'acide y contienne quatre fois l'oxygène de la base; et avec la nouvelle analyse de l'arseniate en y supposant dans l'acide trois fois autant d'oxygène que dans la base, en retenant d'ailleurs toujours la relation de 2 à 3 entre l'oxygène de l'acide arsenieux, et celui de l'acide arsenique. Ainsi d'après ces résultats la composition des deux oxides ou acides en molécules aurait pu rester la même que nous avons admise; l'évaluation seulement de la molécule de l'arsenic aurait été entièrement différente. Mais en outre M. Berzelius ayant cru trouver un autre oxide d'arsenic inférieur à l'oxide blanc, et dont l'oxygène serait à celui de ce dernier comme 3 à 4, fut conduit à supposer que dans l'oxide blanc, ou acide arsenieux il y a déjà 4 molécules d'oxygène au lieu de 2, et que par conséquent il y en a 6 dans l'acide arsenique; et d'après ces suppositions il fixe alors la molécule de l'arsenic à 8,4 environ, en prenant pour unité celle de l'oxygène.

D'un autre côté M. Thomson ne croyant pas que ces nouveaux travaux de M. Berzelius pussent renverser les résultats établis par

les autres chimistes, et par Berzelius même, d'après ses expériences antérieures, sur la quantité d'oxygène dans l'oxide d'arsenic, et dans l'acide arsenique, est revenu à l'analyse directe de ce dernier (Annales de chimie mars 1815) et a trouvé que 100 d'arsenic prennent 52,4 d'oxygène, résultat peu différent de ceux trouvés par les autres chimistes, et qui supposent toujours la relation de 3 à 2 entre l'oxygène de cet acide, et celui de l'oxide, et admettant en conséquence la même composition que ci-dessus de l'acide, et de l'oxide en molécules, nous ramène à-peu-près à notre première évaluation de la molécule de l'arsenic.

Mais M. Berzelius s'occupa lui-même de nouveau dernièrement de l'analyse directe des acides arsenieux et arsenique, et il fut conduit à des résultats différens de tous ceux qui précèdent, ainsi qu'il nous l'apprend dans ses *Nouvelles expériences sur les proportions chimiques* (Annales de chimie et de physique juin 1817), et dans son dernier ouvrage. Ces résultats, tels qu'il les rapporte dans cet ouvrage sont les suivans. La proportion d'oxygène dans l'acide arsenique est de 53,178 parties d'oxygène pour 100 de métal, ce qui s'accorde à-peu-près avec le résultat de Thomson, et ceux des autres chimistes; mais la quantité d'oxygène dans l'acide arsenieux au lieu d'être à celle-là dans le rapport de 2 à 3 comme on l'avait supposé jusqu'ici, est dans le rapport de 3 à 5 ainsi que cela a lieu dans les acides phosphoreux et phosphorique, selon les derniers travaux de M. Berzelius qui sont, comme on a vu, d'accord avec ceux de M. Dulong; et ainsi 100 de métal en prennent 31,907 d'oxygène pour former l'acide arsenieux, au lieu d'environ 33 que d'autres chimistes avaient trouvé dans cet acide. M. Berzelius a trouvé aussi que les capacités de saturation des acides arsenieux, et arsenique étaient d'accord avec cette relation de 3 à 5 dans leur oxygène. Enfin d'après ses expériences l'orpiment offre un

dégré de sulfuration de l'arsenic analogue au degré d'oxigénéation de l'acide arsenieux, et dans le réalgar la dose de soufre est à celle qui se trouve dans l'orpiment comme 2 à 3. D'après ces résultats M. Berzelius suppose que dans l'acide arsenieux il y a 3 molécules, et dans l'acide arsenique 5 molécules d'oxigène pour une de métal, et il fixe en conséquence la molécule de l'arsenic à 9,4077 en prenant pour unité celle de l'oxigène. Mais en admettant ces résultats de M. Berzelius, comme étant le plus probablement conformes à l'état des choses, je pense que l'analogie avec l'acide nitrique, et autres, nous porte naturellement à n'admettre qu'une molécule et demie d'oxigène dans l'acide arsenieux ou oxide arsenic, et $2\frac{1}{2}$ molécules dans l'acide arsenique, comme nous l'avons fait pour les acides de phosphore, et en conséquence à réduire à la moitié la molécule de l'arsenic adoptée par M. Berzelius, ce qui donne pour cette molécule 4,70385 en prenant pour unité, celle de l'oxigène, ou 75 environ en prenant pour unité celle de l'hydrogène, nouvelle évaluation. M. Berzelius même montre quelque doute sur le choix entre ce système, et celui qu'il embrasse; mais il se décide sur ce qu'on n'a, dit-il, aucun sujet de croire qu'il existe une composition de deux atomes d'un élément avec cinq atomes d'un autre (car c'est à quoi revient la proportion de 1 à $2\frac{1}{2}$) ailleurs que dans les acides *anomaux* du phosphore et de l'arsenic. Mais on a vu que l'acide nitrique, et l'acide chlorique nous offraient des exemples de cette composition, et comment ces sortes de composés pouvaient être ramenées à la théorie des combinaisons à doses multiples; ainsi les acides de phosphore et d'arsenic ne sont pas plus anomaux que ceux que je viens de citer, en y admettant une composition analogue (30). Il est vrai que d'un autre côté l'évaluation de la molécule de l'arsenic qui résulte de notre hypothèse peut paraître trop petite si on la compare avec celle des autres métaux qui ont

à-peu-près la même densité, et le même degré d'oxigénicité, et une molécule double, telle que l'admet M. Berzelius, s'y accorderait mieux; mais cette considération qui se rapporte à l'arsenic dans l'état solide ne peut détruire la force des analogies qui fixent la molécule dont il s'agit, telle qu'elle serait probablement dans l'arsenic supposé gazeux, et il est possible qu'il se fasse une réunion de deux molécules en une dans le passage de l'état gazeux à l'état solide et liquide, selon l'idée que j'ai avancé à cet égard en général dans la première partie. Peut-être est ce qu'à cette petitesse de la molécule à l'état gazeux, et à la grosseur qu'elle acquiert par le redoublement dans l'état solide, qu'il faut attribuer ces qualités ambigües, par lesquelles l'arsenic paraît tenir d'un côté aux substances acidifiables non métalliques, et de l'autre aux substances métalliques, ainsi, qu'on l'a remarqué depuis long-tems (a).

(a) Les systèmes analogues que M. Berzelius a trouvé, comme on vient de voir pour le phosphore et l'arsenic, relativement à leurs degrés d'oxigénation se confirment mutuellement, vu l'analogie qui paraît avoir lieu entre ces deux substances; les observations de M. Mitscherlich, dont nous avons dit un mot en général dans la première partie sont encore en faveur de ce rapprochement; car elles prouvent que les formes cristallines des phosphates, et des arseniates sont, si non tout-à-fait identiques, comme il le prétend, du moins très-peu différentes, et assurément analogues. D'un autre côté ce genre d'observations serait aussi favorable à la manière de voir de M. Berzelius, qui sépare des deux acides phosphorique et arsenique des acides à $2\frac{1}{2}$ molécules d'oxigène, auxquels au contraire je les suppose analogues; car M. Mitscherlich remarque que les formes cristallines des nitrates, et des hypo-sulfates sont tout-à-fait différentes de celles des phosphates, et des arseniates; mais les divisions et réunions de molécules qui peuvent avoir lieu d'une manière différente soit dans la solidification de ces acides, soit dans la formation des sels, peuvent encore ici détruire une analogie qui probablement aurait lieu à l'état de gaz. Cette remarque pourra s'appliquer de même à d'autres cas où l'analogie des formes cristallines pourrait se trouver en opposition apparente avec les résultats suggérés par l'analogie des combinaisons, et elle restreint beaucoup l'usage qu'on pourrait essayer de faire de cette considération des formes cristallines pour se déterminer entre différentes hypothèses sur la composition des corps en molécules.

31. *Résumé de cette 2.^e partie.* En prenant les différentes substances que nous avons examiné, par rapport à la masse de la molécule, on voit que les hypothèses auxquelles nous nous étions arrêtés dans les mémoires précédens sont encore pour la plupart celles qui paraissent les plus probables dans l'état actuel de nos connaissances, et celles qu'admet aussi M. Berzelius en les traduisant s'il le faut, de sa théorie dans la notre, et avec quelque petite altération dans les valeurs numériques, d'après ses dernières expériences. Il faut en excepter quelques unes, pour lesquelles ces expériences ont fait varier entièrement le système des degrés d'oxidation qu'elles paraissaient présenter d'après les anciennes expériences moins exactes, et pour lesquelles j'ai cru devoir en général adopter aussi les nouvelles idées de M. Berzelius, en modifiant seulement quelque fois ses hypothèses de manière à obtenir la moitié ou le double de la molécule qu'il en déduit, et rendre par là la série de ces molécules plus conforme aux analogies que les différentes substances présentent entr'elles à cet égard. Ce n'est pas au reste ici le lieu de rassembler ces analogies, et de faire une classification des substances sur le rapport de la masse de leurs molécules; ce serait là l'objet d'un travail à part, dont je pourrai m'occuper un jour.

Quant aux combinaisons binaires de ces substances, que nous avons eu occasion de considérer, indépendamment des faits généraux qu'on connaissait déjà, elles nous présentent plusieurs résultats que je vais rappeler ici en peu de mots.

1.^o Les combinaisons par moitiés de volumes ont lieu pour plusieurs corps gazeux, et par analogie aussi par moitié de molécules pour les autres, et nous avons vu comment on peut les ramener à la théorie des combinaisons multiples.

2.^o Quelques substances paraissent se combiner soit par volumes, ou molécules entières, soit par demi-volumes, ou demi-molécules,

comme l'oxygène avec l'azote, tandis que d'autres paraissent affecter de se joindre par des volumes intermédiaires entre deux nombres entiers comme l'oxygène avec le chlore.

3.° Les combinaisons correspondantes, c'est-à-dire qui se forment dans des circonstances semblables, et par décomposition mutuelle entre différentes substances sont quelque fois formées des mêmes nombres de molécules, comme celles de l'oxygène et du soufre avec les autres corps, et quelque fois au contraire par un nombre de molécules double pour un corps, que pour un autre; c'est par exemple, comme on a vu, la relation qui existe entre le chlore et l'oxygène dans leurs combinaisons avec les autres corps (31).

4.° Tout confirme jusqu'ici la loi générale, que le volume du composé gazeux dans les composés binaires à doses multiples est double du volume du composant qui n'y entre que pour un volume; les exceptions à cet égard ne consistent, du moins d'après les hypothèses que nous avons adopté, qu'en deux ou trois exemples, où ce redoublement de volume n'a pas lieu, et le volume reste égal à celui du composant qui n'entre que pour un volume dans la combinaison (32). Il n'y a pas d'exemple connu et bien constaté de quadruplication, ni d'autre relation plus compliquée; les doutes de ce dernier genre que quelques composés paraissaient présenter à l'époque de mes mémoires ont disparu par des expériences plus exactes (le gaz euchlorine).

5.° Dans quelque exemple de combinaisons gazeuses à doses fractionnaires, et qu'on ramène à la théorie des combinaisons multiples par des combinaisons multiples préexistantes, le redoublement de volume n'a lieu probablement que par rapport à la formation de l'un des composés immédiats, et non par rapport à l'autre (le deutocide de chlore).

Enfin nous rappellerons ici que dans quelques combinaisons ternaires gazeuses dont nous avons parlé (le gaz phosgène, et les gaz acides chloro-cyanique, et hydro-cyanique), et qu'on peut considérer comme résultant de la réunion d'un composé binaire avec une substance simple, on observe que le redoublement a lieu dans la formation du composé ternaire, lorsqu'il n'a pas eu lieu dans celle du composé binaire, mais non dans le cas contraire; en sorte qu'il n'y a toujours dans ce cas, du moins d'après le petit nombre d'exemples que nous en avons, que redoublement, et non quadruplication de volume dans le composé final relativement à celui des corps qu'on prend pour base de la combinaison (33).

ANNOTAZIONI

E questa la Memoria dell'Avogadro, che io chiamo *classica*, pubblicata nel principio del 1821, ma scritta nel 1820. Si vegga il *Discorso storico-critico* nel Cap. I.

(1) [Pag. 123] Ricorda la sua legge o ipotesi emessa nel 1811 e 1814.

Si noterà che questa lunga Memoria, e anche l'altra pubblicata nello stesso anno 1821, trovansi riassunte nel *Bulletin des sciences mathématiques, astronomiques, physiques et chimiques* de FÉRUSSAC, 1826, t. V, pag. 39, e questo riassunto incomincia colle parole:

« Dans ce Mémoire, l'auteur rappelle les idées qu'il avait émises sur la théorie « qui en fait l'objet, en 1811 et 1814, dans le *Journal de Physique de Lamétherie*, « et examine jusqu'à quel point les travaux postérieurs des chimistes et des « physiciens les ont confirmées, modifiées ou étendues ».

« Il insiste en particulier sur quelques points de cette théorie, dans lesquels « sa manière de voir introduit une simplicité et une généralité, qui ne se trouvent « point, à son avis, dans la manière dont on les envisage ordinairement ».

E più avanti:

« Les gaz sous une même pression et température égale contiennent tous le « même nombre de molécules intégrantes, ou que leurs molécules sont toujours à « égale distance, supposition d'après laquelle les densités des gaz représentent « nécessairement les masses de ces molécules, et leur rapport en volume les « nombres relatifs de molécules dans les combinaisons ».

In questa Memoria spesse volte la parola *atomo* è usata nel significato di *molecola*.

(2) [Pag. 127] Fa notare che l'*azoto* ed il *cloro* si debbono considerare come gas semplici e non corpi composti come invece ammetteva ancora Berzelius; e come da questi due gas si possano ottenere altri composti gassosi che confermano la sua legge.

(3) [Pag. 128] Egli insiste sempre sul rapporto 1:16 tra il peso dell'atomo o della molecola dell'idrogeno e dell'atomo o della molecola di ossigeno.

(4) [Pag. 131] Tutto questo capitolo N. 2 sembra scritto da un chimico moderno. E perchè non fu mai citato questo bel periodo anche dai chimici italiani, mentre tanto volentieri si ricordavano e trascrivevano dei brani dell'Ampère, molto meno chiari e moderni?

Si può essere più chiari? Evidentemente si scorge che egli formulava la sua legge sotto aspetti diversi, come realmente nell'insegnamento si deve fare ancora oggi; cioè egli chiaramente diceva che: 1° Volumi eguali di gas, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono un eguale numero di molecole; 2° I volumi corrispondono alle molecole e che quindi dire volume e molecola è la stessa cosa; 3° I centri delle molecole sono ad uguale distanza; 4° I pesi delle molecole sono proporzionali alle densità gassose.

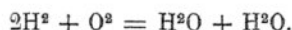
(5) [Pag. 132] Accenna anche qui alla *divisibilità* delle molecole.

(6) [Pag. 133] Come si vede egli ammette che la molecola possa essere anche solamente monoatomica. Gaudin ha poi insistito, nel 1833, su questo concetto.

A pag. 133-134 l'Avogadro generalizza le leggi di Gay-Lussac sulle combinazioni gassose. E questa generalizzazione si trova ben esposta e formulata anche nel *Bull. de Férussac*, 1826, t. V, pag. 40-41.

(7) [Pag. 135] Insiste sempre sulla divisibilità delle molecole.

(8) [Pag. 137] Qui, e nel periodo seguente, fa vedere che l'acqua è veramente originata da una molecola di ossigeno che reagisce con due molecole di idrogeno e quindi coi simboli moderni s'avrebbe:



Non si può essere più chiari.

(9) [Pag. 150] Cioè COCl^2 , HCN , CNCl . Si vegga più avanti.

Stabilisce il principio che i composti organici sono formati secondo le stesse leggi dei corpi inorganici.

Si noti bene con quanto acume in questi capitoli 2°, 3°, 4°, 5° [pag. 143 a 153] l'Avogadro sino dal 1820 faceva osservare che le stesse leggi debbono regolare le combinazioni chimiche dei corpi inorganici e dei corpi organici, Nella seconda Memoria del 1821 discute più ampiamente questa questione. Veggasi il *Discorso storico-critico*, Cap. I.

(10) [Pag. 154] Non accetta l'ipotesi di Prout.

(11) [Pag. 156] Qui, come precedentemente, discorre della molecola che è presa nel senso di atomo.

Osserva come la legge di Petit e Dulong possa servire a decidere la scelta fra più pesi atomici.

(12) [Pag. 162] In tutto questo capitolo insiste sul rapporto 1:16 tra l'idrogeno e l'ossigeno e sulla composizione volumetrica dell'acqua.

(13) [Pag. 163] Sono giuste le considerazioni sull'acqua ossigenata, che considera come H^2O^2 e come formata da 1 volume di idrogeno e un egual volume di ossigeno. Confronta H^2O e H^2O^2 con N^2O e N^2O^2 . Ed a pag. 180 nell'articolo 3, alla fine, torna di nuovo sull'acqua ossigenata e prevede ciò che fu poi dimostrato da Thenard.

(14) [Pag. 167] In tutto questo articolo 2 applica la sua legge ai composti dell'azoto ed arriva alle formole: N^2O , N^2O^2 , N^2O^3 , N^2O^4 , N^2O^5 . Spiega la formazione

del protossido d'azoto già come aveva fatto nel 1816 cioè conformemente alla divisibilità delle molecole:

$$\frac{2\text{N}^2 + \text{O}^2}{2} = \text{N}^2\text{O}$$

e pel biossido d'azoto:

$$\frac{\text{N}^2 + \text{O}^2}{2} = \text{NO}.$$

Si confronti questo modo di considerare la composizione dei composti di azoto e ossigeno con quello esposto dal Dumas nel suo *Traité de Chimie*, 1828, vol. I, pag. LXI. Egli dice:

« Prenons un exemple:

- « 2 at. azote + 1 at. oxigène = protoxide d'azote;
- « 1 at. azote + 1 at. oxigène = deutoxide d'azote;
- « 1 at. azote + 2 at. $\frac{1}{2}$ oxigène = acide hyponitieux;
- « 1 at. azote + 2 at. oxigène = acide nitieux;
- « 1 at. azote + 2 at. $\frac{1}{2}$ oxigène = acide nitrique ».

Quanta maggiore chiarezza ed esattezza nel quadro dato da Avogadro! Probabilmente nell'opera del Dumas vi è anche qualche errore tipografico.

(15) [Pag. 170] Anche qui insiste sulla composizione volumetrica dell'ammoniaca:

$$\frac{\text{N}^2 + 3\text{H}^2}{2} = \text{NH}^3.$$

(16) [Pag. 178] Anche pei composti ossigenati del cloro l'Avogadro fa delle considerazioni importanti che poi furono accettate dai chimici. Berzelius nel suo *Essai* del 1819, pag. 124, non discorre del cloro ma bensì del radicale dell'acido muriatico (M). Considera il cloro come l'ossido del radicale muriatico ($M = \text{Murium}$) cioè come ($M + 2\text{O}$) ed i suoi gradi di ossidazione sarebbero $M + 3\text{O}$, $M + 4\text{O}$, $M + 6\text{O}$, $M + 8\text{O}$ e $M + 9\text{O}$ oppure $M + 10\text{O}$. Invece Avogadro considera il cloro come un corpo semplice ed arriva alle formole moderne Cl^2O , Cl^2O^2 , Cl^2O^3 , Cl^2O^4 . Formole queste ammesse poi dal Berzelius solamente nel 1835. Però mentre Avogadro trova il rapporto fra l'atomo di idrogeno e quello di cloro 1:36,1, il Berzelius ancora nel 1835 (V. *Essai*, 2^a ediz., 1835, pag. 97) dà il rapporto: 1:17,735. Questo ultimo poi raddoppiato dà il numero più esatto 35,47.

(17) [Pag. 188] In questo articolo 4, *Del carbonio*, dà la composizione volumetrica esatta: del cianogeno CN, contrariamente al Gay-Lussac che dava C^2N , dell'ossicloruro di carbonio COCl^2 , dell'acido cianidrico HCN, e dell'acido clorocianico o cloruro di cianogeno CNCl . Come si vede Avogadro considera come cosa naturale la sostituzione dell'idrogeno col cloro. A pag. 183 fa osservare che il rapporto fra i pesi atomici dell'idrogeno e del carbonio deve essere 1:12.

(18) [Pag. 194] Come si vede egli anche per i composti dello zolfo arriva alle formole moderne: SO^2 , H^2S , SO^3 , CS^2 . Trova delle analogie fra l'anidride carbonica e l'anidride solforosa, cioè: CO^2 e SO^2 .

(19) [Pag. 202] In questo articolo fa notare le analogie fra gli acidi nitroso-nitrico e gli acidi fosforoso-fosforico. Trova che l'idrogeno fosforato ha una composizione PH^3 analoga a quella dell'ammoniaca NH^3 ; e questa è una osservazione veramente originale.

Egli è stato il primo a stabilire bene le analogie fra i composti dell'azoto, del fosforo, dell'arsenico e dell'antimonio ed a rappresentarli con formole affatto moderne. Come si vedrà anche più avanti e prima ancora che Dumas nel 1828 classificasse in un solo gruppo il fosforo, l'arsenico e come appendice l'azoto.

(20) [Pag. 204] Dopo aver fatto vedere che i due cloruri di fosforo sono PCl^3 e PCl^5 nota come O equivalga a H^2 e quindi a Cl^2 e così H equivalga a Cl.

(21) [Pag. 204] Cioè S equivale a O.

(22) [Pag. 206] Giusto è il raffronto fra cloro e fluore come tra lo solfo e l'ossigeno. Tutto questo articolo che riguarda il fluore è importantissimo; Avogadro dice chiaramente che il fluoruro di silicio deve essere SiF^4 .

(23) [Pag. 207] Insiste anche qui sull'equivalenza di F^2 a O e di Cl^2 a O.

(24) [Pag. 212] Belle sono tutte queste considerazioni sul boro ed arriva alle formole moderne B^2O^3 , BCl^3 e BF^3 adottate poi da Berzelius, ed all'equivalenza di Cl^2 con O.

(25) [Pag. 216] Anche qui il nome di molecola è preso nel senso di atomo; ma ad ogni modo fa notare che l'atomo o molecola di calcio è un po' più grande di quella del potassio come quella del magnesio relativamente al sodio, ed invero si ha:

calcio	40,0	magnesio	24,3
potassio	39,1	sodio	23

(26) [Pag. 221] Tutto questo articolo 16 sul silicio è importantissimo ed arriva alle formole esatte SiO^2 , SiF^4 , SiCl^4 .

(27) [Pag. 222] Anche qui arriva all'equivalenza di Cl^2 a O. Alla fine di questo articolo 27 l'Avogadro esprime il desiderio che siano determinate direttamente le densità di vapore del mercurio, del solfo e del fosforo, il che fu poi fatto poco dopo dal Dumas e dal Mitscherlich.

Per lo solfo come per l'arsenico ed altri elementi ammette che la grandezza molecolare possa variare colle diverse condizioni, come ad esempio della temperatura. Si sa che poco dopo Dumas trovò S^2 e S^6 .

(28) [Pag. 234] Fa sempre rilevare le analogie tra i vari elementi.

(29) [Pag. 243] In tutto questo articolo 29 l'Avogadro fa vedere bene le analogie tra i composti di Sb e quelli di As, P e N ed arriva alle formole Sb^2O^3 , Sb^2O^4 , Sb^2O^6 e Sb^3S^3 .

A proposito dell'antimonio si osservi che Avogadro trova il peso atomico 129, mentre Berzelius nel 1819 dava 162 e nel 1828 lo stesso Berzelius dava 129,24.

Così pure per l'arsenico: Avogadro ammette 75 mentre Berzelius nel 1819 dava 150, ma nel 1828 anch'egli dà 75.

(30) [Pag. 246] Anche qui le analogie lo conducono alle formole esatte dei composti arsenicali ed al peso atomico dell'arsenico = 75.

(31) [Pag. 249] Accenna ancora all'equivalenza di Cl² con O.

(32) [Pag. 249] Torna sulla sua generalizzazione delle leggi di Gay-Lussac.

(33) [Pag. 250] Da tutta questa Memoria si scorge che l'Avogadro era al corrente dei lavori dei principali chimici e fisici del suo tempo. E si noti bene, se si trasforma in formole la composizione dei singoli corpi data dall'Avogadro in questa Memoria, si trovano identiche alle formole moderne, cioè: H², O², H²O, H²O², NH³, N², N²O, NO, N²O³, N²O⁵, Cl², HCl, Cl²O, Cl²O³, Cl²O⁵, Cl²O⁷, CO, CO², COCl², C²N², CNCl, HCN, S², H²S, SO², SO³, CS², PH³, P²O³, P²O⁵, As²O³, As²O⁵, Sb²O³, Sb²O⁴, Sb²O⁵, PCl³, PCl⁵, F², HF, SiO², SiF⁴, SiCl⁴, B²O³, BF³, BCl³, ecc. Uniformità perfetta che non trovasi in nessun autore del tempo.

Se si esaminano attentamente i pesi molecolari, riferiti a H = 1, e dati dall'Avogadro in questa Memoria, si scorge che corrispondono quasi esattamente ai moderni. Se non che essendo riferiti alla mezza molecola dell'idrogeno in questo caso quasi tutti questi numeri rappresentano i pesi atomici. In nessun libro di quel tempo si trovano numeri più esatti:

	Avogadro (1821)	Moderni
Idrogeno	1	1
Ossigeno	16	16
Azoto	13,97	14
Cloro	33,74	35,4
Carbonio	12,08	12,0
Solfo	32,6	32
Fluore	18,0	19,0
Acqua	9,01	9,0
Argento	107,97	107,9
Potassio	78,4 (1)	39,1
Calcio	82 (1)	40
Arsenico	75	75

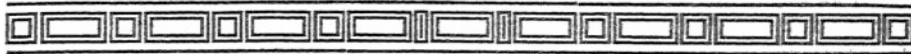
Poco dopo il Gaudin nel 1833 tenendo conto dei nuovi dati sperimentali arrivò anch'egli a dei pesi atomici molto esatti e corrispondenti a quelli che poi si ammisero dopo il 1860 quando si accettò in tutta l'estensione la legge di Avogadro (Si veggia *Amedeo Avogadro e la Teoria molecolare* di I. GUARESCHI, pag. 47, Torino, Unione Tip.-Editrice Torinese, 1901).

(1) Che diviso poi per 2 dà 39,2, e pel calcio = 41.

NOTE

SUR LA NÉCESSITÉ DE DISTINGUER LES MOLÉCULES INTÉ-
GRANTES DES CORPS DE LEURS ÉQUIVALENTS CHIMIQUES
DANS LA DÉTERMINATION DE LEURS VOLUMES ATOMIQUES⁽¹⁾.

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, Genève 1849, t. XI, pag. 285-298.



La plupart des auteurs qui se sont occupés des volumes atomiques des corps solides ou liquides se sont contentés de prendre pour ces volumes, quant aux corps simples, le quotient que l'on obtient en divisant leur poids atomique, ou leur équivalent chimique généralement reçu, par leur densité ou poids spécifique; et quant aux corps composés ils ont employé pour le poids de leur atome, à diviser par la densité, celui résultant immédiatement de la réunion d'atomes simples, représentée par la formule chimique qu'on leur attribue ordinairement. Ils ont été conduits par là, pour les corps simples, à des valeurs des volumes atomiques très-différentes d'un corps à l'autre, ou du moins entre certains groupes de ces corps, pour chacun desquels ils ont trouvé des volumes atomiques à peu près égaux. Quant aux corps composés ils ont cru pouvoir conclure de la comparaison de leurs volumes atomiques ainsi déterminés avec ceux des corps simples leurs composants, que les premiers étaient en général la somme des volumes particuliers des divers atomes compris dans leur formule chimique; cependant comme cette conclusion ne se trouvait pas, dans la plupart des cas, conforme à l'expérience, ils ont souvent attribué aux volumes atomiques des corps simples dans leurs composés des valeurs différentes de celles qui leur appartenaient

à l'état libre, et quelquefois une valeur nulle, selon que cela était nécessaire pour satisfaire aux observations (1).

Mr. Marignac a donné dans la *Bibliothèque Universelle de Genève* (4^{me} série, tome I^{er}, 1846, n° 1; *Archives des sciences physiques et naturelles*) un extrait des travaux des divers auteurs qui ont suivi cette marche dans l'étude des volumes atomiques entre lesquels ceux de Mr. Hermann Kopp sont les plus remarquables et les plus complets. Mr. Marignac, sans émettre aucune opinion particulière sur ces travaux, a cru cependant devoir signaler l'arbitraire dont sont affectées les différentes suppositions que ces auteurs ont dû admettre pour faire accorder avec leur manière de voir les densités observées des corps composés.

Mais antérieurement même à la publication de cet article de Mr. Marignac, j'avais inséré dans le même recueil (*Bibliothèque Universelle*, mai 1845, tome XXVII) l'extrait d'un Mémoire lu par moi à l'Académie des sciences de Turin, et publié dans le tome VIII, 2^{me} série de ses Mémoires (a); et peu de temps après j'ai aussi inséré dans la *Bibliothèque Universelle* (4^{me} série 1846, n° 3) l'extrait d'un second mémoire sur les volumes atomiques, relatif aux corps composés, lu postérieurement à la même Académie, et dont l'original se trouve dans le même volume VIII, 2^{me} série des mémoires de cette Académie. Dans ces deux mémoires j'ai envisagé la doctrine des volumes atomiques sous un point de vue entièrement différent de celui de Mr. Kopp, et des auteurs qui en ont suivi les traces, et comme les principes que j'ai proposés à cet égard ne paraissent pas avoir été pris en considération par ceux qui se sont occupés plus

(a) Un extrait de ce Mémoire se trouve aussi dans les *Annales de Chimie et de Physique*, juillet 1845.

récemment de cet objet, je crois devoir rappeler ici ces principes avec quelques nouveaux développements, en me rapportant au reste, pour les détails des résultats, aux mémoires mêmes, et aux extraits que j'en ai donnés dans les collections citées.

J'ai depuis longtemps fait remarquer la nécessité d'admettre que des volumes égaux de gaz quelconques, sous la même température et pression, renferment un nombre égal de molécules intégrantes, telles qu'elles sont pour ces corps dans l'état gazeux, ou, ce qui revient au même, que ces molécules y sont pour tous à la même distance, ou en d'autres termes encore qu'elles y ont des volumes égaux, en sorte que la densité des différents gaz est proportionnelle à la masse de leurs molécules intégrantes (*Voyez Journal de Physique*, de la Metherie, juillet 1811, et février 1814). Ampère a depuis adopté ce principe, sans lequel il serait difficile de se rendre raison des faits qui constituent la *Théorie des volumes* dans les combinaisons gazeuses établie par Mr. Gay-Lussac; et on peut même dire que ce principe est aujourd'hui, au moins implicitement, admis par tous les physiciens et les chimistes qui font des applications de cette théorie (2).

Les volumes atomiques de tous les corps simples (pour nous occuper d'abord de ceux-ci), rapportés à leur molécule intégrante, sont donc égaux pour ces corps pris à l'état de gaz sous la même température et pression. Il ne s'ensuit pas que ceux de ces mêmes corps à l'état solide ou liquide doivent l'être aussi, à cause de l'influence que peut y exercer en cet état l'attraction moléculaire, tandis que cette influence paraît devenir insensible à la distance où les molécules se trouvent dans l'état gazeux, la force répulsive du calorique ou autre corps impondérable interposé entre elles pouvant seule s'y manifester. Néanmoins il est naturel de croire, que la différence de volume atomique ne peut être très-grande, même à l'état solide, pour les corps qui se

rapprochent par leurs propriétés chimiques, et que celle qui peut y avoir lieu doit dépendre de ces propriétés mêmes; et ces propriétés doivent avoir principalement leur source dans leur qualité électrochimique plus ou moins positive ou négative, qualité qui règle toutes leurs affinités.

Or, j'ai fait remarquer dans le premier de mes deux mémoires cités, que pour un nombre assez considérable de corps simples, en supposant leurs molécules représentées par leurs atomes chimiques mêmes, les corps les plus électro-positifs ont le plus grand volume atomique, et les corps les plus électro-négatifs le moindre. Si donc cela ne se vérifie pas pour quelques autres corps simples, lorsqu'on divise simplement leur poids atomique par leur densité, il devient très-vraisemblable que c'est que leur molécule intégrante n'est pas réellement représentée par le poids de leur atome, tel qu'on l'admet d'après les considérations chimiques, mais qu'elle résulte ou de la réunion de plusieurs de ces atomes en un seul, ou du partage de l'atome chimique en plusieurs parties, en sorte que c'est le double, le triple, etc., ou bien la moitié, le quart, etc., du poids atomique reçu que l'on doit diviser par leur densité pour obtenir leur véritable volume atomique.

La réunion de plusieurs atomes en un seul pour former la molécule intégrante n'a rien que d'admissible en elle-même; quant au partage d'un atome ou équivalent en plusieurs parties, on pourrait avoir quelque difficulté à l'admettre, à cause de l'idée d'indivisibilité attachée au mot *atome*, mais il faut remarquer que les masses des atomes rapportés à celui de l'oxygène pris pour unité ou exprimé par cent ne représentent que des rapports qui restent les mêmes, soit qu'on les considère comme ayant lieu entre des molécules physiquement indivisibles, ou qu'on les conçoive entre des nombres égaux

de ces molécules ou atomes indivisibles. Si donc on suppose que la molécule de l'oxygène, à laquelle on rapporte celles de tous les autres, soit l'assemblage de plusieurs de ces atomes, il en sera de même des molécules de tous les autres corps, dont on a déterminé ainsi le poids atomique; et ce sont ces groupes ou assemblages de molécules qui seront susceptibles de se diviser, de manière à changer leur rapport avec la molécule de l'oxygène.

Cette division des atomes chimiques doit d'ailleurs être admise nécessairement dans la théorie des volumes gazeux dont j'ai parlé plus haut; car si, par exemple, un volume de gaz oxygène en se combinant avec deux volumes d'hydrogène forme deux volumes de vapeur d'eau, la molécule de l'oxygène, qui était représentée par la densité de son gaz, devra nécessairement se partager en deux molécules, puisqu'elle doit entrer dans les deux molécules d'eau gazeuse, représentées par les deux volumes de sa vapeur. Il n'y a, pour en concevoir la possibilité, qu'à admettre que la molécule intégrante du gaz oxygène était elle-même composée au moins de deux atomes indivisibles. D'autres combinaisons gazeuses peuvent exiger qu'elle fût même formée de quatre, huit, etc., atomes simples (3).

Cette division des atomes chimiques a d'ailleurs été admise, d'après de simples considérations chimiques, par plusieurs chimistes distingués, tels que MM. Laurent, Cahours, Gerhardt, etc. (4).

Or, en supposant de semblables réunions ou divisions des atomes chimiques pour former les molécules intégrantes des différents corps simples, on trouve qu'on peut faire rentrer leurs volumes atomiques dans l'ordre de leur qualité électro-chimique déjà présenté immédiatement par plusieurs de ces corps sans changement de leurs atomes chimiques. C'est ce que j'ai montré pour les corps simples les plus connus, ainsi qu'on peut le voir dans mon premier mémoire. Je me

suis borné, au reste, quant aux divisions des atomes chimiques, à n'en admettre que par deux, quatre, etc., c'est-à-dire par des puissances de deux, parce que ce sont les seules qui paraissent se présenter dans les combinaisons gazeuses.

Le système des volumes atomiques auquel j'ai été conduit pour les corps simples diffère donc de celui généralement reçu :

1° En ce que j'ai fait disparaître les grandes disparités que présentaient, pour plusieurs d'entre eux, les volumes atomiques donnés par la division des atomes chimiques par la densité, en prenant pour les molécules intégrantes, auxquelles je les ai rapportés, des multiples ou des aliquotes des atomes chimiques.

2° En ce que j'ai observé une dépendance entre les volumes atomiques des différents corps ainsi rectifiés, et la qualité plus ou moins électro-positive ou électro-négative de ces corps, comme cause principale des inégalités qui restent encore entre ces volumes atomiques.

Mais j'ai en outre cherché dans le même mémoire à rendre plus précise cette relation entre les volumes atomiques des corps et leur qualité électro-chimique, en tâchant d'exprimer celle-ci numériquement, d'après les pouvoirs neutralisants ou capacités de saturation des corps électro-négatifs, c'est-à-dire des acides ou des substances acidifiantes par les alcalis et les autres corps basiques ou électro-positifs, et réciproquement de ces derniers par les premiers. Je me suis servi, pour cet objet, des évaluations des pouvoirs neutralisants de quelques-uns des corps simples que j'avais déduites de leurs proportions dans les composés neutres qui en sont formés, dans un Mémoire lu à l'Académie de Turin en 1823, et inséré dans le t. XXIX de la 1^{re} série des mémoires de cette Académie. J'ai considéré les corps à cet égard comme formant une seule série dont la neutralité

n'est qu'un point particulier, en sorte que les substances sont plus ou moins électro-positives ou plus ou moins électro-négatives, selon qu'elles se trouvent dans cette série plus ou moins au-dessus ou au-dessous de ce point (a). J'ai désigné le degré d'élévation des différents corps, dans cette série, par le nom de *nombre affinitaire*; et en comparant cette série, pour les corps dont j'avais déterminé les pouvoirs neutralisants dans le Mémoire cité, à celle des volumes atomiques des mêmes corps donnés par l'observation, avec la modification dont j'ai parlé, j'ai trouvé que les volumes atomiques étaient prochainement entre eux comme les cubes de ces nombres affinitaires, ou ces derniers comme les racines cubiques des volumes atomiques. D'après cette règle empirique j'ai pu calculer les volumes atomiques, que devraient présenter quelques-uns des corps qui n'ont encore été observés à l'état solide, s'ils venaient à prendre cet état, en partant de leur pouvoir neutralisant tel que je l'avais déterminé dans le Mémoire cité: tels sont l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Réciproquement j'ai pu déduire des volumes atomiques des corps observés à l'état solide, leurs nombres affinitaires, et par là leurs pouvoirs neutralisants, indépendamment de toute considération chimique. C'est ainsi que j'ai formé, dans mon premier Mémoire sur les volumes atomiques, un tableau de ces volumes, et des nombres affinitaires qui y répondent, pour la plupart des corps simples connus. Je dois renvoyer à ce Mémoire même, ou aux extraits que j'en ai cités, pour la marche des raisonnements et des calculs sur ces différents points, ainsi que pour les résultats que j'en ai obtenus. Je dois seulement ajouter que pour faciliter ces applications, au lieu d'exprimer sim-

(a) J'ai exposé depuis longtemps cette manière de voir dans un Mémoire sur *l'acidité et l'alcalinité*, publié dans le *Journal de Physique* de la Métherie, tome LXIX, année 1806.

plement les volumes atomiques, comme on le fait ordinairement par le quotient de la masse de l'atome ou molécule par la densité de chaque corps, j'ai cru convenable de les rapporter tous au volume atomique de l'un d'eux pris pour unité, et j'ai choisi pour cela celui de l'or, comme l'un des corps les plus connus; en prenant la racine cubique des volumes atomiques ainsi exprimés, on a tout de suite le nombre affinitaire correspondant rapporté aussi au nombre affinitaire de l'or pris pour unité des nombres affinitaires. On conçoit, au reste, que ces valeurs numériques ne doivent être regardées que comme approximatives, car la loi de dépendance, que j'ai cru pouvoir établir entre la qualité électro-chimique des corps, ne peut être elle-même qu'une approximation; il en est de cette loi comme de celle de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des corps solides; on y fait abstraction de l'influence que peuvent y exercer les autres propriétés des corps en cet état, telles que la cohésion, la dilatabilité, la fusibilité, etc., quand on les considère tous à la température ordinaire.

Quant aux corps composés, dont je me suis occupé dans mon second Mémoire sur les volumes atomiques, j'ai cru devoir rejeter absolument l'idée que le volume de la molécule d'un de ces corps doive être égal à la somme des volumes de ses atomes composants, soit tels qu'ils se présentent dans chaque corps composant à l'état libre, soit modifié d'une manière quelconque en passant dans le composé. Il me semble qu'on ne peut concevoir la combinaison de plusieurs atomes de différentes espèces entre eux, que comme leur réunion dans un seul atome ou molécule intégrante, dans laquelle on ne peut plus distinguer la partie du volume qui appartient à chacun d'eux. Les atmosphères de corps impondérables qui environnaient les atomes à l'état séparé, et qui les tenaient à une certaine distance, et par là

déterminaient leur volume, doivent se pénétrer et se confondre ensemble, de manière à ne plus former qu'une seule atmosphère environnant l'ensemble de ces molécules partielles, beaucoup plus rapprochées entre elles que les molécules intégrantes qui en résultent, et auxquelles on doit rapporter le volume atomique du composé.

Mais pourquoi, dira-t-on, le volume atomique des composés, que l'on obtient en divisant leur poids atomique supposé égal à la somme des poids atomiques de leurs composants, par la densité, est-il en général plus considérable que celui de chacun de leurs composants à l'état libre, et quelquefois approchant plus ou moins de la somme de ces derniers? C'est, selon moi, que le volume atomique ainsi déterminé n'est réellement pas le volume de la molécule composée qui résulte de la combinaison, mais un multiple de ce volume. En effet, si dans la formation du composé il n'y avait pas division de l'atome représenté par sa formule, le volume de l'atome composé ne devrait différer notablement du volume atomique de l'un quelconque de ses composants, comme ces derniers entre eux, qu'en raison de la différence de leur qualité électro-chimique, c'est-à-dire de leur nombre affinitaire; mais dans le fait il peut y avoir partage de l'atome qui résulterait immédiatement de la réunion des atomes composants, et alors, si on n'y a pas égard, on prend pour volume atomique du composé, la valeur de deux, quatre, etc., volumes de l'atome composé réel. Encore ici ce qui se passe dans les combinaisons gazeuses peut nous donner une idée de ce qui doit avoir lieu dans les combinaisons des corps solides ou liquides. Lorsqu'un volume de gaz oxygène s'unit à deux volumes de gaz hydrogène, si l'atome composé qui en résulte était formé d'un atome d'oxygène, et de deux atomes d'hydrogène, comme cela est exprimé par la formule de l'eau, il devrait se produire un seul volume de vapeur aqueuse, puisque selon la théorie des gaz

rappelée plus haut chaque volume d'un gaz, simple ou composé, représente une molécule intégrante de ce gaz; mais comme l'expérience nous apprend qu'il se produit en ce cas deux volumes de vapeur aqueuse, il faut que chaque atome d'oxygène en s'unissant à deux atomes d'hydrogène se partage en deux, de manière à former deux molécules intégrantes, composées chacune d'un demi-atome d'oxygène, et de deux demi-atomes, ou un atome entier d'hydrogène. Si l'on appliquait ici la manière dont on a envisagé communément les volumes atomiques des corps composés à l'état solide ou liquide, on dirait que le volume atomique de l'eau à l'état de gaz est double de celui de l'oxygène; mais on se tromperait; car ce serait là le volume de deux molécules réelles d'eau, dont chacune n'aurait ainsi que la moitié de ce volume, c'est-à-dire un volume égal à celui d'une molécule d'oxygène.

Ce cas du redoublement de volume est le plus ordinaire dans les combinaisons gazeuses; le volume du gaz composé est le plus souvent double de celui des gaz composants qui y entre pour un seul volume: il y a alors, comme pour la vapeur aqueuse, partage en deux de la molécule qui serait immédiatement donnée par la formule du composé, en sorte que le volume atomique du composé n'est que la moitié de celui qui résulterait de la division du poids atomique du composé, par sa densité. Si la combinaison se fait d'atome à atome, et par conséquent par volumes égaux des deux gaz composants, ainsi que cela a lieu, par exemple, dans l'union du gaz chlore avec le gaz hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, en prenant pour le poids atomique du composé celui qui résulte immédiatement de la formule, on trouverait pour le volume atomique du composé un nombre égal à la somme des volumes atomiques des composants, en sorte que la règle de Mr. Kopp, et autres auteurs dont nous avons parlé, paraîtrait

se réaliser; mais cet accord ne serait qu'apparent; car le nombre trouvé serait celui appartenant réellement à deux molécules du composé, et par conséquent double du véritable volume de chaque molécule.

Au reste, il se présente en outre dans les combinaisons gazeuses quelques cas de production de quatre, huit, etc. volumes de gaz composé pour un volume de l'un des gaz composants, et par conséquent de partage en quatre, en huit, etc. de la molécule qui serait immédiatement résultée de l'union de tous les atomes composants compris dans la formule du corps composé. Il n'y a pas, que je sache, d'exemple bien constaté de division en trois, en cinq, etc.

Ce sont de semblables divisions par deux ou par des puissances entières de deux que j'ai cru pouvoir admettre dans les atomes des corps composés solides ou liquides, de même que je l'avais déjà fait pour les corps simples, pour en obtenir, d'après leur densité observée, le véritable volume atomique. Seulement les volumes atomiques résultant de ces divisions, au lieu d'être égaux pour tous les composés, comme cela a lieu dans les corps gazeux, où les volumes des gaz représentent les volumes de la molécule intégrante, ont dû se trouver assujettis à la loi de dépendance de la qualité électro-chimique, ou du nombre affinitaire que j'ai admis par la considération des corps simples; savoir ces volumes atomiques ont dû se trouver prochainement proportionnels aux cubes des nombres affinitaires des composés; nombres que j'ai cru pouvoir déduire par une règle d'alliage de ceux de leurs composants, d'après la proportion en poids pour laquelle chacun de ceux-ci entre dans le composé. C'est dans le but d'obtenir cette correspondance entre le volume atomique de chaque corps composé, et son nombre affinitaire ainsi calculé, que j'ai dû admettre la division de l'atome composé en deux, ou celle en quatre,

celle en huit, etc. Ainsi, le choix entre ces différents systèmes de division qui pourrait être regardé comme arbitraire en soi-même, est ici déterminé par l'observation même, d'après les principes généraux auxquels nous avons été conduits. Au reste ces systèmes se sont trouvés en général semblables pour des corps de composition analogue; et la division poussée plus loin à mesure que la composition est plus compliquée par un plus grand nombre de composants, ou par un plus grand nombre d'atomes de chacun d'eux.

Pour compléter l'exposition de recherches qui ont fait l'objet de ce second Mémoire, relatif aux corps composés je dois ajouter, que par un calcul inverse de celui dont je viens de parler j'ai cherché à conclure des volumes atomiques des corps composés, tel qu'il s'est présenté dans le système de division qui m'a paru le plus probable pour chacun d'eux, les volumes atomiques de leurs composants, tels qu'ils seraient à l'état libre, en combinant pour cela les équations fournies par les différents composés soit entre elles, soit avec celles fournies par les corps simples. J'ai trouvé ainsi des volumes atomiques, et par là des nombres affinitaires un peu différents pour une même substance simple, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, d'après la nature seulement approximative des lois employées dans ces calculs; et en prenant la moyenne pour chaque substance j'ai cru pouvoir obtenir des nombres plus exacts que ceux que je leur avais attribués dans le premier Mémoire par la seule considération de chaque corps simple à l'état libre; et c'est ainsi que j'ai formé le tableau des nombres affinitaires des corps simples qui termine ce second Mémoire relatif aux volumes atomiques des corps composés. Je suis bien loin cependant de considérer ces résultats comme définitifs; on pourra les rectifier soit par la considération d'autres composés, soit en combinant autrement les équations fournies par ceux dont j'ai fait usage, soit en corrigeant

les données d'observation y relatives, et que j'ai prises pour base de mes calculs; peut-être même le choix que j'ai fait du système de division de l'atome pour chaque corps composé n'a-t-il pas été toujours conforme à celui qui y a lieu réellement. Si mes principes généraux sont pris en considération par les chimistes et les physiciens, leur mode d'application pourra devenir un objet de discussions, qui ne pourront que contribuer à lui donner le degré de précision dont il peut être susceptible.

ANNOTAZIONI

(1) [Pag. 258] Abbiamo riprodotta questa breve Memoria perchè ci sembra importante; in essa l'autore discorre della sua ipotesi o legge ed insiste sempre sulla divisibilità delle molecole. Nessuno di coloro che hanno studiata l'opera di Avogadro ha ricordato questa Memoria, prima del 1901.

Questa Memoria è riassunta anche nel *Jahresb. f. Chem.*, 1849, pag. 21.

Si noterà che, circa dieci anni dopo, il Clausius ammise la divisibilità delle molecole, come già aveva fatto anche il Gerhardt; ma tanto il Clausius quanto il Gerhardt non ricordano questo e gli altri lavori di Avogadro.

(2) [Pag. 259] Bellissimo questo riassunto e ricordo della sua legge. Si noti che eravamo nel 1849 quando Gerhardt combatteva per fare adottare il suo sistema basato sull'unità molecolare.

(3) [Pag. 261] Chiarissima è quest'idea della divisibilità delle molecole nelle reazioni chimiche e dell'esistenza di molecole formate da due o più atomi.

(4) [Pag. 261] Ricorda, come si vede, i lavori dei migliori chimici del suo tempo.

RELAZIONE
DELLA
DENSITÀ DEI FLUIDI AERIFORMI
COLLA LORO COSTITUZIONE ⁽¹⁾

(1) *Fisica de' corpi ponderabili* ossia *Trattato della costituzione generale de' corpi*,
Torino 1838, Vol. II, Libro IV, Cap. 3^o, § 2, pag. 842-879.



562. Vediamo ora quale possa supporre la relazione delle densità particolari che i diversi gaz presentano alla stessa temperatura e pressione colla loro intima costituzione. In generale la densità dei corpi, considerati come composti di molecole integranti distinte, e separate, dee necessariamente dipendere, e dalla massa di queste molecole, e dalla distanza a cui i loro centri si trovano nello stato attuale di questi corpi, e finora non si ha relativamente ai corpi solidi, e liquidi alcun principio certo sulla maniera con cui queste due circostanze concorrono a determinare la loro densità, nè perciò da questa densità si può ricavare alcuna induzione precisa sulla massa relativa delle loro molecole; quello infatti che ne abbiamo detto nel libro II°, Sezione 1^a Capo 4°, non si è riferito che a semplici approssimazioni. Riguardo alle sostanze aeriformi al contrario abbiamo motivo di credere con molta probabilità, che una sola di quelle due circostanze dia luogo alla diversa densità che esse ci presentano a temperatura e pressione uguale, cioè la massa medesima delle loro molecole integranti, mentre la distanza dei loro centri resti in tale stato la stessa per tutte; o in altri termini, che il numero delle molecole di qualunque gaz contenuto in un dato volume, sotto la stessa pressione e temperatura, essendo uguale, la densità dei diversi gaz sia proporzionale alla massa di queste molecole, e la rappresenti esattamente.

Il principale fondamento di quest'opinione, che io credo essere stato il primo ad emettere, in due Memorie pubblicate nel *Journal de physique de La-Métherie* in luglio 1811, e febbraio 1814, consiste in un fatto generale che il sig. Gay-Lussac ha fatto il primo osservare, e che dobbiamo qui accennare, sebbene sia essenzialmente del dominio della Chimica. Era già un principio, stabilito in chimica, principalmente pei lavori del sig. Dalton, che le combinazioni propriamente dette dei corpi tra loro, non hanno mai luogo che in proporzioni determinate, cosicchè o non si conosce tra due corpi, per esempio, che una sola combinazione, in cui il peso relativo dei due componenti è fisso, o se la combinazione può farsi in più proporzioni, le dosi successive di uno dei corpi, con cui un altro può così chimicamente unirsi, hanno tra loro rapporti determinati, espressi da numeri molto semplici, e ordinariamente le dosi maggiori sono multiple della minima di esse. La spiegazione di questa circostanza si presenta da se stessa; la combinazione chimica non essendo altro che l'unione di due o più molecole di diversa specie in una sola, che forma la molecola integrante del corpo composto, è chiaro che essa non può farsi che tra numeri di molecole espressi con un rapporto molto semplice, senza di che le molecole integranti diverrebbero d'una grossezza enorme, e che non si può supporre aver luogo in natura, e in generale è ovvio l'ammettere, che nelle combinazioni più ordinarie ciascuna molecola di uno dei componenti unisca a sè una, due o più molecole dell'altro. Nel primo caso il peso relativo dei due componenti sarà determinato dalla massa relativa delle loro molecole, nel secondo dal doppio di questo rapporto tra le masse delle molecole, e così successivamente, dal che risultano necessariamente quelle proporzioni determinate nelle combinazioni. Questa teoria ora generalmente ricevuta dai chimici fu chiamata *Teoria delle proporzioni determinate*, o *dottrina atomistica*, e fu la

sorgente della grande esattezza e precisione che fu introdotta in questi ultimi tempi nei risultati della chimica; poichè fissata una volta, per mezzo di alcune combinazioni accuratamente esaminate, la minima delle proporzioni determinate sotto cui un dato corpo può combinarsi con un altro, la quale può considerarsi come rappresentante la massa della sua molecola, o del suo *atomo*, relativamente a quella di quest'ultimo, se ne potrà dedurre con esattezza le proporzioni in cui dovranno farsi altre combinazioni, nelle quali queste proporzioni non si conoscano che approssimativamente per esperienza. Nella maggior parte de' casi uno dei componenti entrerà nel composto per un solo atomo o molecola, di cui i numeri di atomi degli altri saranno multipli; in alcuni soltanto, i loro rapporti dovranno esprimersi con numeri intieri, tutti diversi dall'unità, ma sempre semplicissimi, come di 2 a 3, di 2 a 5, ecc.

Ora, per venire a quello, che appartiene al nostro oggetto, il sig. Gay-Lussac ha fatto osservare, e si è quindi verificato in un grandissimo numero d'esperienze fatte da lui, e da altri chimici, che quando i corpi componenti sono gassosi, queste dosi determinate nelle combinazioni, corrispondono pure a volumi determinati, e aventi tra loro rapporti espressi da numeri semplicissimi, quando si prendono a temperatura e pressione uguale. Così per esempio l'acqua essendo composta di ossigeno, e di idrogeno, si trova che per formarla si richiede che un volume di gaz ossigeno si unisca a due volumi di gaz idrogeno nè più nè meno. Il gaz nitroso, ossia deutossido d'azoto è formato da volumi uguali di gaz ossigeno e d'azoto. L'ammoniaca risulta dalla combinazione di un volume d'azoto con tre d'idrogeno, ecc. E per arrecare qualche esempio di composti binarii, in cui uno dei componenti non è multiplo dell'altro, l'acido nitroso è formato di 2 volumi d'azoto, e 3 d'ossigeno, l'acido nitrico di 2 d'azoto, e 5 d'ossigeno, ecc. Poichè dunque le dosi in peso, secondo cui le diverse combinazioni si fanno,

rappresentano molecole, o numeri determinati di molecole dei corpi che si combinano, bisogna necessariamente che i volumi che corrispondono a queste dosi rappresentino anche numeri di molecole, e le densità dei gaz abbiano qualche relazione colle masse di queste, espressa da numeri molto semplici; cioè che o volumi uguali dei diversi gaz alla stessa temperatura e pressione contengano tutti un ugual numero di molecole, o ne contengano talvolta un numero uguale, talvolta il doppio, il triplo, ecc. Ora non si potrebbe imaginare alcuna ragione, per cui la variazione della grossezza e qualità delle molecole, che è indefinita, dovesse far variare in maniera la distanza delle medesime, che il numero loro in un dato volume divenisse precisamente doppio, triplo ecc. per le une di quello che è per le altre. Siamo dunque condotti ad ammettere con molta probabilità la prima supposizione, cioè che per un dato volume il numero delle molecole integranti sia lo stesso, ossia che la distanza dei centri delle molecole sia costante per tutti i gaz presi a temperatura, e pressione uguale, e che perciò, come abbiamo detto, la loro densità in queste circostanze sia proporzionale alla massa delle loro molecole.

Questo principio, una volta che sia ammesso, viene poi, in altri termini a dire, secondo la legge di Mariotte, e quella dell'uguale dilatazione di tutti i gaz dal calore, che a qualunque data temperatura, perchè la forza elastica dei diversi gaz, proveniente dalla ripulsione che vi esercita il calorico accumulato attorno alle loro molecole, sia uguale, si richiede che i centri di queste molecole si trovino a ugual distanza, qualunque sia la grossezza e qualità delle medesime. Questo può riguardarsi come una conseguenza della semplicità che la mancanza delle forze attrattive tra le molecole dei corpi, nello stato gassoso, introduce nella costituzione di questi corpi, e di cui abbiamo già veduti altri esempi; non se ne può però, nello stato attuale delle

nostre cognizioni, assegnare precisamente la ragione meccanica, dovendo essa dipendere dalle leggi ancora ignote della ripulsione delle molecole dei corpi, avuto riguardo al calorico od etere che le circonda, e di cui varia la quantità secondo la loro natura, e secondo la diversa temperatura e pressione a cui sono i corpi sottoposti (a).

Per le molecole integranti poi, di cui qui si parla, dei corpi gassosi, debbono intendersi molecole che possono essere, e sono sempre probabilmente già formate di più altre molecole della stessa specie, o di specie diversa, secondo che il corpo di cui si tratta è chimicamente semplice o composto, tra le quali molecole parziali, come molto meno distanti tra loro, che le molecole totali, ha luogo una forza attrattiva che le ritiene riunite, come quelle de' corpi solidi e liquidi, mentre al contrario, una simile forza, per la troppa distanza, non ha più luogo tra le molecole totali, ossia sistemi di molecole che qui consideriamo, il che costituisce il carattere de' fluidi aeriformi.

Questa maniera di concepire le molecole integranti, che è altronde conforme a ciò che altre considerazioni ci suggeriscono, come già abbiamo altrove accennato, è qui necessaria per adattare l'ipotesi da noi proposta anche ai corpi gassosi composti, tra i quali infatti si osserva, quando si combinano tra loro per formare corpi più composti, lo stesso principio della semplicità relativa dei volumi, e inoltre per conciliarla con ciò che si trova aver luogo nel prodotto della combinazione de' corpi gassosi, quando questo prodotto è anch'esso gassoso

(a) Ho esposto nel Libro 2.^o di questo Trattato T. 1.^o il tentativo fatto dal sig. Professore Mossotti per istabilire leggi di questo genere sopra considerazioni teoriche; colgo quest'occasione per avvertire, che secondo una comunicazione verbale fattami dal sig. Mossotti la formola pel valore di q riferita alla pag. 200 dee correggersi, in seguito a nuove considerazioni che egli esporrà in altro scritto

a tale riguardo: $q = q_0 + \frac{4\pi}{3k} \cdot \frac{g\omega\delta^2}{1 + \alpha\delta}$.

o può osservarsi in tale stato. Sembrerebbe che in questo caso, supponendo per esempio (per limitarci qui al genere più semplice di combinazioni binarie) che un volume di un corpo gazzoso si unisca a uno, due o più volumi d'un altro, la molecola del corpo gazzoso che ne risulta essendo formata da una molecola del primo, o da una, due, tre ecc. molecole del secondo, il volume del gazz composto dovesse sempre essere uguale al volume del primo, cioè al volume di quello dei gazz componenti che non entra che per un solo volume nella combinazione, e quindi la densità del gazz composto uguale alla somma della densità di quel primo gazz con una, due ecc. volte la densità del secondo. Ora si trova che generalmente non è così, sebbene il volume del gazz composto abbia sempre anch'esso un rapporto semplice coi volumi dei componenti, come il sig. Gay-Lussac ha pur fatto osservare. Ordinariamente si trova, come ho stabilito, con molti esempi, nelle citate due Memorie, ed in altre che ho lette nel 1821 all'Accademia di Torino (V. le Memorie di quest'Accademia T. 26, e il *Bulletin* di Férussac, di gennaio 1826), che « il volume del gazz com-
« posto è precisamente doppio di quello dei gazz componenti che vi
« entra per un solo volume, o di quello di ciascuno di essi quando
« vi entrano a volume uguale, nel qual caso, il volume del composto
« diviene per conseguenza uguale alla somma di quelli dei compo-
« nenti ». Così il volume del vapor acqueo, cioè dell'acqua considerata allo stato di gazz, è doppio del volume del gazz ossigeno, che entra nella sua formazione, ossia uguale a quello del gazz idrogeno che vi concorre, supponendo questi gazz alla stessa temperatura e pressione, in cui si considera il vapor acqueo; il volume del gazz ammoniaco è doppio di quello del gazz azoto che appartiene alla sua composizione; il volume del gazz nitroso è doppio del volume di ciascuno dei due gazz azoto e ossigeno, di cui è composto, ossia uguale alla loro somma;

quello del gaz acido idroclorico uguale alla somma dei gaz cloro e idrogeno che lo compongono, ecc. Non vi sono fra i gaz più conosciuti che due o tre esempi del caso in cui il volume del gaz composto sia uguale al volume del gaz componente che vi entra per un solo volume. Ora questa duplicazione di volume relativamente a quello che dovrebbe aver luogo per la riunione immediata delle molecole, non può spiegarsi nella nostra ipotesi sulla costituzione dei gaz, se non supponendo una duplicazione del numero delle molecole composte, cioè una divisione di ciascuna di esse in due, la quale abbia generalmente luogo nella formazione dei gaz composti. Ma questa divisione della molecola composta non può farsi, senza che la molecola integrante primitiva di quello dei gaz componenti che entra nel composto per un solo volume, e talvolta anche quella dell'altro componente, subisca essa medesima una divisione, la quale suppone che essa fosse formata almeno da due molecole parziali. Così per esempio nella formazione dell'acqua ogni molecola d'ossigeno unita con due d'idrogeno dividendosi in due, formerà la molecola del vapor acqueo composta d'una mezza molecola d'ossigeno, e d'una molecola, o se si vuole due mezze molecole d'idrogeno. La molecola dell'ammoniaca consisterà in una mezza molecola d'azoto, e tre mezze molecole, ossia una molecola e mezza d'idrogeno. La molecola del gaz nitroso sarà formata d'una mezza molecola d'ossigeno, ed una mezza d'azoto, e così successivamente. Può accadere, e l'osservazione ce ne offre anche alcuni esempi, che nelle ulteriori combinazioni di questi gaz composti tra loro, abbia luogo un'ulteriore divisione in due delle molecole composte, il che suppone che ogni molecola integrante dei gaz semplici sia composta almeno di quattro molecole parziali. Altre combinazioni potrebbero ancora presentarci una nuova suddivisione. Dobbiamo dunque conchiudere, che in generale le molecole integranti dei gaz

sono formate di più molecole semplici, sebbene non se ne possa indicare il numero, nè accertare se esso sia costante in tutti i gaz elementari.

Quando i numeri intieri con cui si può esprimere il rapporto dei componenti in volume sono amendue diversi dall'unità, si trova soventi che il volume del gaz composto è tale, che rappresentando il volume del corpo che vi entra in minor proporzione coll'unità, e quello dell'altro con un numero frazionario, si può applicare al primo di essi ciò che abbiamo detto del corpo che entra per un solo volume di cui l'altro è un multiplo. In alcuni casi però si esprime in una maniera più semplice il volume del composto, riferendolo soltanto ad uno dei due o più volumi che si debbono prendere del primo componente, per esprimere anche l'altro in numero intiero.

Quello poi che abbiamo detto dei composti binarii si estende facilmente ai composti di più di due sostanze, considerando similmente il componente che vi entra per un solo volume, o per un minor numero di volumi, come quello di cui la molecola riunisce a sè quelle di tutti gli altri, o immediatamente, o per mezzo della formazione successiva di composti di un ordine inferiore, che poi si riuniscono tra loro.

Dalle circostanze indicate nella formazione dei gaz composti risultano poi anche quelle relazioni tra le densità dei gaz composti, paragonati l'uno coll'altro, e tra quelle dei gaz composti e dei loro componenti, per cui data la densità degli uni si può calcolare quella degli altri, purchè si conosca solo questa approssimativamente per osservazione, onde trarne l'indicazione delle divisioni o riunioni di molecole che abbiano avuto luogo nel passaggio dall'uno all'altro; calcolo di cui abbiamo veduto alcuni risultati in una delle colonne della tavola del n. 559. Così se un volume di gaz protossido d'azoto è composto di un volume d'azoto, e d'un mezzo volume di ossigeno come lo mostra prossimamente la sua densità osservata, partendo da quella del gaz

azoto, e del gaz ossigeno, la sua densità calcolata per mezzo di quella de' suoi componenti, sarà $0,9760 + \frac{1}{2} \cdot 1,1026 = 0,9760 + 0,5513 = 1,5273$, come è segnato nella tavola. Similmente se il volume del gaz nitroso, ossia deutossido d'azoto è formato d'un mezzo volume d'azoto, e di un mezzo volume d'ossigeno, si avrà per la sua densità calcolata $\frac{1}{2} \cdot 0,9760 + \frac{1}{2} \cdot 1,1026 = 0,4880 + 0,5513 = 1,0393$; e così si dica degli altri gaz composti, di cui si conosce la densità dei gaz componenti. E un simile calcolo può applicarsi anche ai gaz non permanenti, o vapori; così la densità del vapor acqueo, calcolata da quella dei gaz idrogeno e ossigeno, sarà $\frac{1,1026 + 2 \cdot 0,0688}{2} = 0,6201$, poco diversa da quella osservata da Gay-Lussac, 0,6235. Reciprocamente data la densità d'un gaz composto di due gaz semplici, e quella di uno dei gaz componenti, se ne potrà dedurre col calcolo quella dell'altro suo componente che si supponga solo conosciuta approssimativamente per osservazione. Così dalla densità del gaz acido idro-clorico 1,2474, e da quella del gaz idrogeno 0,0688 si è dedotta quella del gaz cloro, supponendo che un volume di gaz acido idro-clorico sia formato d'un mezzo volume di ciascuno de' suoi gaz componenti, come lo indica la densità osservata del gaz cloro; infatti si ha

$$1,2474 - \frac{1}{2} \cdot 0,0688 = 1,2474 - 0,0344 = 1,2130,$$

numero che raddoppiato ci dà 2,4260, densità del gaz cloro poco diversa da quella osservata 2,4700.

Così pure sapendo che l'acido carbonico, di cui la densità è 1,5245, contiene un volume uguale al suo di ossigeno, se ne conchiude che il peso del carbonio che vi è unito, prendendo per unità quello

d'un volume d'aria, è $1,5245 - 1,1026 = 0,4219$; ma il gaz ossido di carbonio non contiene che la metà del suo volume d'ossigeno, e dietro alla sua composizione in peso, e alla sua densità osservata, esso dee contenere nel suo volume la stessa quantità di carbonio che l'acido carbonico; si avrà dunque per la sua densità calcolata da quella dell'acido carbonico $\frac{1}{2} \cdot 1,1026 + 0,4219 = 0,5513 + 0,4219 = 0,9732$.

Con calcoli simili si sono determinate le densità delle due specie di gaz idrogeno carbonato, per mezzo di quelle del gaz acido carbonico e dell'idrogeno, ecc.

Questi calcoli si possono fare, come si vede, senza conoscere la densità di tutti i componenti supposti allo stato gassoso, nè fare alcuna ipotesi a tale riguardo. Se poi si ammettono simili ipotesi, se ne potrà pure dedurre la densità che in queste ipotesi avrebbero alcuni dei componenti, che non si possono ottenere allo stato gassoso. Così se si suppone che un volume di gaz acido carbonico sia composto d'un volume di ossigeno e un mezzo volume di gaz o vapore di carbonio, conformemente alla regola più ordinaria della formazione dei gaz composti, se ne conchiuderà che la densità del gaz di carbonio sarebbe $2 \cdot 0,4219 = 0,8438$, prendendo per unità quella dell'aria, e per conseguenza $\frac{0,8438}{1,1026} = 0,7652$, prendendo per unità

quella del gaz ossigeno, onde se questa densità rappresenta l'atomo del carbonio, questo sarebbe pure 0,7652, esprimendo con 1 quello dell'ossigeno, ossia 76,52, indicando quest'ultimo con 100; Berzelius lo calcola a 76,44, perchè parte dalla densità del gaz acido carbonico con tre sole decimali 1,524, in vece di 1,5245. Ma si avrebbe una densità doppia di questa pel vapor di carbonio o una massa doppia pel suo atomo, se si supponesse, con altri chimici, che il gaz acido

carbonico fosse composto d'un volume o d'un atomo di carbonio, e un volume o atomo d'ossigeno.

Reciprocamente se per una sostanza semplice si ammette una certa massa dell'atomo data dalle sue combinazioni chimiche, la quale si supponga rappresentare la densità del suo gaz, si potrà da questa densità; e da quella di altri gaz con cui esso entri in combinazione, conosciuta per osservazione, calcolare la densità di ciascuno dei gaz composti che ne risulteranno, ed ottenere così valori di queste densità alquanto diversi da quelli che l'osservazione ci presenta per questi stessi gaz composti, come si è pur accennato al n. 559.

In generale poi il fatto stabilito dal sig. Gay-Lussac riguardo alla combinazione dei corpi gazzosi, servì a rendere molto più precisa la teoria delle proporzioni determinate, e l'assegnazione della massa relativa delle molecole o atomi dei corpi, e ne formò come un nuovo ramo, che si può distinguere col nome di *Teoria de' volumi*; anzi parve fissare in certa maniera ciò che rimaneva d'arbitrario in questa teoria. Infatti ammettendo la proposta ipotesi sulla costituzione dei gaz, sì strettamente collegata con quel fatto, non si tratta più per determinare la massa relativa dei corpi che si possono avere in istato gazzoso, che di determinare comparativamente la loro densità a ugual grado di pressione, e di temperatura, e la tavola che abbiamo data qui sopra delle densità dei diversi gaz, prendendo per unità quella dell'aria atmosferica, indicherà pure queste masse relative delle molecole della loro sostanza, le quali si potranno poi ridurre a ciò che esse diverrebbero prendendo per unità quella di uno dei gaz semplici, per esempio del gaz ossigeno, o del gaz idrogeno. Così il gaz ossigeno essendo molto prossimamente 16 volte più denso che il gaz idrogeno, se ne conchiuderà che la molecola dell'ossigeno è circa

16 volte più grande che la molecola dell'idrogeno, ossia che la molecola dell'ossigeno ha una massa espressa da 16, prendendo per unità quella dell'idrogeno, e questa ha una massa $\frac{1}{16}$, o più esattamente 0,062398, prendendo per unità quella dell'ossigeno; e nella stessa maniera si potranno riferire le densità degli altri gaz, e quindi le masse delle loro molecole a quella di una di queste due sostanze, presa per unità. Inoltre il rapporto dei volumi gassosi che si uniscono nelle combinazioni ci indicherà immediatamente il numero relativo di molecole per cui ciascuna combinazione ha luogo; così diremo che per formar l'acqua, una molecola di ossigeno prende due molecole d'idrogeno, ossia una mezza molecola d'ossigeno prende una molecola d'idrogeno; che nel gaz nitroso l'azoto e l'ossigeno si uniscono molecola a molecola, o più esattamente, avuto riguardo al volume del composto, la molecola del gaz nitroso è formata da una mezza molecola d'azoto, e d'una mezza d'ossigeno, e così delle altre combinazioni. Al contrario, se non si volesse far uso, nella determinazione delle masse delle molecole, che dei rapporti di peso delle dosi nelle combinazioni, sarebbe sempre arbitrario prendere per massa della molecola una qualunque delle diverse dosi con cui un corpo può unirsi successivamente, e considerare le dosi minori, come frazioni di questa; e se si volesse prendere per massa della molecola la minima di tali dosi, questa determinazione potrebbe variare col progresso delle cognizioni chimiche, le quali venissero a farci conoscere un nuovo composto, in cui la sostanza di cui si tratta entrasse in una minor proporzione di quella che si era considerata come la minima. Tanto più poi tale determinazione rimarrebbe dubbiosa ed arbitraria, quando non fosse nota che una sola combinazione, o un piccol numero di combinazioni tra due sostanze; così conoscendo la

composizione dell'acqua, che è in peso prossimamente $\frac{8}{9}$ d'ossigeno, e $\frac{1}{9}$ d'idrogeno, se si supponesse che questa combinazione si facesse di molecola a molecola, se ne concluderebbe che la molecola dell'ossigeno fosse circa otto volte quella dell'idrogeno; mentre al contrario se si suppone che una molecola d'ossigeno si unisca a due molecole d'idrogeno, il rapporto delle masse sarà di 16 a 1 come si è detto. La considerazione dei volumi può sola determinarci a quest'ultima supposizione piuttosto che alla prima, o a qualunque altra possibile a tale riguardo. E questo mezzo di fissazione dell'arbitrario che senza ciò rimarrebbe, come abbiamo detto, nella determinazione delle masse delle molecole, avrebbe il vantaggio di rendere uniforme la maniera di apprezzare i rapporti nelle combinazioni, nella teoria delle proporzioni determinate, i quali altrimenti potrebbero essere indicati diversamente dai diversi chimici, che altronde si accordassero essenzialmente tra loro nei pesi relativi dei componenti; e ciò potrebbe essere un motivo di abbracciarlo, anche prescindendo da quella ipotesi sulla costituzione dei gaz, a cui questa considerazione dà necessariamente luogo. È vero che non tutte le sostanze potendosi ottenere in istato gazzoso, l'applicazione di questo mezzo sarebbe limitata, quanto all'osservazione immediata; ma le considerazioni suggerite dai rapporti osservati nelle sostanze gazzose, potrebbero dar luogo a congetture più o meno probabili sulle densità che avrebbero le altre, se potessero ottenersi nel medesimo stato, e quindi sulle masse delle loro molecole riferite a quelle prime, e così rendere uniforme, per quanto si può, tale determinazione.

Questo ho tentato di fare io stesso in quelle due prime Memorie, nel Giornale di Fisica. Il sig. Berzelius coltivò quindi con molto

successo, e secondo gli stessi principii questo ramo delle nostre cognizioni, dilatandone l'applicazione per mezzo delle sue accuratissime analisi dei diversi corpi, sebbene senza ammettere quell'identità del numero di molecole in tutti i gaz, a volume uguale, sotto alla stessa pressione e temperatura, con cui abbiamo cercato di spiegare la dipendenza dei volumi gazzosi dei loro atomi chimici; ed io pure, nelle citate Memorie lette all'Accademia di Torino, ho ripreso le mie considerazioni, sulla traccia di quelle analisi stesse, ed ho cercato di fissare le idee sui risultati più probabili a questo riguardo, nello stato attuale delle nostre cognizioni.

Molti chimici però ricusarono fin da principio di abbracciare questa unione della teoria delle proporzioni determinate, e di quella dei volumi in una sola, e credettero dover distinguere la determinazione della molecola, o dell'atomo per alcune sostanze, da quella della loro densità osservata o presonta nello stato gazzoso, e quindi il numero relativo di molecole da quello dei volumi gazzosi, nelle loro combinazioni. Questo punto entra piuttosto nel dominio della chimica di quello che appartenga alla Fisica; dirò qui solo che alcuni risultati di cui parleremo in appresso, relativi alla densità di diversi corpi semplici allo stato gazzoso, sembrano ora favorevoli sino a un certo punto a questa separazione delle due teorie delle proporzioni determinate, e dei volumi gazzosi.

Quanto a quella ipotesi sulla costituzione dei gaz, cioè che a temperatura e pressione uguale essi contengano tutti lo stesso numero di molecole integranti in un dato volume, essa fu pure adottata da Ampère nella Memoria sulle forme dei cristalli, e delle loro molecole integranti che abbiamo già citata nel Libro II, trattando di questo soggetto; egli è stato di più condotto dalle sue considerazioni a tale riguardo a supporre che in generale la molecola integrante dei corpi

semplici, che abbiamo stabilito doversi riguardare come un complesso di molecole simili parziali, contiene appunto quattro di queste molecole parziali; cosicchè siccome nelle combinazioni, come abbiamo veduto, vi ha generalmente divisione delle molecole composte che ne risulterebbero immediatamente, in due, ne segue, secondo quell'ipotesi, che in questa divisione ciascuna molecola d'un corpo semplice si riduce a due molecole parziali, e per mezzo della diversa disposizione di queste particelle simili, o diverse nei corpi semplici e composti, Ampère cercò, come abbiamo esposto nel luogo citato, di render ragione delle diverse forme cristalline che essi ci presentano.

Questa però è una estensione della nostra ipotesi, straniera per dir così alla costituzione dei gaz a cui quella si riferisce, e per cui essa lascia indeterminato il numero delle particelle componenti di ciascuna molecola; e sebbene accada probabilmente in molti casi che la molecola integrante dei corpi considerati nello stato gazooso divenga anche quella dei medesimi corpi nello stato liquido e solido, cosicchè le molecole parziali di cui essa era composta nel primo stato rimangano anche più strettamente unite tra loro, che colle molecole parziali delle particelle vicine, nulla però ci impedisce di supporre che in altri casi due o più delle molecole integranti che aveano luogo nello stato gazooso si uniscano insieme per formarne una sola quando il corpo passa dallo stato gazooso allo stato liquido e solido, e tornino poi a dividersi quando questo corpo venga di nuovo a passare allo stato di gaz, o che al contrario vi sia divisione delle molecole nel primo di questi passaggi, e riunione nel secondo, non altrimenti che questo ha luogo nelle combinazioni dei corpi gazoosi medesimi; ed avremo occasione di entrare altrove in alcune considerazioni che rendono probabile la supposizione di tali divisioni, e riunioni di molecole in questi cangiamenti d'aggregazione.

563. Tale è la teoria della relazione tra la densità dei fluidi aeriformi e la massa delle molecole elementari de' corpi, presa nella sua maggior semplicità, e quale io l'avea esposta nelle Memorie sovra citate. Dobbiamo ora passare in rivista i lavori che si sono fatti posteriormente da diversi fisici e chimici, e che si riferiscono a questo punto, per indicare le modificazioni che questi lavori possono arrecare ai principii della stessa teoria, e le diverse maniere con cui da alcuni dei loro autori se ne sono concepite le applicazioni.

Debbo in primo luogo parlare delle sperienze del sig. Dumas per la determinazione della densità del gaz o vapore di diverse sostanze che prima non si erano ancora esaminate in tale stato, restringendomi però ai risultati che egli ha ottenuto, e che sono collegati col nostro presente oggetto; poichè quanto ai metodi sperimentali stessi per queste determinazioni delle densità dei vapori, l'esposizione ne appartiene, come ho già detto, alla 2.^a parte di quest'opera, ove si tratterà dell'influenza delle variazioni di temperatura sulla costituzione dei corpi.

Nella sua Memoria *Sur quelques points de la théorie atomistique* (*Annales de chimie et de physique, décembre 1827*) Dumas ha riferito i risultati che ha ottenuti sulla densità dei vapori di alcune sostanze semplici, e composte. Così egli ha trovato la densità del vapore d'iodio ridotto alla stessa temperatura e pressione coll'aria atmosferica uguale a 8,716, prendendo per unità la densità di quest'ultima; il che supponendo la densità del gaz ossigeno 1,1026 di quella dell'aria corrisponde a 7,904, prendendo per unità la densità del gaz ossigeno; se dunque la densità del vapore d'iodio rappresenta la massa del suo atomo, questa massa sarà 790,4 prendendo 100 come si suole per l'atomo dell'ossigeno, il che s'accorda assai bene col valore che è ora ammesso come il più esatto per l'atomo dell'iodio, dalle sue proporzioni nelle combinazioni chimiche, cioè 789,75. Questa

densità del vapore o gaz d'iodio si accorda pure prossimamente con quella del gaz acido idriodico, composto d'iodio, e d'idrogeno, determinata dal sig. Gay Lussac a 4,443, se si ammette che un volume di questo gaz sia composto d'un mezzo volume di gaz d'iodio, e d'un mezzo volume di gaz idrogeno, ossia che l'atomo gazofo risultante immediatamente dall'unione di quello dell'iodio con quello dell'idrogeno si sia diviso in due per formare l'atomo gazofo del gaz composto, secondo la regola più generale che abbiamo veduto aver luogo nella formazione dei composti gazofo, e che si verifica particolarmente nel gaz acido idroclorico, con cui l'acido idriodico ha una grandissima analogia; infatti si avrebbe allora per la densità calcolata

$$\text{del gaz acido idriodico } \frac{8,716 + 0,0688}{2} = 4,3924.$$

Dumas per mezzo delle sue sperienze riferite nella stessa Memoria, ha trovata la densità del mercurio in istato di vapore uguale a 6,9760, prendendo per unità quella dell'aria alla stessa temperatura e pressione, il che corrisponde a 6,3268, prendendo per unità quella del gaz ossigeno; se questa densità rappresenta il suo atomo relativamente a quello dell'ossigeno, la massa di quest'atomo sarebbe 632,68, prendendo 100 per l'ossigeno. Dietro alle considerazioni fondate sulle combinazioni chimiche del mercurio, si prende generalmente 1265,82 per quest'atomo, il che sarebbe prossimamente il doppio di quello indicato dalla densità del gaz, poichè $\frac{1265,82}{2} = 632,91$; ne seguirebbe adunque che l'atomo del mercurio, quale si ammette dai chimici, è composto di due atomi di questa sostanza, quali essi sono allo stato gazofo, comparativamente all'atomo gazofo dell'ossigeno.

Quanto alla densità dei vapori di corpi composti, per cui Dumas non ha in quella Memoria determinata la densità dei componenti allo stato

di vapore o di gaz, egli fece pure la comparazione di quella che egli trovò a questi vapori tra loro, con quella di composti gazosi delle stesse sostanze, de' quali era già nota la densità, e mostrò che esse si accordano prossimamente tra loro in generale per mezzo di ipotesi sulla loro costituzione, che coincidono colle regole generali che abbiamo stabilite sulla formazione dei composti gazosi, relativamente ai loro componenti.

Si possono anche vedere a questo riguardo le riflessioni dei Commissarii dell'Accademia di Parigi, Gay-Lussac e Dulong, nel loro rapporto su quella Memoria del sig. Dumas, inserto negli *Annales de chimie et de physique*, mars 1827.

Il sig. Dumas si occupò più recentemente della determinazione della densità del vapore di due altre sostanze semplici, il fosforo, e lo zolfo. Egli pubblicò il risultato che ottenne relativamente al fosforo nel fascicolo di febbraio 1832 degli *Annales de chimie et de physique*. Questa densità si trovò uguale a 4,355, prendendo per unità quella dell'aria in una sperienza e 4,420 in un'altra; la media ne sarebbe 4,3875, che corrisponderebbe a 3,9792, prendendo per unità quella del gaz ossigeno, e rappresenterebbe la massa d'atomo 397,92, l'atomo dell'ossigeno essendo supposto 100. Quest'atomo sarebbe così a un dipresso doppio di quello che ora si ammette dai chimici 196,14, poichè la metà ne sarebbe 198,96. L'atomo 196,14 suppone le combinazioni del fosforo coll'ossigeno analoghe a quelle dell'azoto col medesimo, con cui presentano una serie di proporzioni corrispondenti; se si considera l'atomo gazoso del fosforo come il vero atomo di questa sostanza, si dovrà rinunziare a quest'analogia, ovvero ammettere che essa non possa applicarsi che alla metà dell'atomo del fosforo paragonato coll'atomo intiero dell'azoto, quale è pure indicato dalla densità del gaz di quest'ultimo. Se al contrario si volesse considerare l'atomo suggerito dalle combinazioni chimiche, secondo quell'analogia

come il vero atomo, si dovrà dire che quest'atomo si raddoppia nel fosforo allo stato gazzoso, cosicchè la molecola gazzosa del fosforo sarebbe formata di due atomi del fosforo.

Del resto osserverò qui che questa determinazione di *vero atomo* d'un corpo, relativamente a quello d'un altro preso per unità, non può avere altra significazione razionale che quella di una molecola composta dello stesso numero di atomi indivisibili che quella di quest'ultimo corpo, a cui si paragona, in maniera che il rapporto delle masse delle molecole di questi due corpi sia quello stesso che passa tra le masse di ciascun atomo indivisibile dei medesimi. Resta dunque a sapersi se la molecola gazzosa del fosforo, quale è indicata dalla densità del suo vapore, è composta dello stesso numero di atomi indivisibili che quella dell'ossigeno allo stato gazzoso, nel qual caso il valore che per essa si deduce da questa densità rappresenterebbe il vero atomo del fosforo, prendendo per unità quello dell'ossigeno, e l'analogia delle sue combinazioni con quelle dell'azoto, supposto pure avere per vero suo atomo quello indicato dalla densità del suo gaz, non potrebbe applicarsi che alla metà del suo atomo relativamente all'atomo dell'azoto, ossia al suo atomo paragonato col doppio atomo dell'azoto; oppure se al contrario il vero rapporto degli atomi sia quello indicato dall'analogia delle proporzioni nelle combinazioni dei due corpi, e si debba perciò supporre che la molecola d'uno degli stessi corpi allo stato gazzoso sia formata dall'unione di due delle molecole o atomi indicati da quest'analogia.

Si può riguardare come favorevole a quest'ultima opinione, relativamente al fosforo, la circostanza che la densità del gaz idrogeno fosforato, quale l'abbiamo indicata nella tavola del n. 559, è tale che un volume di questo gaz non conterrebbe che $\frac{1}{4}$ di volume di gaz

del fosforo preso alla sua densità determinata da Dumas; infatti questa densità del gaz idrogeno fosforato essendo 1,213, ed essendo provato che un volume del medesimo contiene $1 \frac{1}{2}$ volume di gaz idrogeno, resta pel peso del fosforo in esso contenuto

$$1,213 - \frac{3}{2} \cdot 0,0688 = 1,213 - 0,103 = 1,11,$$

di cui il quadruplo sarebbe 4,44, densità poco diversa da quella del gaz di fosforo. Ne seguirebbe adunque che una molecola gazosa di fosforo combinandosi coll'idrogeno si dividerebbe in 4 molecole, in vece di dividersi solamente in 2 conformemente a ciò che si osserva il più generalmente nelle combinazioni gazoze. Ma la regola ordinaria si verificherebbe relativamente ad una molecola gazosa del fosforo ipotetica, di cui quella osservata fosse doppia, cosicchè l'anomalia che si supporrebbe nel gaz di fosforo semplice cesserebbe d'aver luogo nel gaz composto di cui esso fa parte.

La densità del vapore del proto-cloruro di fosforo, che è una di quelle che sono state determinate da Dumas nella sua precedente Memoria dà luogo alla stessa considerazione. Questo gaz contiene pure una volta e mezza il suo volume di gaz di cloro, e Dumas ha trovata la sua densità 4,875; sottraendone pel cloro $\frac{3}{2} \cdot 2,470 = 3,705$, resta 1,17 per la quantità di gaz di fosforo in esso contenuta, il che è similmente circa il quarto della densità del suo gaz osservata da Dumas.

In un'altra Memoria poi, intitolata *Sur la densité de quelques corps simples*, e che fu pubblicata negli *Annales de chimie et de physique*, *juin* 1832, unitamente al rapporto che ne fu fatto da Gay-Lussac e Thenard all'Accademia di Parigi, Dumas fece conoscere il risultato

delle sue sperienze sulla densità del vapore dello zolfo fatte anche col sig. Mitscherlich che si trovava allora a Parigi; questa densità prendendo per unità quella dell'aria alla stessa temperatura e pressione, si trovò per una media 6,551; ciò corrisponde a 5,94, prendendo per unità quella del gaz ossigeno, ossia 594 pel suo atomo gazofo, prendendo 100 per quello dell'ossigeno; ora quest'atomo è circa il triplo di quello che si ammette generalmente per l'atomo dello zolfo, dietro alle sue proporzioni nelle combinazioni; infatti si ha $\frac{594}{3} = 198$, mentre l'atomo chimico dello zolfo si stima ora 201,17.

Se si volesse considerare l'atomo chimico come conforme a quello gazofo ne seguirebbe che l'acido solforico in vece di essere composto di un atomo di zolfo e 3 di ossigeno, come si suppone dai chimici, lo fosse di un atomo di zolfo e 9 d'ossigeno; che l'acido fosforoso in vece di 1 atomo di zolfo e 2 d'ossigeno, ne contenesse 1 di zolfo e 6 d'ossigeno; così pure nel gaz idrogeno solforato, ossia acido idrosolforico 1 atomo di zolfo in vece di prendere 2 atomi d'idrogeno ne prenderebbe pur anche 6. Queste supposizioni poco probabili in se stesse, sarebbero anche opposte alle regole ordinarie dei volumi dei gaz composti relativamente ai loro componenti, quanto al gaz acido solforoso, e al gaz idrogeno solforato di cui sono note le densità. Infatti abbiamo veduto che la densità del gaz acido solforoso, è circa 2,225; ed è noto che questo gaz contiene un volume d'ossigeno uguale al suo; si avrà dunque $2,225 - 1,1026 = 1,122$ per la quantità di zolfo in esso contenuta; questo sarebbe circa la metà della densità del gaz di zolfo corrispondente all'atomo 201,17, onde vi avrebbe secondo la regola più generale divisione dell'atomo in due se questo fosse l'atomo gazofo, mentre al contrario questo non sarebbe che il sesto circa della densità 6,551 osservata da Dumas, onde relativamente al

gaz di zolfo quale si osserva, vi sarebbe divisione dell'atomo in 6 per formare l'atomo del composto. Anche qui dunque vi è probabilità a credere che la vera molecola è quella indicata dalle considerazioni chimiche, e che la molecola gassosa dello zolfo in vapore si forma dalla riunione di 3 di queste molecole, le quali poi si separano, e subiscono inoltre la solita divisione in due nella formazione dell'acido solforoso.

Quanto all'idrogeno solforato abbiamo veduto che la sua densità è secondo l'osservazione 1,1912; siccome questo gaz contiene pure un volume d'idrogeno uguale al suo, sottraendone 0,0688, si avrà 1,1224 per la densità del gaz di zolfo quale è contenuto nel gaz composto, risultato identico al precedente, e che dà luogo alle stesse considerazioni relativamente alla costituzione del gaz composto paragonata colla densità dei suoi componenti.

In generale questi risultati delle ricerche di Dumas sulla densità dei vapori ci fanno vedere che le densità delle sostanze semplici allo stato gassoso non sono così strettamente collegate col loro atomo suggerito dalle combinazioni chimiche, che l'atomo gassoso, e l'atomo chimico non possano talvolta considerarsi come multipli l'uno dell'altro, e lasciare incerto quale dei due debba riguardarsi come il vero atomo, composto d'uno stesso numero di atomi indivisibili che quello della sostanza di cui si prende il peso dell'atomo per unità comune, od anche se il vero atomo non sia talvolta diverso dall'uno e dall'altro di essi. Questo ha pur fatto osservare il sig. Berzelius nel riferire i risultati e le riflessioni di Dumas nel suo *Rapporto annuo* sui progressi della Chimica e della Fisica (*Jahresbericht*) 13^a annata 1832.

564. Posteriormente ai lavori di Dumas, il sig. Mitscherlich determinò pure la densità di molte sostanze allo stato di vapore o di gaz, e ne riferì i risultati in una Memoria pubblicata in tedesco negli *Annali di Poggendorff* 1833, n. 10, ed in francese negli *Annales de*

chimie et de physique, janvier 1834, e somministrò così materia a nuove considerazioni a tale riguardo. Egli confermò primieramente quanto ai corpi semplici i risultati di Dumas relativi al mercurio, al fosforo, ed allo zolfo, e per cui il vapor di mercurio avrebbe solo la metà della densità che corrisponderebbe al suo atomo, quale si ammette ora dai chimici relativamente all'ossigeno, quello del fosforo una densità doppia, e quello dello zolfo una densità tripla di quella corrispondente per ciascuno al suo atomo chimico; se non che egli trovò queste densità alquanto diverse, tra i limiti degli errori di cui tali osservazioni sono suscettibili, cioè 7,03 pel vapor di mercurio, in vece di 6,976; 4,58 pel fosforo in vece di 4,42, e 6,9 per lo zolfo in vece di 6,55. Ma egli determinò inoltre la densità del vapor del bromo che trovò di 5,54, e quella del vapor d'arsenico che trovò di 10,6 prendendo sempre per unità la densità dell'aria sotto la stessa pressione e temperatura. Il risultato relativo al bromo si accorda come la densità del cloro, e dell'iodio coll'atomo chimico quale si ammette per queste sostanze nella supposizione che i gaz acidi idroclorico, idriodico, e idrobromico siano formati di un atomo di cloro, d'iodio, o di bromo, e di un atomo d'idrogeno, che gli acidi clorico, iodico e bromico contengano $2 \frac{1}{2}$ atomi d'ossigeno per uno di radicale, ecc. Infatti secondo il suddetto risultato il vapor del bromo avrebbe la densità $\frac{5,54}{1,1026} = 5,023$, prendendo per unità quella del gaz ossigeno, e quindi l'atomo gazooso 502,3 prendendo 100 per quello dell'ossigeno, mentre secondo le proporzioni delle combinazioni nelle indicate ipotesi, questo atomo si stima 489,15. Il gaz acido idrobromico offrirebbe così come i gaz acidi idroclorico e idriodico, la divisione dell'atomo gazooso in due nella formazione del gaz composto.

Ma quanto all'arsenico il suo vapore presenterebbe relativamente all'atomo ora ammesso dai chimici, la stessa anomalia che il vapore di fosforo, sostanza con cui esso ha come è noto molta analogia; cioè la sua densità sarebbe doppia di quella corrispondente alla massa di quest'atomo chimico. Infatti si ha $\frac{10,6}{1,1026} = 9,62$ circa, e così per l'atomo gazzoso 962, prendendo 100 per quello dell'ossigeno, mentre quello ammesso dai chimici è soltanto 470,04, poco diverso dalla metà 481 dell'atomo indicato dalla densità del gaz. Possono dunque applicarsi a questa sostanza le stesse considerazioni che abbiamo fatte sul vapor di fosforo. Anche qui le densità dei gaz composti sono del resto favorevoli alla supposizione che il vapore d'arsenico abbia la sua molecola integrante realmente doppia della vera molecola, o composta d'un doppio numero di atomi semplici che quella dell'ossigeno che gli si paragona. Infatti abbiamo veduto che la densità del gaz idrogeno arseniato è secondo le sperienze di Dumas 2,695; sottraendone 0,103 per $1 \frac{1}{2}$ vol. di gaz idrogeno che esso contiene in ciascun volume, resta 2,592 pel peso dell'arsenico contenuto in un volume di questo gaz, numero poco diverso da 2,65 che sarebbe il quarto di 10,6: onde converrebbe supporre che vi sia, nella formazione del gaz composto, divisione in 4 della molecola del gaz d'arsenico, in vece che, conformemente alla regola ordinaria, non vi sarebbe realmente che divisione in due relativamente ad una molecola gazzosa che non fosse che la metà di quella indicata dalla densità del gaz o vapore d'arsenico.

Dumas avea anche determinata nella sua citata Memoria la densità del proto-cloruro d'arsenico in vapore, il quale contiene anch'esso per ciascun suo volume un volume e mezzo di gaz cloro, e l'avea

trovata 6,3006; sottraendone 3,705 pel cloro contenuto, resta 2,596 pel peso appartenente all'arsenico in questo gaz composto, il che dà luogo ad una considerazione analoga; e così tutto è conforme, in queste due combinazioni dell'arsenico, a quello che si è detto dei due composti idrogeno fosforato, e proto-cloruro di fosforo, relativamente al fosforo (2).

Ma Mitscherlich nella stessa sua Memoria ha poi anche fatto conoscere la densità di altri vapori, che possono somministrare altre considerazioni relativamente alle sostanze semplici, mercurio, fosforo, zolfo e arsenico, che fanno parte della loro composizione. Così egli ha trovata la densità dell'acido solforico anidro in vapore prossimamente uguale a 3, prendendo per unità quella dell'aria; la densità del gaz di zolfo, quale è data dall'osservazione essendo 6,65, se vi si aggiungono 9 volumi di gaz ossigeno, quali in tal caso vi si debbono unire secondo la composizione dell'acido solforico in peso, si ha

$$6,55 + 9 \cdot 1,1026 = 6,55 + 9,92 = 16,47,$$

che dee dividersi per 6 per ottenere la densità 2,74 poco diversa da quella osservata 3; cioè bisognerà concepire che l'atomo gazo dello zolfo si divida anche qui come nella formazione dell'acido solforoso in 6, in vece che un atomo che non fosse che un terzo di quello dato dalla densità del vapor di zolfo non si dividerebbe che in 2, conformemente alla regola ordinaria nella formazione dei gaz composti; d'onde si trae lo stesso argomento che già ci ha fornito il gaz acido solforoso, per ammettere che tale sia il suo vero atomo comparativamente a quello dell'ossigeno.

Quanto al fosforo egli ha aggiunto alla determinazione della densità del vapore del protocloruro, che è liquido, quella della densità del vapore del clorido ossia deuto-cloruro, che è solido alla temperatura ordinaria, e che secondo la sua composizione in peso dee

contenere 10 volumi di gaz cloro per ciascun volume di gaz di fosforo preso alla densità indicata dalle sperienze. Egli ha trovato questa densità 4,79. Ora se a circa 4,4 densità appartenente al gaz di fosforo si aggiunge 24,4 decuplo della densità del gaz di cloro, si avrà 28,8 che dovrebbe dividersi per 6 per avere 4,8 numero poco diverso dalla densità osservata, cioè bisognerebbe supporre che l'atomo gazo del fosforo si fosse diviso in 6 nella formazione del gaz composto; e anche supponendo che il vero atomo del fosforo non fosse che la metà di quello dato dalla densità del suo vapore, converrebbe ammettere la divisione in 3, risultato affatto straordinario nelle combinazioni gazoze; ma si può sospettare che vi sia occorso qualche errore in questa determinazione, e sarebbe possibile che il clorido avesse subito una scomposizione nel vaporizzarsi. Se non vi fosse che divisione in 4 dell'atomo gazo del fosforo corrispondente alla densità del suo vapore, o divisione in 2 di un atomo ridotto alla metà di quello, come nella formazione del cloruro, Mitscherlich avrebbe dovuto trovare $\frac{28,8}{4} = 7,2$ circa, in vece di 4,79 soltanto per la densità di questo gaz composto.

Mitscherlich ha pure esaminata la densità dei vapori di due composti in cui entra l'arsenico, cioè l'ioduro d'arsenico, e l'acido arsenioso. Egli ha trovato la densità del primo 16,1 che avuto riguardo alla composizione in peso di questo composto, si accorda, come è facile a calcolarlo, con una costituzione analoga a quella di cui si è parlato pel protocloruro d'arsenico, e dà luogo alle stesse considerazioni. Quanto all'acido arsenioso, ossia arsenico bianco egli ha trovata la densità del suo vapore 13,85; secondo la composizione in peso di questo composto un volume di vapore d'arsenico quale l'osservazione lo presenta dee prendere 3 volumi d'ossigeno per formarlo; la

sua densità, senza divisione di molecola dovrebbe dunque essere, $10,6 + 3 \cdot 1,1026 = 10,6 + 3,3 = 13,9$, il che si accorda prossimamente coll'osservazione, e presenterebbe così uno dei casi già osservati di costituzione di gaz composto, sebbene non frequente, cioè quello in cui non vi è divisione dell'atomo composto, onde non ne risulterebbe alcun argomento contro alla supposizione che la densità osservata dal vapore d'arsenico sia quella corrispondente al vero atomo di questo metallo. Se al contrario si supponesse che questa densità fosse doppia di quella corrispondente al vero atomo, la densità risultante immediatamente dall'unione di un volume di quest'ultima densità col gaz ossigeno richiesto per la formazione di questo composto sarebbe solo la metà di 13,9; converrebbe dunque supporre che nella formazione del composto, per produrre la densità osservata, due di questi atomi immediatamente risultanti si sono riuniti in un solo, costituzione affatto insolita, e da cui parrebbe risultare un difetto di probabilità nella fatta supposizione. Si osserverà però che in questo caso un volume del gaz ipotetico dovrebbe prendere solo $1 \frac{1}{2}$ vol. di gaz ossigeno ossia 2 vol. del primo prenderne 3 del secondo, e si potrebbe considerare (p. 848) un solo dei 2 vol. del gaz di arsenico come il nocciuolo dell'atomo composto, a cui si unirebbe poi l'altro volume coi tre volumi d'ossigeno; in tal maniera di concepire la densità immediatamente risultante pel gaz composto sarebbe $5,3 + (5,3 + 3,3)$, cioè ancora $10,6 + 3,3 = 13,9$, ossia quella stessa osservata, onde si avrebbe anche in quest'ipotesi il caso di combinazione senza divisione della molecola composta.

Quanto al mercurio, Mitscherlich ha determinata la densità dei vapori del cloruro di mercurio, detto *mercurio dolce*, del clorido o deuto-cloruro di mercurio, ossia *sublimato corrosivo*, delle analoghe

combinazioni, bromuro, e bromido dello stesso metallo, e dell'iodido del medesimo, e finalmente del solfuro di mercurio, ossia *cinabro*.

Egli ha trovata la densità del vapore del cloruro di mercurio uguale a 8,35; secondo la composizione di questa sostanza in peso, essa dee essere formata di 2 volumi di gaz di mercurio, colla densità che Dumas gli ha trovata, ed 1 volume di gaz di cloro. Ora si ha $6,98 \cdot 2 + 2,47 = 13,96 + 2,47 = 16,43$, di cui la metà è 8,21; vi sarebbe dunque qui la solita divisione dell'atomo composto in due relativamente al cloro, senza che però ne risulti alcuna induzione sull'atomo del mercurio; questo infatti potrebbe anche esser doppio di quello che corrisponde alla densità del suo vapore, cosicchè questo composto risultasse dall'unione di un solo atomo di mercurio coll'atomo di cloro, senza che si cangiasse il rapporto indicato della densità del gaz composto a quella del gaz cloro. Il gaz bromuro di mercurio, di cui Mitscherlich ha trovata la densità 10,14, offre una costituzione affatto analoga relativamente ai suoi due componenti, come è facile calcolarlo.

Mitscherlich ha trovata la densità del clorido di mercurio in vapore 9,8. Questo composto essendo formato di volumi uguali di vapore di mercurio, colla densità osservata, e di gaz cloro, la densità che ne dee risultare immediatamente è $6,98 + 2,47 = 9,45$ poco diversa da quella osservata, non vi sarebbe dunque qui la divisione dell'atomo composto in 2, relativamente all'uno o all'altro dei componenti, che è il caso più ordinario dei composti gazzosi; ma se si riferisce la composizione ad un atomo gazzoso che fosse doppio di quello corrispondente alla densità del vapore di mercurio, non si avrebbe che un solo volume di questo gaz ipotetico di mercurio unito a 2 volumi di cloro, e la densità calcolata immediatamente sarebbe $13,96 + 4,94 = 18,90$, e non si ridurrebbe alla metà 9,45 conforme

all'osservazione, che per mezzo della solita divisione in 2 dell'atomo composto.

Il vapore di bromido di mercurio per cui Mitscherlich ha trovata la densità 12,6, e quello di iodido di mercurio, per cui la densità si trovò di circa 16, offrono considerazioni sulla loro costituzione affatto analoghe a quelle del clorido, alla composizione del quale è pure analoga quella di questi corpi.

Pel solfuro di mercurio Mitscherlich ha trovata la densità 5,51; secondo la composizione in peso di questo corpo 1 vol. di vapor di zolfo, quale l'osservazione lo ha dato, si dovrebbe unire a 6 vol. di vapor di mercurio, preso pure alla densità data dall'osservazione; si avrebbe dunque per la densità calcolata immediatamente

$$6,55 + 6,98 \cdot 6 = 6,55 + 41,88 = 48,43.$$

La divisione dell'atomo gazooso che si approssimerebbe di più a dare la densità osservata del vapore composto sarebbe in 9, poichè

$$\frac{48,43}{9} = 5,38,$$

divisione affatto straordinaria, e che non è favorevole alla supposizione che la densità osservata del vapore di zolfo sia quella corrispondente al suo vero atomo. Se si riferisce il composto ad un atomo gazooso ipotetico che non sia che la terza parte di quello, quale si ammette per l'atomo chimico, un volume di questo gaz di zolfo non si unirebbe che a 2 vol. di gaz di mercurio, quale corrisponderebbe al suo atomo chimico generalmente ammesso, e la densità calcolata immediatamente sarebbe, nell'uno e nell'altro caso circa $2,2 + 14 = 16,2$, che si ridurrebbe a 5,4, cioè a un dipresso alla densità osservata per la divisione dell'atomo in 3. Se dunque non vi fu errore nell'osservazione di Mitscherlich, e non vi fu per avventura scomposizione parziale del solfuro di mercurio, nella sua vaporizzazione, che abbia

alterato il risultato, vi sarebbe in ognuna di queste supposizioni una costituzione straordinaria del vapore composto relativamente ai suoi componenti; del resto Mitscherlich osserva essere accadute nelle sue sperienze sulla densità del vapore del cinabro alcune circostanze, che hanno gettato qualche incertezza sui loro risultati.

Mitscherlich ha fatta inoltre la determinazione della densità dei vapori di alcuni gaz composti, di cui non si conosce la densità dei componenti allo stato di gaz; ma siccome la loro considerazione non può servire immediatamente alla teoria di cui qui si tratta, se non per mezzo di conghietture fondate sopra analogie chimiche che sarebbero troppo estranee al nostro scopo, non vi ci arresteremo.

Aggiungerò però ancora che Mitscherlich ha determinata la densità del vapore all'acido nitroso, quale si ottiene allo stato libero; la composizione di questo corpo è intermedia tra quella dell'acido nitroso propriamente detto formato di un vol. d'azoto ed un volume e mezzo d'ossigeno, il quale non si può ottenere che allo stato di combinazione, e quella dell'acido nitrico formato di un volume di gaz azoto e due volumi e mezzo d'ossigeno, ed esso perciò si può considerare come una combinazione di questi due acidi, onde è stato chiamato *acido nitroso-nitrico*, sebbene più semplicemente la sua composizione si riduca ad un volume d'azoto, e due volumi d'ossigeno, ed è da altri indicato col nome di *acido ipo-nitrico*. Egli ha trovata la densità di questo vapore 1,72; la somma delle densità dei volumi componenti sarebbe $0,976 + 2 \cdot 1,1026 = 0,976 + 2,205 = 3,18$, numero dalla metà del quale 1,59 non molto differisce la densità osservata 1,72, onde la differenza può attribuirsi ad errore dell'osservazione; vi sarebbe dunque qui, conformemente alla regola più generale, divisione in 2 dell'atomo gazofo immediatamente risultante dalla combinazione. Se si volesse considerare questo acido, come composto d'un volume

d'azoto unito ad un volume e mezzo d'ossigeno per formare l'acido nitroso propriamente detto, e d'un altro volume d'azoto portato allo stato di acido nitrico da due volumi e mezzo d'ossigeno, la densità calcolata immediatamente sarebbe doppia di quella calcolata precedentemente, e così quadrupla di quella osservata, cioè bisognerebbe ammettere che vi fosse divisione in 4 della prima molecola d'azoto nell'unirsi al rimanente dei componenti. Se poi si supponesse che l'acido nitroso fosse già formato dall'unione di 2 atomi d'azoto con 3 d'ossigeno, ossia di 1 atomo d'azoto combinato con un atomo d'ossigeno, e d'un altro atomo di azoto combinato con due atomi d'ossigeno, e che questi due atomi d'azoto si combinassero poi coll'acido nitrico formato in una maniera analoga di 2 atomi d'azoto, e 5 d'ossigeno, la densità calcolata immediatamente diverrebbe quadrupla di quella calcolata dapprima, epperiò ottupla di quella osservata, cioè vi sarebbe divisione in 8 dell'atomo risultante. Di queste tre supposizioni la prima pare la più ammissibile, dietro alle regole generali che si osservano nella formazione dei gaz composti.

565. L'idea fondamentale da me proposta, e da Ampère adottata sulla costituzione dei gaz, come formati d'un numero uguale di molecole integranti sotto lo stesso volume a temperatura e pressione uguale, e sulla divisibilità di questi atomi o riunioni di più molecole nella formazione dei gaz composti, è stata più o meno esplicitamente adottata in generale anche da molti chimici e fisici principalmente francesi. Per altra parte essa non fu abbracciata da Dalton, nè generalmente dai fisici inglesi. Prout però l'ha ammessa; al contrario Henry l'ha espressamente combattuta in una Nota inserta nel *Phil. Magazine*, luglio 1834 (1), ma le sue obiezioni non sono dirette se non contro alcune considerazioni accessorie che si sono addotte in favore di quest'ipotesi, e che egli trova insufficienti, e non toccano

per nulla all'argomento principale su cui essa è fondata, cioè alla relazione che si osserva tra la densità dei corpi gassosi, e il loro atomo quale risulta dalle combinazioni, e che collega la *teoria dei volumi gassosi* in quest'ipotesi colla teoria atomica propriamente detta, come sopra l'abbiamo indicato.

Nè anche Berzelius, come già si è accennato, ha ammesso questo principio della costanza del numero di molecole integranti nei corpi gassosi, sebbene abbia fatto uso egli stesso della teoria dei volumi nel rappresentare le combinazioni atomiche dei corpi; egli osserva particolarmente nel suo Rapporto annuo sovracitato, che le sperienze di Dumas mostrano solo che i gaz e i vapori possono contenere multipli o sommultipli di uno stesso numero intiero d'atomi, e che sarebbe prematuro il conghietturare d'onde dipendano questi rapporti; non veggo però quale inconveniente vi sia ad ammettere, per ispiegare questi rapporti, l'idea che si presenta naturalmente, e forse esclusivamente ad ogni altra, che queste densità rappresentino le masse delle molecole integranti dei corpi gassosi, formate di atomi, o semplici, o riuniti in un numero più o meno grande in conseguenza di divisioni, e riunioni che possano aver luogo nel passaggio da uno stato all'altro.

Tra quelli che si sono specialmente occupati della costituzione dei corpi gassosi, prendendo per base la costanza del loro numero di molecole integranti a volume uguale, debbo annoverare particolarmente il sig. Gaudin de Saintes, e il sig. Persoz. Le idee del sig. Gaudin a tale riguardo si trovano esposte in un estratto, da lui comunicato al sig. De-La-Rive, d'una sua opera non pubblicata, e da questo inserto nella *Bibl. univers., janvier et février 1833*, sotto il titolo di *Note sur quelques propriétés des atomes*, e in una Memoria inserta dall'autore stesso negli *Annales de chimie et de physique, février 1833*, come

formante la prima parte, a quel che pare, dell'opera stessa, sotto il titolo di *Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis* ecc. Egli unisce però in questo suo lavoro a quella base fondamentale sulla costituzione dei gaz, diverse supposizioni tendenti a renderne più precisa l'applicazione, ma che non paiono appoggiate sopra sufficienti motivi. Così egli considera la molecola integrante del vapore del mercurio, preso alla sua densità, quale è stata osservata da Dumas, come semplice ed indivisibile, e chiama in conseguenza il vapore di mercurio un *gaz monatomico*; paragonando poi questo gaz cogli altri semplici o composti di cui si conosce la densità, e per mezzo di diverse ipotesi sulla relazione dei loro veri atomi, od atomi semplici con quello del mercurio, egli li qualifica, secondo il diverso numero d'atomi semplici della stessa specie o sostanza, o di diverse specie, che egli ammette in una delle molecole integranti di *gaz monatomici, diatomici, triatomici* ecc.; e si forma anche un'idea della maniera con cui gli atomi semplici possono concepirsi disposti in queste diverse sorta di molecole integranti gazoze che egli suppone conservarsi anche allo stato solido, e dar luogo, come già Ampère lo avea ammesso, alle diverse forme cristalline fondamentali che i corpi presentano in tale stato. Egli cerca inoltre di rendersi ragione, per mezzo di questo diverso numero di atomi semplici formanti la molecola integrante, e della disposizione di cui essi sono suscettibili, della tendenza o difetto di tendenza dei diversi corpi ad unirsi chimicamente tra loro, così le molecole integranti degli acidi, e degli alcali offrirebbero nella disposizione degli atomi di cui sono composte, un difetto di simmetria, che verrebbe a rimuoversi per mezzo della riunione delle medesime tra loro, o con quelle di altri corpi con cui tenderebbero quindi a combinarsi per giungere a quel ristabilimento di simmetria. Ma è chiaro che queste idee hanno molto dell'ipotetico,

e che la legge generale della costituzione dei gaz è per se stessa indipendente da quelle supposizioni nella sua applicazione ai corpi particolari, onde non mi tratterò a riferire i risultati speciali, a cui esse conducono il sig. Gaudin a tale riguardo. Non parlo nè anche di altre specolazioni dello stesso autore relative a diverse qualità dei corpi che egli ne fa dipendere, sia perchè esse sono pur anche appoggiate in gran parte a semplici ipotesi, sia perchè esse si riferiscono a punti estranei al nostro presente oggetto.

Non paiono nè anche scovre da questo carattere ipotetico le idee del sig. Persoz sulla costituzione dei gaz, e sulla connessione di essa colle proprietà chimiche dei corpi, sebbene esse partano da considerazioni più precise sui fatti conosciuti. Già abbiamo avuto occasione di citare la Memoria da esso presentata su quest'oggetto all'Accademia di Parigi nel 1835, e pubblicata negli Annali di chimica e fisica, ottobre 1835, e le *Proposizioni* che le fanno seguito, nello stesso Giornale, aprile 1836, trattando della costituzione dei corpi solidi n. 343, ed abbiamo colà esposti quelli de' suoi principii che aveano rapporto a quell'oggetto. Qui ne estrarremo ancora ciò che si riferisce più specialmente alla costituzione de' corpi gazzosi. Secondo il suo sistema il rapporto dei gaz componenti in volume, tra loro, e quello che esiste tra il gaz composto e i gaz componenti, determinano le proprietà fisiche e chimiche del composto medesimo, e su queste egli appoggia le ipotesi che egli fa sulla maniera con cui debba concepirsi la formazione della molecola integrante dei diversi gaz composti, ammettendo sempre la distinzione da lui stabilita, come abbiamo già veduto al numero citato, tra la composizione *molecolare*, e la composizione *atomica* o immediata, quale risulterebbe dall'unione degli atomi semplici che entrano nel composto. Siccome egli non specifica nella suddetta Memoria tutte le particolari considerazioni di cui egli

si è servito per tale oggetto, mi limiterò qui a indicare la costituzione che egli attribuisce alle principali classi di composti, ossia i risultati che egli deduce da queste considerazioni. Egli riguarda l'acido carbonico come composto immediatamente di 2 vol. d'ossido carbonico ed 1 d'ossigeno; l'acido ossalico come risultante dall'unione di 4 vol. d'ossido carbonico e 1 d'ossigeno; l'acido solforico e gli altri acidi in cui i chimici ammettono un atomo di radicale e 3 atomi d'ossigeno, come formati di 2 volumi di gaz acido solforoso, e suoi analoghi, e d'un volume d'ossigeno; l'acido ipo-solforico in cui si ammettono due atomi e mezzo d'ossigeno sopra uno di zolfo, come formato di 4 volumi d'acido solforoso ed un volume d'ossigeno; gli acidi fosforoso ed arsenioso che contengono un atomo e mezzo di ossigeno per ciascun atomo del loro radicale, quale si ammette ora dai chimici, come risultanti dalla combinazione di un volume gazo d'un composto che non contenesse che un mezz'atomo d'ossigeno, con un atomo pur d'ossigeno; gli acidi fosforico e arsenico come formati di due vol. d'acido fosforoso e arsenioso, ed un vol. d'ossigeno; l'acido nitroso di 4 vol. di gaz nitroso ossia deutossido d'azoto, ed un volume d'ossigeno; gli acidi nitrico, clorico, ecc. di 4 vol. di vapor nitroso, detto acido nitroso-nitrico od ipo-nitrico (n. 564) e dei suoi analoghi, ed un vol. d'ossigeno; il vapore nitroso-nitrico medesimo di 2 vol. di gaz nitroso ossia deutossido d'azoto, e 1 d'ossigeno; il gaz protossido d'azoto di 2 vol. di gaz nitroso e 1 d'azoto ecc. Così si considererebbe il gaz ossido di carbonio come il radicale degli acidi ossalico, e carbonico; l'acido solforoso come il radicale degli acidi ipo-solforico, e solforico; gli acidi fosforoso e arsenioso come i radicali degli acidi fosforico e arsenico; il gaz nitroso come il radicale degli acidi nitroso e ipo-nitrico; quest'ultimo come il radicale dell'acido nitrico ecc. Tra le basi Persoz crede i protossidi di mercurio e

di rame, per esempio, composti di 4 vol. di vapor di mercurio o di rame, e 1 di gaz ossigeno, col che egli viene ad ammettere pei vapori di questi metalli una densità corrispondente alla metà dell'atomo di Berzelius, cioè quanto al vapor del mercurio la densità trovatagli da Dumas; il deutossido di mercurio, di rame ecc., sarà quindi composto di 2 vol. di vapor metallico e 1 d'ossigeno. Egli conghiettura che la potassa e la soda siano composte di 4 vol. del vapore del loro metallo, ed 1 d'ossigeno, nel qual caso la densità di questo vapore sarebbe il quarto soltanto di quella che corrisponde all'atomo ammesso da Berzelius. Finalmente egli stabilisce dalle osservazioni che sinqui si hanno, che in generale nella formazione dei sali neutri, considerando le sostanze allo stato gazofo o di vapore, la combinazione dell'acido e della base si fa o per volumi uguali, o nel rapporto di 2 volumi di base e 1 d'acido.

Nelle altre Memorie pur citate nel Libro 2.^o, presentate dal sig. Persoz all'Accademia di Parigi nel 1836 *Sulla composizione molecolare dei corpi*, riferite nei *Comptes rendus etc.* 1836, egli si occupa principalmente del paragone della densità de' corpi allo stato gazofo con quella che essi hanno allo stato solido, e liquido, e ci occorrerà di parlarne di proposito nella 2.^a parte di quest'opera, quando si tratterà dell'effetto delle variazioni di temperatura per cangiare lo stato di aggregazione de' corpi.

Quanto alle ipotesi indicate si vede che in generale esse non sono che maniere possibili di concepire la formazione successiva dei gaz composti dai semplici, o meno composti, dietro alle loro densità già conosciute, in vece delle quali altre potrebbero proporsi, e sono state realmente proposte dai diversi chimici secondo il vario aspetto, sotto cui li considerarono; e che se esse hanno qualche fondamento, esse riguardano piuttosto la teoria delle combinazioni chimiche, che quella

della costituzione dei gaz; se non che, quando le considerazioni su cui Persoz le ha appoggiate fossero verificate nella loro generalità, il che non pare essersi da lui fatto, esse potrebbero servir di base a conghietture sopra le densità gazoze delle sostanze semplici o composte, per cui queste non si sono potute ancora determinare coll'osservazione diretta.

566. Tra i risultati poi forniti immediatamente dalle sperienze dei chimici e fisici, relativamente alla costituzione dei corpi gazozi, e che hanno aumentato o modificato le nostre cognizioni dopo la pubblicazione delle mie considerazioni a tale riguardo, debbono ancora annoverarsi:

1.° Quelli che riguardano l'esistenza possibile d'una stessa sostanza allo stato gazozo, o di vapore sotto due o più densità diverse, di cui l'una è multipla dell'altra, il che secondo la nostra teoria suppone una divisione od una riunione di molecole di uno di questi stati gazozi per formare la molecola integrante dell'altro; la qual relazione si trova pure, conformemente alla teoria, annunziata dalle proporzioni in peso con cui queste sostanze in diversi stati entrano nelle loro combinazioni corrispondenti, cosicchè ne risultano composti affatto diversi. Di questo vario stato de' corpi relativamente alla loro costituzione atomica abbiamo pur avuto occasione di far menzione nel Libro 2.°, Sezione 2.^a, Capo 4.°, § 2.°, sotto il nome di *polimerismo*, considerato come un caso particolare dell'*isomerismo*, cioè del diverso stato in cui le sostanze possono presentarsi per la diversa disposizione degli atomi semplici, di cui le loro molecole integranti sono formate; i quattro stati sotto cui l'idrogeno percarbonato, o la sostanza del gaz oleifico, si è presentato ce ne hanno fornito un esempio, a cui sarebbe facile aggiungerne molti altri, se questo non richiedesse considerazioni particolari sulla composizione chimica dei diversi corpi, che sareb-

bero troppo estranee al nostro oggetto. Noterò qui solo che questa circostanza ci mostra chiaramente che le regole più ordinarie che si presentano nella costituzione dei gaz composti, quali le abbiamo stabilite da principio, non sono d'una costanza tale che sovra di esse si possano fondare conseguenze affatto certe sulla densità dei gaz componenti d'un gaz composto, quando essa ci sia ignota. Infatti se ammettiamo che sotto la forma di *Metilene* (che a dir vero non si è finquì potuto osservare in istato libero) il suddetto composto presentasse un volume di gaz formato di mezzo volume di vapor di carbonio, ed un volume d'idrogeno, come ciò dovrebbe essere supponendo al vapor di carbonio una densità corrispondente all'atomo che Berzelius gli attribuisce, vi si avrebbe la costituzione più ordinaria di un gaz composto, nella quale esso ha un volume doppio di quello della sostanza gazosa che vi entra in minor proporzione. Nel gaz *oleifico*, o gaz *eterena* che presenta una densità doppia di quella supposta a quel gaz, il volume del gaz composto sarebbe uguale a quello del componente gazoso che vi entra in minor numero d'atomi cioè a quello del vapor di carbonio, del che altre combinazioni in piccolo numero ci aveano già forniti esempi. Ma il vapore dell'idrogeno carbonato trovato da Faraday, misto al gaz oleifico tratto dalle materie che si adoperano per ottenere il gaz illuminante, cioè di quel composto che fu da alcuni chiamato *tetrena*, avendo una densità doppia di quella del gaz oleifico, ne segue che il gaz composto non avrebbe che la metà del volume del vapor di carbonio che vi entra, cosicchè gli atomi gazosi che si concepissero risultare immediatamente dall'unione del vapor di carbonio coll'idrogeno, e che sarebbero quelli del gaz oleifico, dovrebbero riunirsi due a due per formar l'atomo gazoso di questo vapore. Finalmente sotto la forma di *cetena*, che nello stato di vapore avrebbe una densità quadrupla di quella del

composto di Faraday, quegli atomi dovrebbero supporsi uniti otto a otto per formare l'atomo gazzoso del vapor composto.

E se questa unione di atomi ha luogo nella formazione dei gaz composti, nulla impedisce che essa si ammetta anche pei corpi semplici, il che conferma quello che abbiamo detto parlando della densità trovata allo zolfo, e al fosforo in vapore, relativamente a quella che essi dovrebbero avere per corrispondere all'atomo loro, quale si ammette dai chimici.

2.º I risultati relativi alla densità dei vapori di alcune sostanze di origine ordinariamente organica, che con un solo atomo o volume gazzoso di uno dei componenti, rinchiudono un gran numero di atomi dell'altro, o degli altri componenti. In generale si è trovato che questi composti hanno un volume che è uguale o doppio di quello dei gaz componenti che vi entra per un solo atomo, o volume gazzoso, legge affatto analoga a quelle più ordinarie della costituzione dei gaz di composizione meno complicata.

La canfora ci presenta un esempio d'applicazione di questa legge; uno dei componenti, l'ossigeno, vi entra per un solo volume, con molti atomi o volumi di carbonio, e d'idrogeno, e il suo vapore ha un volume doppio di quello dell'ossigeno che ne fa parte. La composizione di questo corpo è tale che un volume d'ossigeno per formarlo dee prendere 16 vol. di gaz idrogeno, e 10 vol. di vapor di carbonio, quale quest'ultimo si ammette da Berzelius dietro alle combinazioni chimiche del carbonio. Se dunque questi volumi gazzosi si condensassero nel solo volume dell'ossigeno, si avrebbe per la densità del suo vapore

$$1,1026 + 10 \cdot 0,8438 + 16 \cdot 0,0688 = 1,1026 + 8,438 + 1,100 = 10,6406;$$

per la duplicazione indicata di volume ossia divisione dell'atomo gazzoso in due, questa densità dee ridursi alla metà 5,320; ora tale è

affatto prossimamente la densità che si è trovata al vapor di canfora prendendo per unità quello dell'aria alla stessa temperatura e pressione.

Laurent per ragioni tratte da considerazioni chimiche suppone che la metà dell'ossigeno che entra nella composizione di questa sostanza vi sia unita ad una porzione d'idrogeno di essa allo stato d'acqua, la quale si unisca poi all'altra metà dell'ossigeno, e agli altri principii del composto. In tal caso il volume del vapor composto sarebbe quadruplo di quello dell'ossigeno dell'acqua, e per conseguenza doppio di quello del vapor acqueo, che ne formerebbe il nocciuolo immediato, o in altri termini il gaz ossigeno che fa parte di quest'acqua, subirebbe una duplicazione di volume nella formazione del vapor acqueo, e una seconda duplicazione nell'unirsi agli altri elementi per formare il composto totale.

Comunque del resto gli atomi componenti un atomo di questo corpo siano disposti, si vede che ciascun atomo gazo del medesimo dovrà essere formato d'un mezz'atomo d'ossigeno, di 8 atomi d'idrogeno e 5 atomi di carbonio.

3.° I risultati che riguardano la costituzione dei gaz in cui le porzioni di due o più componenti in volume, sono espresse da numeri alquanto elevati, e di cui niuno può ridursi all'unità, in maniera che gli altri ne siano multipli. In tal caso si osservò in generale che il volume del composto è o uguale, o doppio di quello di uno dei volumi componenti espressi dai numeri intieri più semplici, con cui se ne possa rappresentare il rapporto, conformemente a quello che si è detto nei casi più ordinarii nel n. 562. Ne citerò un solo esempio; esso ci è fornito da una sostanza che si può estrarre dall'olio essenziale di terebintina. Facendo agire l'acido idroclorico su quest'olio essenziale, si forma un composto conosciuto sotto il nome di *canfora artificiale*;

Oppermann (*Annales de chimie et de physique*, juillet 1831) ha trovato, analizzando questo prodotto, che l'acido idroclorico vi era combinato con un carburo d'idrogeno particolare, che se ne poteva separare sotto forma d'un olio suscettibile di congelarsi a 10° o 12° sopra al ghiaccio fondente. Secondo l'analisi che Oppermann ne avea fatta, questo carburo sarebbe stato composto di 2 atomi di carbonio, quali Berzelius li ammette, e 3 atomi d'idrogeno. Ma il sig. Dumas avendo di nuovo esaminato questo corpo (*Annales de chimie et de physique*, décembre 1831) trovò che esso era composto in una maniera più complicata, cioè di 5 di quegli atomi di carbonio, e 8 atomi o volumi d'idrogeno, e questa composizione è ora generalmente ammessa. Egli diede a questo composto il nome di *canfogeno*, che altri hanno poi anche detto *Canfeno*. Ora Dumas avendo pure esaminata la densità del suo vapore la trovò tale che un volume del medesimo dovea contenere gli 8 volumi dell'idrogeno che entrano nella sua composizione, cioè che i 5 volumi di vapor di carbonio quali qui li ammettiamo, nell'unirsi agli 8 volumi d'idrogeno non hanno prodotto che un volume di gaz composto; ossia il volume del gaz composto si trova qui uguale ad uno soltanto dei 5 volumi di carbonio, o degli 8 volumi d'idrogeno. Se si considera uno dei volumi di carbonio come il nocciuolo di tutta la combinazione, formata dalla sua unione coi quattro altri volumi di carbonio, e cogli 8 d'idrogeno, si avrà qui relativamente a questo volume del carbonio uno dei casi ordinarii sebbene non il più frequente, delle combinazioni gazoze, cioè quello dell'uguaglianza di volume del gaz composto relativamente a quello dei componenti che vi entra per una sola unità, in vece del raddoppiamento che accade più frequentemente. Se non si vuole considerare uno dei volumi del carbonio come il nocciuolo immediato di tutta la combinazione, si può concepire che questo

primo volume di carbonio cominci ad unirsi a 4 volumi d'idrogeno, e che questo corpo si unisca quindi a 4 volumi di carbonio congiunti ciascuno con 1 vol. d'idrogeno, il che viene pure a formare in tutto 5 volumi di carbonio e 8 d'idrogeno.

Si può qui osservare che l'olio essenziale stesso di terebintina ha una composizione tale, che esso si può considerare come un idrato di questo canfogeno. Esso è composto, secondo l'analisi dello stesso Dumas, di 20 volumi di carbonio (sempre presi secondo l'estimazione di Berzelius), 34 d'idrogeno, ed 1 d'ossigeno, ossia 20 volumi di carbonio, e 32 d'idrogeno, che sarebbero nella proporzione che costituisce il canfogeno, e inoltre 2 volumi d'idrogeno ed 1 d'ossigeno, che formerebbero acqua. Ora la densità del vapore di quest'olio essenziale, secondo le sperienze di Saussure e di Dumas, è tale che il suo volume è quadruplo di quello dell'ossigeno che contiene, ossia doppio di quello del vapor acqueo, che quest'ossigeno può formare coll'idrogeno; i 20 vol. di carbonio e 32 d'idrogeno formerebbero, secondo quello che precede, 4 vol. di gaz canfogeno, cioè pur anche il quadruplo del volume dell'ossigeno contenuto nell'olio essenziale; così 1 vol. d'ossigeno unendosi cogli altri elementi di quest'olio formerebbe 4 vol. del suo vapore, e offrirebbe quindi una quadruplicazione, caso non ordinario nella formazione dei gaz composti di composizione meno complicata; ma se si considera quest'ossigeno allo stato di vapor acqueo, un volume di questo vapor acqueo unendosi con 2 volumi di vapor di canfogeno produrrebbe 2 volumi di vapor composto, il che ricadrebbe nel caso più ordinario della duplicazione. In qualunque maniera poi si voglia concepire questa combinazione, un atomo gazo del suo vapor composto, sarebbe formato di un quarto di volume o atomo gazo d'ossigeno, 5 volumi o atomi di carbonio, e 8 atomi e mezzo d'idrogeno.

Si noterà pure che dietro alla composizione immediata sopra indicata dalla canfora medesima, questo sarebbe un ossido dello stesso composto canfogeno; ma come abbiamo detto Laurent l'ha concepito sotto un altro aspetto.

Del resto nella mia Memoria, *Sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées*, letta all'Accademia di Torino in dicembre 1821, e pubblicata nel T. 26 della medesima, io avea già stabilite regole generali per ridurre alla teoria delle proporzioni multiple, per mezzo della formazione successiva di composti immediati, queste combinazioni più complicate; ma anche questo riguarda piuttosto la teoria chimica dei composti, che la costituzione dei gaz che loro appartengono.

567. Tutto quello che precede conferma la stretta connessione che passa tra le densità dei gaz e vapori dei corpi sotto ad una data pressione e temperatura, e gli atomi o molecole integranti dei corpi, quali le loro proporzioni nelle combinazioni le indicano.

Gli atomi gazzosi, e gli atomi chimici possono in vero esser multipli l'uno dell'altro, senza che si conosca quale sia precisamente in ciascun caso particolare il numero che esprime questo multiplo, nè sopra tutto quale sia il rapporto tra gli atomi veri, cioè composti d'uno stesso numero di atomi indivisibili per ciascuna sostanza, i quali potrebbero ancora essere diversi dalle due specie d'atomi indicate. E a tale riguardo si può ancora osservare, che alcune sostanze di cui la densità allo stato di gaz è ben conosciuta, e si è anche considerata come rappresentante il loro atomo nelle combinazioni, affettano di unirsi cogli altri corpi in proporzioni di volumi gazzosi doppie di quelle dell'ossigeno nelle combinazioni che si formano in circostanze simili; tali sono il cloro, l'idrogeno ecc. Se questi corpi non fossero stati da principio conosciuti sotto forma gazzosa, si sarebbe

probabilmente dai chimici preso il loro atomo doppio di quello che corrisponde alla densità del loro gaz. Quindi si è spesso dai più recenti chimici distinto per questi corpi l'*equivalente chimico* dall'*atomo*, prendendo pel primo il doppio del secondo. Considerazioni dello stesso genere hanno anche ultimamente indotto alcuni chimici a riguardare al contrario l'*equivalente* dell'azoto come rappresentato da $\frac{2}{3}$ soltanto del suo atomo, quale è indicato dalla densità del gaz di questa sostanza relativamente all'ossigeno.

Tutto questo però non impedisce che si possano calcolare, dietro alla densità dei gaz componenti, le loro proporzioni più esattamente, quando si conoscono direttamente solo a un di presso, e che non si possano reciprocamente calcolare le densità dei gaz semplici o composti, dietro alle loro proporzioni nelle combinazioni, quando si siano determinate prossimamente queste densità coll'osservazione, cosicchè non si possa prendere nel calcolo un multiplo per un altro. Per ridurre tutte queste determinazioni a un perfetto accordo tra loro, le densità dei gaz che non si sono ancora determinate direttamente con tutta l'esattezza si dovrebbero esprimere per mezzo dei loro atomi chimici nelle combinazioni, e poichè questi atomi chimici per convenzione generale si rappresentano, prendendo per unità quello dell'ossigeno, o una porzione aliquota, come la centesima parte di questo, sarebbe forse più comodo esprimere anche le densità dei gaz e vapori relativamente alla densità del gaz ossigeno, in vece di riferirla a quella dell'aria che non è che un miscuglio di due gaz diversi, l'ossigeno e l'azoto.

Abbiamo veduto nel Lib. 2.^o, Sez. 1.^a, Cap. 4.^o, che anche la densità dei corpi allo stato solido e liquido può condurci a qualche conghiettura sulla massa degli atomi delle sostanze; ma il confronto dei

risultati di una tale considerazione con quelli che i corpi ci presentano allo stato gazofo, troverà più convenientemente il suo luogo nella 2.^a parte di questo Trattato, quando ci occuperemo del passaggio dei corpi dallo stato solido o liquido allo stato gazofo, e reciprocamente cagionato dalle variazioni di temperatura, ed esamineremo quindi le supposizioni che i fenomeni ci conducono a fare sulle unioni, o separazioni di molecole che possono succedere in questo passaggio.

Si ha poi anche per questa determinazione degli atomi o molecole dei diversi corpi un mezzo sussidiario di grande importanza nell'osservazione dei calori specifici dei corpi sia allo stato solido e liquido, sia principalmente allo stato gazofo medesimo, cioè della quantità di calorico che si richiede per riscaldarne ugualmente una data massa, o un dato volume; ma di questo ancora non potremo occuparci che nella 2.^a parte di questo Trattato, alla quale appartiene tutto ciò che riguarda le variazioni di temperatura (3).

ANNOTAZIONI

con frammenti sulla teoria molecolare tolti dal « Trattato dei corpi ponderabili ».

Abbiamo voluto riprodurre questo lungo capitolo tolto dal vol. II della *Fisica dei corpi ponderabili*, perchè è strettamente in relazione con le Memorie precedenti, cioè con la sua legge, o, meglio, colla sua teoria molecolare. Si può riguardare come una Memoria originale. Vista questa importanza, abbiamo trascritto altri brani o frammenti dall'opera citata e che sono più direttamente in relazione colla teoria molecolare.

(1) [Pag. 305] Prout, seguendo le idee di Avogadro, aveva ammesso anch'egli che volumi eguali di tutti i corpi gasosi contengono, alla stessa pressione e temperatura, lo stesso numero di molecole e che queste non rappresentano le ultime particelle ma che sono formate da atomi (Bridgewater 1833). W. Ch. Henry scrisse subito una nota in senso contrario (*Remarks on the Atomic Constitution of Elastic Fluids*, in *Philosoph. Magaz.*, 1834 (III), vol. V, pag. 33). Quest'idea, scrive Henry, che le particelle dei fluidi gasosi siano poste alla stessa distanza l'una dall'altra e che conseguentemente lo stesso volume contenga un egual numero di molecole, è stata esposta la prima volta da Ampère ed Avogadro. E qui cita la lettera di Ampère a Berthollet, e non il lavoro di Avogadro del 1811.

(2) [Pag. 299] Nei Capitoli N. 563 e 564 Avogadro fa vedere chiaramente come, mentre le molecole del fosforo e dell'arsenico sono costituite da quattro atomi, cioè sono: P^4 e As^4 , quelle dei loro composti coll'idrogeno e col cloro contengono un solo atomo di fosforo e di arsenico e sono: PH^3 , PCl^3 e AsH^3 , $AsCl^3$.

(3) [Pag. 319] In tutto il *Trattato* l'Avogadro discorre sempre delle molecole, tutti i fenomeni che egli studia li vede sempre in relazione alla costituzione molecolare dei corpi. In questo libro, che sempre più piace, quanto più si legge, trovansi qua e là delle frasi, dei lunghi periodi con idee affatto moderne e che dimostrano quanto fosse chiaro e limpido nel suo cervello il concetto di costituzione molecolare. Spesso insiste sulle strette relazioni che corrono tra la fisica e la chimica; e ciò, si badi bene, nel 1837-1840.

Il Capo Primo del volume I, pag. 3, porta il titolo:

*Delle molecole di cui i corpi son composti,
e delle forze da cui sono animate. — Stati di aggregazione.*

A pag. 6 scrive:

« 4. Le molecole materiali dei corpi sono sole veramente impenetrabili, e l'impenetrabilità considerata ne' corpi di massa sensibile non è che una conseguenza

« di questa impenetrabilità delle loro molecole, e della distanza a cui sono rattenute dalle forze che le animano, come vedremo in appresso. Non è dunque da « maravigliare se in alcuni casi i corpi di massa sensibile presentano una penetrazione apparente, la quale è dovuta ad un più grande avvicinamento delle « molecole, o all'insinuarsi che fanno in parte le molecole d'un corpo negliintervalli esistenti tra le molecole d'un altro; così si sa che in certe mescolanze o « soluzioni, come sarebbe quella dello spirito di vino coll'acqua, dell'acido solforico col medesimo liquido, ecc., il volume della mescolanza è minore della somma « de' volumi delle due sostanze mescolate, non per una vera penetrazione di parti, « ma per la diminuzione della somma degli interstizii che le separano ».

« 5. Queste molecole primitive de' corpi debbono poi essere di una piccolezza « estrema, poichè sono affatto insensibili separatamente, e sfuggono specialmente « all'occhio anche aiutato dai più eccellenti microscopii. Questa grande tenuità è « altronde confermata da molte esperienze, nelle quali i corpi di massa sensibile « si riducono essi medesimi ad una sottigliezza, o ad uno stato di divisione estrema, « senza che probabilmente siano ancora ridotti alle loro semplici molecole. Così « una piccolissima dose di materia colorante può comunicare il suo colore uniformemente ad una massa d'acqua di più libbre, e dividersi per conseguenza in « tante parti quanti sono i punti visibili che in questa massa si possono concepire. Una laminetta d'oro di cui si riveste un cilindro d'argento, che si trae quindi « in filo lunghissimo facendolo passare a forza per forellini successivamente più « angusti scavati in una lamina d'acciaio, accompagna sempre l'argento in questo « allungamento, e ne ricopre esattamente la superficie per più miglia di lunghezza, « il che non può concepirsi senzachè si supponga quella prima laminetta ridotta « ad una sottigliezza quasi incredibile. Grandissimo è pure il grado di tenuità a « cui l'oro si riduce battendone successivamente le lamine tramezzo a pergamene, « nel lavoro del battiloro. Finalmente supera ogni immaginazione lo stato di divisione « a cui debbono ridursi le particelle di certi corpi odorosi, che spargono il loro « odore per mesi intieri senza diminuzione sensibile del loro peso, mentre è chiaro « che l'odore non può rendersi sensibile che per la presenza di particelle nell'aria « sospese, e che agiscono sui nervi dell'odorato. Bisogna dunque concludere che « le particelle o molecole primitive dei corpi siano come infinitamente piccole relativamente a' corpi di massa sensibile qualunque, cosicchè forse più milioni delle « medesime possano esser contenuti nella grossezza d'un granello d'arena, od anche « in un volume affatto insensibile ».

« 6. Convieni inoltre ammettere che queste molecole abbiano nei varii corpi « diversa massa, e diverse figure, e disposizioni, e forse altre speciali qualità a noi « ignote, da cui dipendono le diverse proprietà esterne di questi corpi. Vedremo « in seguito, per quanto appartiene al nostro scopo, sino a qual punto si estendano « le nostre cognizioni relativamente alla massa, ed alle figure o disposizioni di « cui si tratta, sebbene appartenga propriamente alla chimica il dare l'enumerazione delle diverse sostanze formate da molecole semplici, coll'indicazione della

« massa relativa delle loro molecole o atomi, quali risultano dalle considerazioni
 « proprie a quella scienza. Qui faremo soltanto osservare che queste masse e figure,
 « almeno per le ultime molecole, debbono supporsi affatto invariabili, cosicchè per
 « niuna operazione nè della natura, nè dell'arte possano esse venire a stritolarsi
 « od alterarsi, od in altri termini che le molecole debbono supporsi assolutamente
 « *dure*; poichè se ciò non fosse verrebbero a cangiarsi stabilmente le proprietà
 « esterne dei corpi medesimi, il che mai non si osserva. Vediamo infatti farsi bensì
 « nuove e varie combinazioni dei diversi corpi fra loro, e risultarne sostanze com-
 « poste dotate di particolari proprietà; ma se si separino cogli opportuni chimici
 « procedimenti le une dalle altre queste sostanze, che si erano riunite in questi
 « composti, ricompaiono esse colle stesse proprietà precisamente, che mostravano
 « avanti di entrare in quelle combinazioni, e però le loro molecole primitive non
 « ne hanno subita alcuna alterazione ».

Chi pensava allora alla dimensione, alla piccolezza delle molecole? Nessuno.
 Bellissimo è il Capo Quarto del Vol. I, pag. 304, in cui discorre:

*Delle relazioni tra la distanza e la grossezza delle molecole
 dei corpi solidi, e la loro densità.*

Ne voglio qui riprodurre un frammento:

« 132. Nei due capi precedenti abbiamo cercato di render ragione in generale di
 « alcune proprietà dei corpi solidi, che si riferiscono alla forza più o meno grande
 « con cui le loro molecole resistono alla separazione o al cangiamento di distanza
 « e di posizione che possono esservi cagionati dall'applicazione di forze estranee,
 « in virtù delle forze da cui sono esse medesime animate. Ci resta ora da dare
 « un'idea dei tentativi che si sono fatti per collegare in qualche modo la diversa
 « densità che i corpi solidi ci presentano allo stato naturale, cioè indipendente-
 « mente da ogni forza estranea, e che nel Libro Primo abbiamo insegnato a deter-
 « minare sperimentalmente, colle cognizioni che possiamo avere della diversa
 « grossezza e distanza delle loro molecole, e delle altre qualità che distinguono
 « le sostanze le une dalle altre.

« Queste considerazioni prese in tutta la loro estensione enterebbero nel
 « dominio della Chimica, che ci fa conoscere quali sono le sostanze che si possono
 « riguardare come elementari, cioè formate da una sola specie di molecole e c'in-
 « segna ad ottenerle nella loro purezza quando la natura non ce le presenta
 « isolatamente, e quali sono i composti che risultano dalla loro unione.

« Considereremo primieramente quest'oggetto in una maniera indipen-
 « dente dalla natura semplice o composta delle molecole integranti di cui un
 « corpo è formato, poi relativamente alla composizione chimica, ossia alla riu-
 « nione di molecole di diversa specie per formare la molecola totale d'un corpo
 « composto.

« Abbiamo già veduto nel Libro Primo che le molecole integranti dei corpi,
 « cioè quelle che costituiscono immediatamente colla loro riunione una porzione

« quanto si voglia piccola d'un corpo, sono probabilmente formate in generale
« dalla riunione di più molecole semplici, o atomi propriamente detti, più stretta-
« mente collegati tra loro, e in una posizione determinata. La densità d'un corpo,
« in qualunque stato d'aggregazione esso si trovi, deve necessariamente esser in
« ragione composta della massa di ciascuna delle sue molecole integranti, e del
« numero di queste molecole che si trova in un dato volume del medesimo; ora
« questo numero, quando le molecole si suppongono uniformemente distribuite nel
« volume che si considera, è necessariamente in ragione inversa del cubo della
« distanza dei loro centri. La densità è dunque definitivamente in ragione diretta
« della massa delle molecole integranti, ed inversa del cubo della distanza a cui
« i centri ne sono collocati. Quindi se si conoscesse la massa relativa delle mole-
« cole integranti che compongono un corpo in un dato stato, per esempio in quello
« di solidità di cui qui si tratta, ad una data temperatura, se ne potrebbero dedurre
« le distanze relative dei loro centri di figura o di gravità gli uni dagli altri, e
« paragonarle colla massa medesima delle molecole integranti, col numero e colla
« distanza e posizione degli atomi che si possono supporre in ciascuna di esse,
« e colle diverse proprietà che distinguono le sostanze le une dalle altre, per
« cercarne la dipendenza da ciascuna di queste circostanze.

« Ora le cognizioni che la Chimica ci somministra delle proporzioni determinate
« in cui i corpi si combinano tra loro e che non paiono poter dipendere che dal
« numero relativo di atomi semplici, o di molecole integranti formate di questi
« atomi, che si riuniscono gli uni agli altri per formare la molecola integrante
« del corpo composto, e dalla massa relativa di ciascuno di essi atomi o molecole,
« possono dar luogo a conghietture o ipotesi più o meno probabili sulla massa
« relativa di questi atomi, e quindi delle molecole integranti risultanti, nei diversi
« stati dei corpi, e particolarmente in quello di solidità, dalla riunione d'un numero
« più o meno grande di atomi semplici o di molecole integranti già di essi com-
« poste. Il paragone della densità dei corpi colle masse delle molecole determinate
« secondo queste ipotesi potrà dunque condurci a qualche idea sulla dipendenza
« della distanza di queste molecole nei diversi corpi, dalla loro massa, e da
« altre circostanze nella loro formazione, o da proprietà particolari che loro
« appartengono ».

E così egli continua a discutere intorno alle relazioni fra la densità, i pesi molecolari e la distanza fra i centri delle molecole. A pag. 311 discorre di ciò che egli aveva chiamato *numero affinitario*.

A pag. 331 dello stesso Vol. I scrive quanto segue:

« 143. Abbiamo veduto che anche le semplici leghe possono presentarci ora con
« densazione, ora dilatazione, ora uguaglianza di densità relativamente alla riunione
« dei loro componenti, considerata come un miscuglio delle loro molecole. Pare
« che in generale la soluzione, come la combinazione chimica propriamente detta
« debba tendere a diminuire la distanza delle molecole, e così ad aumentare la
« densità; ma le diverse circostanze di cui si tratta possono spiegarsi supponendo

« come già abbiamo accennato, che sovente le soluzioni siano accompagnate da « combinazioni chimiche in proporzioni determinate, i prodotti delle quali si sciogliono poi vicendevolmente e si alleghino tra loro ».

E a pag. 337 trovasi il periodo seguente ove discorre: *Delle teorie della cristallizzazione:*

« Ma a queste due parti della teoria della cristallizzazione se ne dee aggiungere « una terza più recondita, per così dire, e che si addentra nella natura stessa dei « corpi che la presentano, quella cioè in cui si cerca sia di render ragione della « forma stessa delle molecole integranti, dall'unione delle quali risultano le diverse « forme esterne dei cristalli, esaminando la disposizione che prendono tra loro le « molecole primitive o atomi indivisibili dei corpi per formare queste molecole « integranti, sia di assegnare le forze da cui le molecole sono animate in diverse « direzioni, e da cui debbono dipendere la loro posizione medesima, e le proprietà « che i corpi cristallizzati presentano relativamente a quelle diverse direzioni ».

Dopo avere da pag. 332 a pag. 805 di questo volume trattato ampiamente della cristallografia fisica e geometrica, passa a trattare la parte chimica più propriamente detta, ed i capitoli seguenti del Capo Quarto, pag. 806-904, sono interessantissimi:

« *Sulle relazioni della forma e della struttura dei cristalli colla costituzione delle molecole integranti dei corpi.*

« § 1° *Idee teoriche sulla formazione delle molecole integranti dei cristalli dalla riunione delle loro molecole elementari.*

« § 2° *Della relazione tra la forma dei cristalli delle diverse sostanze e la natura chimica dei loro componenti: isomorfismo, dimorfismo, isomeria ».*

Nell'**Introduzione** od **Avvertimento**, al II Volume (pag. xii-xv), di questa sua opera: *Fisica dei corpi ponderabili*, modestamente ed elegantemente scrive su quanto dovrà sviluppare nel volume intorno ai gas (pag. xi):

« Passando quindi a ciò che distingue in particolare i fluidi aeriformi l'uno dall'altro, mi occupo specialmente della loro densità; indico, seguendo in gran parte « l'esposizione di Biot, i procedimenti sperimentali per determinarla, e arredo i « risultati delle più recenti e più esatte esperienze a tale riguardo, quanto ai gas « detti *permanenti*. Seguono le considerazioni teoriche a cui dà luogo il paragone « di queste densità colla natura dei diversi fluidi aeriformi, e specialmente colla « massa degli atomi che loro si possono attribuire dietro alle loro proporzioni « nelle chimiche combinazioni; spiego su questo punto le conseguenze dell'ipotesi « che io credo aver proposta il primo, e che fu poi adottata da Ampère, e implicitamente anche dalla maggior parte dei Fisici e Chimici, cioè che sotto pressione « e temperatura eguale tutti i gaz contengano in un dato volume un ugual numero « di molecole integranti, e che perciò la loro densità esprima la massa relativa di « queste molecole; tra queste conseguenze si presenta particolarmente la neces-

« sità di ammettere divisioni o riunioni di molecole nella formazione dei gaz
« composti.

« Esamino le modificazioni che le ultime scoperte di Dumas, Mitscherlich, ecc.,
« sopra la densità di alcuni gaz e vapori tendono ad arrecare alle prime idee
« che si erano presentate a tale riguardo, e in generale il grado di relazione
« che può ammettersi tra le masse degli atomi dei corpi, quali le suggeriscono
« più naturalmente le loro proporzioni nelle combinazioni chimiche, e le molecole
« integranti gazose, ossia rappresentate dalle densità dei gaz formati da questi
« corpi o isolati, o in combinazione con altri. Quanto però ai procedimenti per la
« determinazione della densità dei vapori, e al loro rapporto colla densità o peso
« specifico dei corpi a cui appartengono, allo stato solido o liquido, non potrò trat-
« tarne di proposito che nella seconda parte di quest'opera, all'oggetto della quale
« appartiene necessariamente l'influenza del calore per far passare i corpi da questi
« ultimi stati a quello di vapore.

« Riguardo alla mescolanza dei fluidi aeriformi tra loro espongo particolarmente
« le idee teoriche di Dalton, e le modificazioni che paiono dovervisi arrecare, e ne
« fo l'applicazione alla costituzione dell'atmosfera, sulla composizione della quale
« riferisco, del resto, i risultati delle più recenti esperienze, fatte per mezzo dei
« diversi procedimenti eudiometrici.

« L'ultimo Capo di questo Quarto Libro riguarda l'azione che i corpi solidi e
« liquidi esercitano sui fluidi aeriformi. Raccolgo su questo punto oltre ai risultati
« di Dalton, T. De-Saussure ed altri, sull'assorbimento dei gaz dai liquidi, e dai
« corpi solidi porosi, anche quelli di Magnus, Dobereiner, Graham, ecc. sul pas-
« saggio dei gaz attraverso alle fessure, ed agli angusti orifizzii, il che presenta in
« certo modo un'estensione dei fenomeni della capillarità, e dell'endosmosi ai fluidi
« aeriformi. Vi aggiungo quello che riguarda l'azione dei corpi solidi per produrre
« combinazioni tra i gaz con cui si pongono in contatto, secondo le ricerche a
« cui ha dato luogo primieramente la scoperta di Dobereiner dell'effetto del pla-
« tino in istato spugnoso, sulla mescolanza del gaz idrogeno coll'aria o col gaz
« ossigeno.

« In questo Capo e nei precedenti relativi alla connessione della densità dei
« gaz colle masse dei loro atomi, e alla mescolanza dei fluidi aeriformi tra loro,
« ho dovuto entrare in qualche particolarità alquanto più strettamente collegata
« colla chimica, di quello che l'oggetto della mia opera, ed il piano che ne ho
« tracciato relativamente alla classificazione delle scienze fisiche, quale l'ho indi-
« cata nell'Introduzione generale, potrebbe sembrare che dovesse comportarlo; ma
« anche qui, come per riguardo ad altri punti, si presenta la considerazione già
« accennata nella stessa Introduzione, della necessità di tali escursioni imposta dalla
« connessione medesima delle materie, onde non lasciare incompleta l'esposizione
« di ciò che appartiene a ciascun soggetto, ed evitare anche la troppo grande
« astrazione, e quindi l'oscurità che nascerebbe da una rigorosa separazione dalle
« Scienze affini, a cui altri si volesse assoggettare nel trattarne ».

Tutto assai interessante è poi il Capo Quinto del Vol. II in cui da pag. 934 a pag. 976 discorre:

Dell'azione che i corpi solidi e liquidi esercitano sopra i fluidi aeriformi.

Qui espone e discute tutti i risultati ottenuti da Fontana, Priestley, Dalton, Henry, Saussure, ecc., sulla solubilità dei gas e sul loro assorbimento dai corpi solidi, specialmente i porosi.

Nel Vol. IV sono delle considerazioni importanti che riguardano le densità ed il volume dei vapori relativamente ai loro liquidi. Tutto il capitolo: *Della densità dei vapori dei liquidi e della sua relazione colla densità del liquido che li produce*, da pag. 480 e 533 è assai importante. Questo è il libro di quel tempo in cui più ampiamente sono descritti i metodi per la determinazione delle densità dei vapori coi metodi di Gay-Lussac, Dumas, Mitscherlich, ecc. In nessun libro di fisica e di chimica di quel tempo si trovano più precisi particolari insieme ad osservazioni personali dell'autore. È in questo articolo, e più precisamente a pag. 499 e seg., che l'Avogadro insiste sulle formole esatte: SiCl_4 , SnCl_4 e TiCl_4 , cioè degli elementi tetravalenti del gruppo del carbonio.

A pag. 515 e seg. discute a fondo la legge di Boyle e Mariotte e a pag. 525 ricorda ancora la sua legge.

A pag. 603 relativamente ai calorici specifici in una nota insiste sulla sua legge riguardante le relazioni fra il calorico specifico dei gas composti e il calorico specifico dei componenti.

RICERCHE SUI VOLUMI ATOMICI

(FRAMMENTI E ANNOTAZIONI)



Le relazioni fra la densità dei liquidi e dei solidi e la loro composizione e costituzione chimica sono state oggetto di studio di molti chimici e fisici. I primi ad occuparsi di questi studi sono stati Le Royer e Dumas nel 1821 e poco dopo Herapath nel 1823, che determinò il volume dell'ossigeno nei vari ossidi. In seguito si occuparono di questo argomento Avogadro, Ammermuller, Schroeder, H. Kopp ed altri. Ma bisogna dire, che in generale le ricerche di questa natura, comprese anche quelle molto estese di H. Kopp, non hanno più quella importanza che un tempo loro si attribuiva e non hanno condotto a conclusioni sicure. Ed invero i trattatisti moderni di chimica generale o di chimica-fisica non ricordano quasi più anche le ricerche di H. Kopp.

L'Avogadro cominciò i suoi studi sui volumi atomici già nel 1824 con una memoria *Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires* (1^{er} Mémoire) (1). Poi si occupò in modo particolare di questo argomento in quattro voluminose Memorie: *Sui volumi atomici degli elementi e sui volumi molecolari dei corpi solidi e liquidi*, dal 1843 al 1850; memorie che contengono sparse qua e là delle importanti osservazioni riguardanti o la sua legge, o le formole dei vari composti o il peso atomico di elementi. E perciò se le Memorie di Avogadro relative ai *volumi atomici* non hanno più interesse in quanto riguarda i volumi atomici propriamente detti, sono importanti per altre considerazioni.

Incomincia, ad esempio, la prima Memoria: *Mémoire sur les volumes atomiques et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électrochimique* (lu dans la séance du 17 déc. 1843) (2), con un bellissimo periodo che abbiamo riprodotto nel *Discorso storico-critico*, Cap. I.

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXX, 1826, pag. 81-154 (lu dans la séance du 7 mars 1824); *Giornale di Fisica*, Pavia 1826; *Bulletin des Sciences de Férussac*, 1828.

(2) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1846 (II), t. VIII, pag. 129-193.

A pag. 134 dopo aver discorso della sua Memoria sovraccennata: *Sur la densité des corps solides*, ecc., scrive:

« Depuis la publication de ce dernier Mémoire, plusieurs Physiciens se sont occupés, sans connaître mes travaux, ou sans en faire usage, et en partant de points de vue entièrement différens, de la comparaison de la densité des corps avec la masse de leurs molécules ou atomes, ou de la détermination de ce qu'on a appelé le *volume des atomes* des corps. Je chercherai à la fin de ce Mémoire à comparer leurs résultats avec les miens, et les considérations dont ils se sont servis pour les établir avec celles dont je fais usage, et dont je viens d'indiquer les bases. C'est principalement pour faciliter cette comparaison, et pour me conformer au langage introduit dans la science par ces derniers travaux, que j'ai rapporté plus particulièrement mes résultats dans le présent Mémoire à la considération des volumes atomiques ou moléculaires, tels qu'on les obtient en divisant le poids de l'atome ou de la molécule par la densité du corps, au lieu que dans mes Mémoires précédents je les avais en général présentés sous le rapport inverse, celui de la densité divisée par le poids atomique, quotient, qui exprime aussi le nombre relatif de molécules, contenu dans un volume donné de chaque corps ».

A pag. 136 ripete ancora chiaramente che: « les molécules intégrantes peuvent être formées d'un nombre d'atomes simples ou d'atomes chimiques variable d'une substance à l'autre ».

A pag. 137-138 insiste sulla sua prima proposta di dimezzare il peso atomico dell'argento e scrivere l'ossido con Ag^2O , mentre Berzelius scriveva AgO . Proposta riconfermata poi dal Regnault.

« L'atome de l'argent — scrive Avogadro — est, selon Berzelius, en prenant pour unité celui de l'oxigène, 13,52; mais on sait que pour rendre applicable à ce métal la loi de Dulong et Petit, d'après sa chaleur spécifique observée, et même d'après différentes considérations, que M. Regnault a indiquées dans un memoire sur les chaleurs spécifiques, cet atome de Berzelius doit être réduit à la moitié ».

Ed in nota a pag. 138 scrive:

« C'est ce que j'avais déjà proposé dans mes Mémoires sur les masses des molécules des corps » (*Journ. de Physique de Lamétherie*, juillet 1811 et février 1814, et *Mémoires de l'Acad. de Turin*, t. XXVI, publié en 1821).

A pag. 157-159 fa delle interessanti osservazioni che riguardano il fosforo ed il carbonio.

Nella sezione § III a pag. 179: *Comparaison des résultats contenus dans ce Mémoire, avec les travaux de quelques physiciens sur le même sujet*, ricorda e critica tutti i lavori fatti prima e dopo di lui su questo argomento dei volumi atomici.

Infine a pag. 191 scrive:

« Je ferai remarquer ici que cette manière de concevoir les molécules des corps, « comme formées d'un nombre plus ou moins grand d'atomes simples et qu'on « peut appliquer aux atomes chimiques mêmes, prévient l'objection qu'on fait « quelque fois à la possibilité d'une division des atomes chimiques des corps, tirée « de ce que les atomes, d'après l'étymologie même de leur nom, doivent être indi- « visibles. En effet l'évaluation des atomes chimiques des corps ne peut être que « relative à celle de l'atome d'un corps particulier qu'on prend pour unité, tel que « l'oxygène, et lorsqu'on exprime l'atome chimique d'un corps par un certain nombre « dans cette unité, on indique par là un rapport de masse qui a lieu également soit « entre un atome simple du corps et celui de l'oxygène, soit entre un nombre quelconque « égal d'atomes simples de ces deux substances, et par conséquent aussi entre une « molécule du premier composé d'un certain nombre d'atomes simples et la molécule « de l'oxygène supposée formée d'un nombre égal de ces atomes; ainsi lorsqu'on « parle de division de l'atome chimique, on doit entendre une réduction des atomes « composant la molécule intégrante d'un corps à un nombre moindre que celui qui « est supposé constituer la molécule de l'oxygène avec laquelle on la compare, de « même qu'en disant qu'une molécule est composée de plusieurs atomes chimiques, « on entend qu'elle est formée d'un nombre double, triple, etc., d'atomes simples « que celle qui lui sert d'unité ».

Questa Memoria, abbreviata, fu pubblicata dall'Avogadro negli *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1845 [3], t. XIV, pag. 330-368. Ed è questa che il Berzelius, elogiandola, la riassunse nei suoi *Jahresb. f. Chem.*, 1846. Il Berzelius dice: « Avogadro hat « darüber eine sehr lesenswerthe Abhandlung mitgetheilt, etc. », e nell'edizione francese, ossia *Rapport annuel sur les progrès de la chimie* présenté le 31 mars 1846, il Berzelius scrive: « M. Avogadro a publié sur ce sujet un mémoire fort « intéressant. Il part directement du principe que, relativement au volume des « atomes des éléments, on ne peut arriver à aucune conclusion à l'égard des « volumes des molécules c'est-à-dire d'un assemblage d'atomes élémentaires qui « constituent la forme liquide ou solide d'un élément, mais qu'il faut chercher « leurs volumes atomiques dans les combinaisons. Il a cherché à montrer que le « volume atomique, tel qu'il se présente dans les combinaisons et qu'il désigne par « nombre affinitaire, est différent pour les différents éléments; que celui de l'oxy- « gène, ou de l'élément le plus électronégatif, est le plus petit, et qu'il augmente « de plus en plus jusqu'au potassium et au sodium, c'est-à-dire jusqu'aux éléments « les plus électropositifs où il est le plus grand. En admettant que celui de l'oxygène « soit 1,0, celui de ses derniers sera à peine plus grand que 6,0. Toutefois, pour « faciliter cette détermination, les poids atomiques de ces derniers ont été supposés

« plus faibles qu'on ne l'admet généralement, celui du potassium au quart, et celui « du sodium à la moitié des nombres adoptés. Sur le tableau qui réunit ces déterminations, on aperçoit des singularités bien inattendues; ainsi le volume atomique « du carbone est 4,06, celui du phosphore 4,44, celui de l'or 4,67 et celui de « l'arsenic 5,06 ».

Nella prima Memoria sui volumi atomici l'Avogadro non si è occupato che dei volumi atomici dei corpi semplici; nella seconda Memoria (1) estende ai corpi composti i principii generali ch'egli ha adottati nella prima. L'idea fondamentale ch'egli cercò di stabilire relativamente ai corpi semplici è che la distanza delle loro molecole integranti, e quindi il volume che esse occupano, denominato volume *atomico* o *molecolare*, cioè il quoziente della massa delle loro molecole per la densità del corpo, dipende principalmente dalla loro qualità elettrochimica, dimodochè il volume si trova più grande nei corpi più elettropositivi o meno elettronegativi, e minore nei corpi elettropositivi o meno elettronegativi.

Anche in questa memoria si trovano delle considerazioni importanti; pei composti inorganici ammette tutte le formole quali sono accettate ancora oggi, come ad esempio: Hg^2O , HgO , PbO , PbO^2 , PbCl^2 , PbCO^2 , PbS ; Sb^2S^3 , SnO^2 , CuO , Cu^2O , ZnO , CaO , MgO , H^2O , Fe^2O^2 , Co^2O^2 , ecc., ecc. A pag. 309 insiste affinché sia dimezzato il peso atomico dell'argento e si scriva AgCl , Ag^2O , Ag^2SO^4 , e non AgCl^2 , AgO e AgSO^4 come si scriveva prima. Al carbonato potassico dà la formola K^2CO^2 corrispondente al carbonato d'argento Ag^2CO^2 . E così pure K^2SO^4 analogo di Ag^2SO^4 . Egli fa sempre un confronto perfetto tra il potassio e l'argento.

A pag. 465 dà all'acido borico cristallizzato la formola esatta $\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, e a pag. 504-505 si trovano delle considerazioni interessanti riguardo al *silicato di zirconio* che dal Berzelius era rappresentato da $\text{Zr}^2\text{O}^3 \cdot \text{SiO}^2$, mentre l'Avogadro viene alla conclusione che si debba rappresentare con $\text{ZrO}^2 \cdot \text{SiO}^2$ ossia ZrSiO^4 , che è la formola esatta d'oggi.

Infine discute a lungo le ricerche di Schroeder, di H. Kopp e di altri.

Nel *Troisième mémoire sur les volumes atomiques* (2) vi sono delle osservazioni interessanti e adotta un sistema di formole dei corpi inorganici quale si adopera ora; pei cloruri di calcio, di bario, ecc., dà le formole MeCl^2 , per l'acido borico $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, ecc., pel fluoruro di calcio CaF^2 , per i ioduri di mercurio Hg^2J^2

(1) *Mém. sur les volumes atomiques des corps composés* (lu dans la séance du 13 avril 1845) in *Mémoires de l'Académie des Sciences de Turin*, 1846 (II), t. VIII, pag. 293-532).

(2) *Mém. Acad. de Turin*, 1850 (II), t. XI, pag. 231-358 (lu dans la séance du 25 février 1849).

e HgJ^2 , ecc. Anche in questa memoria dimostra di conoscere tutti i lavori dei chimici del suo tempo.

Infine nel *Quatrième mémoire sur les volumes atomiques* (1) continua gli studi precedenti, dà pei composti organici alcol, etere, ecc., le formole moderne, ai cloruri di silicio, di stagno, titanio, ecc., le formole esatte $SiCl^4$, $SnCl^4$, $TiCl^4$, e a pag. 93 vi è quella bellissima nota in cui difende le sue formole (esatte) dei composti di silicio, contro quelle ammesse da Berzelius, Pierre e H. Kopp. Sotto questo riguardo è anche questa una memoria interessantissima. Si veggia il *Discorso storico-critico* nel capitolo XII *Sui composti di silicio e di boro*, ove è riprodotta anche la lunga nota critica del lavoro di Isid. Pierre, e i cap. XV, XVI.

Queste quattro lunghe Memorie sono molto importanti perchè in esse l'Avogadro fa conoscere le sue idee sulla composizione dei composti di silicio e di boro, sia perchè propone le formole moderne per i composti d'argento, dei metalli alcalini e dei metalli alcalino-terrosi, ecc., sia perchè discorre di nuovo della divisibilità delle molecole e ricorda la sua famosa legge. Costituiscono, si potrebbe dire, un magazzino di notizie utilissime ancora oggi.

Purtroppo queste quattro lunghe Memorie sono un poco prolisse, e in esse si discute ampiamente ciò che riguarda i numeri affinitari, ecc., e perciò non abbiamo creduto necessario di riprodurle.

(1) *Mém. Acad. de Turin*, 1852 (II), t. XII, pag. 39-122 (lu dans la séance du 25 février 1850).

CONSIDÉRATIONS ⁽¹⁾

SUR L'ÉTAT DANS LEQUEL DOIT SE TROUVER UNE COUCHE
D'UN CORPS NON-CONDUCTEUR DE L'ÉLECTRICITÉ, LORS-
QU'ELLE EST INTERPOSÉE ENTRE DEUX SURFACES DOUÉES
D'ÉLECTRICITÉ DE DIFFÉRENTE ESPÈCE ^(a).

(1) *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, par J.-C. Delamétherie, Paris, juillet 1806, t. LXIII, pag. 450-462.

(a) Les réflexions contenues dans ce Mémoire forment partie d'un ouvrage manuscrit que nous avons présenté à l'Académie de Turin, mon frère et moi, sur la Théorie de l'Électricité, et dont il est fait mention dans le dernier volume des Mémoires de cette Académie, imprimé en 1805. *Hist. pag. 79.*



I. Les savans physiciens, qui se sont occupés dernièrement avec tant de succès du mécanisme des forces que des électricités de même, ou de différente espèce, exercent entre elles, soit dans les corps conducteurs, soit à travers les corps isolateurs (*a*), n'ont pas donné une égale attention aux faits qui peuvent nous conduire à quelques connoissances sur l'état où se trouve la couche isolatrice, à travers laquelle ces forces peuvent s'exercer, et surtout celle qui est interposée entre deux électricités d'espèce différente, qui se soutiennent mutuellement par leur attraction. Cependant s'il existoit de tels faits, ils pourroient conduire à des conséquences très-importantes pour la théorie électrique. En effet, la circonstance dont on vient de parler, l'interposition d'une couche isolatrice entre deux corps doués d'électricités d'espèce contraire, a une grande étendue dans les phénomènes électriques; elle n'a pas seulement lieu à l'égard des corps qu'on rapprocheroit exprès dans cette vue, et dans la charge des bouteilles de Leyde, et des carreaux de verre, qui n'offrent réellement qu'un moyen de rapprocher le deux armures beaucoup plus qu'on ne pourroit le faire dans l'air; elle s'introduit généralement, comme il est aisé de le remarquer, dans toute électricité des corps conducteurs; car tout corps électrisé est environné d'autres corps, à une

(*a*) J'appellerai dans ce Mémoire *isolateurs* les corps qu'on appelle communément *idio-électriques* ou *non-conducteurs*.

distance plus ou moins grande, sur la surface desquels l'électricité du premier corps ne peut, d'après les principes connus, qu'occasionner une électricité d'espèce différente, en agissant à travers la couche d'air interposée. Ainsi il est très-vrai de dire qu'il n'y a point d'électricité qui n'ait en face une électricité d'espèce contraire, avec interposition d'une couche isolatrice.

D'un autre côté, il est naturel de croire que si on venoit à se convaincre que la couche isolatrice dans cette circonstance se trouve dans un état particulier, qui la tire du rang d'un simple milieu, à travers lequel s'exercent les forces électriques, l'examen plus attentif qu'on feroit ensuite de cet état pourroit nous donner quelque idée de la manière dont s'exercent ces forces, que les efforts des physiciens se sont bornés jusqu'ici à constater, et qui cependant, selon toute apparence, ne doivent pas être attribuées à une propriété primitive, inhérente aux substances qui les exercent, comme on l'a dit avec vraisemblance de l'attraction newtonienne de la matière en général.

Or, en réfléchissant sur quelques faits que Symmer, Cigna, Beccaria, Volta, et autres physiciens ont établis par leurs expériences, il m'a semblé qu'en effet on en pouvoit tirer des conséquences relativement à l'état de la couche isolatrice en question. Ces faits sont ceux qu'on a compris sous le nom d'*électricité symmérienne*, et que Beccaria a désignée aussi par celui d'*électricité vindex*. C'est à l'exposition des idées que ces faits m'ont fait naître que ce Mémoire est destiné.

II. L'expérience fondamentale (*a*), et qui se présente d'abord dans cette branche de la science électrique, est celle-ci: Si deux corps iso-

(*a*) Les faits que je rapporte dans ce numéro et le suivant, ne sont pas nouveaux; les réflexions mêmes dont je les accompagne ne me sont pas tout-à-fait propres, Aepinus, Haüy, Volta, etc. les ont déjà développées, au moins en partie, sous une

lateurs, ou l'un isolateur, l'autre conducteur, dont les surfaces sont douées d'électricités d'espèce contraire, viennent à s'appliquer l'un sur l'autre par ces surfaces, l'électricité semble disparaître dans l'une et dans l'autre. On n'en voit plus aucun signe, ou du moins s'il en reste de l'une ou de l'autre espèce, on peut les dépouiller aisément de cet excédant; mais alors si l'on tâche de séparer ce deux corps, on s'aperçoit qu'ils ont une adhérence entre eux, ce qui montre que toute électricité n'étoit réellement pas détruite; et si, en surmontant cette résistance on les sépare en effet, on trouve que chacun de ces corps donne de nouveau des signes de l'électricité dont il étoit doué avant la réunion. Ces phénomènes, au reste, ne peuvent être observés dans toute leur simplicité qu'avec des corps isolateurs d'un tissu assez rare pour n'être pas susceptibles de charge électrique, et tels qu'une de leurs faces communique pour ainsi dire avec l'autre, entre deux rubans, par exemple, ou deux bas de soie, ou bien entre un de ces corps et une lame de plomb isolée. Je n'entrerai ici dans aucun détail sur ces expériences, sur lesquelles on peut voir l'Histoire de l'Électricité de Priestley, l'ouvrage de Symmer, traduit avec des notes par Nollet, le Mémoire de Cigna dans le 3^{me} volume des Mélanges de la Société royale de Turin, etc.

Avant de faire entrer ce fait dans l'examen qui fait le principal objet de ce Mémoire, il est bon de montrer qu'il n'est qu'une suite des principes connus sur l'électricité, un cas particulier d'une loi dont la généralité est aujourd'hui connue.

forme plus ou moins approchante de celle sous laquelle je les présente; mais peut-être ne leur a-t-on pas donné en général assez d'attention. J'ai cru nécessaire de reprendre ce sujet d'une manière un peu étendue pour servir d'introduction aux idées qui font l'objet principal de ce Mémoire, et que je commence à exposer au n^o 4.

On sait qu'une espèce d'électricité peut se condenser d'autant plus sur une surface, qu'elle a plus près d'elle une autre surface douée de l'électricité contraire, l'attraction entre les deux espèces d'électricité surmontant alors avec plus d'avantage la force répulsive qui s'oppose dans chaque électricité à cette condensation. On sait aussi que c'est par cette raison que les armures d'une bouteille de Leyde peuvent prendre des quantités d'électricité beaucoup plus grandes que des corps d'égale surface électrisés en l'air, et c'est une vérité de pratique connue depuis long-temps, et dépendante du même principe, que les bouteilles, carreaux de verre, etc., ont, toutes choses d'ailleurs égales, d'autant plus de capacité pour se charger, que leur épaisseur est moindre.

Cela posé, concevons qu'on approche peu à peu, et parallèlement à elles-mêmes, les surfaces de nos deux rubans animés d'électricités d'espèce contraire; la force répulsive de chacune de ces deux électricités se fera d'autant moins sentir, elles auront d'autant moins de tendance à se dissiper dans les corps environnans, que la distance diminuera, parceque l'attraction entre les deux électricités en deviendra d'autant plus forte, et lorsqu'enfin ces surfaces seront parvenues au contact, l'attraction étant devenue pour ainsi dire infinie, ces électricités ne tendront plus à se dissiper aucunement, elles seront comme non existantes par rapport aux corps extérieurs quelque intensité qu'elles eussent auparavant, puisque cette intensité étoit finie, et que la répulsion qui en résultoit étoit aussi finie.

On peut encore exposer ceci sous un autre point de vue. Lorsqu'on charge une lame de verre, l'électricité qui se produit sur la face intérieure de l'armure opposée à celle qu'on électrise directement, n'a aucune tendance à se dissiper, parcequ'elle est parfaitement soutenue par l'attraction de l'électricité de cette dernière armure, électricité

qui, selon les principes de Coulomb et de Haüy, doit être pour cet effet conçue un peu plus grande que celle qui se produit dans la face opposée de la lame. L'électricité de la face qu'on a directement électrisée est de son côté parfaitement soutenue par celle de la face opposée; quant à la partie égale à celle-ci, ce n'est que par son excédant qu'elle tend à se dissiper, et qu'elle a besoin, pour être retenue, de la résistance de l'air. Or Haüy a déjà remarqué que cet excédant, d'après la théorie, doit être d'autant moins considérable, que la lame de verre est plus mince, et qu'il deviendrait nul, si la lame étoit infiniment mince, c'est-à-dire nulle. Ni l'une ni l'autre des deux électricités qui composent la charge ne tendroient donc plus à se dissiper; elles deviendroient insensibles. C'est là précisément le cas des deux électricités de nos rubans, considérés comme armures de la couche d'air, d'abord interposée entre eux, et qui devient nulle par le contact.

Tout ce dont on pourroit s'étonner ici, c'est que les deux électricités ne se détruisent pas entre elles dans ce contact, où rien ne paroît devoir empêcher l'attraction mutuelle de s'exercer: mais on peut supposer que cette attraction est assez satisfaite par le contact même, que ce contact y tient lieu de la communication réelle, et qu'il neutralise les deux électricités comme le feroit la communication même; car il est bien prouvé que celle-ci n'a pas lieu, et que les deux électricités appartiennent encore aux deux faces séparément, puisqu'elles se manifestent aussitôt, dès qu'on vient à séparer de nouveau les deux surfaces, de manière qu'il s'introduise entre elles une nouvelle couche d'air. La résistance qu'on éprouve dans l'acte de cette séparation est encore un effet des deux électricités subsistantes, et dont l'attraction mutuelle s'oppose nécessairement à une séparation de surfaces qui entraîne celle des électricités.

Au reste, il est aisé de voir pourquoi on ne peut observer ces phénomènes entre deux corps conducteurs; la réunion des deux surfaces ne pouvant jamais se faire contemporainement et exactement par tous les points, le premier point de contact entre des corps de ce genre suffit pour détruire l'électricité entière des deux surfaces, qui conserve encore son intensité, et qui n'est pas encore neutralisée par le contact. La même chose auroit lieu dans la séparation de ces corps, lors même qu'on les supposeroit revêtus de cette électricité insensible dans l'état de contact. La conservation et la renaissance apparente des électricités ne peut donc avoir lieu que lorsqu'au moins l'un des deux corps est isolateur.

Avant d'aller plus loin, je remarquerai que la perte de toute tension, que font les électricités dans le contact dont il s'agit, a fait croire à quelques physiciens que les électricités étoient réellement détruites elles-mêmes par communication, d'autant plus qu'on ne concevoit pas pourquoi cette communication n'auroit pas lieu; et en conséquence on a été obligé de supposer que les corps isolateurs avoient la propriété singulière de reprendre dans la séparation l'électricité qu'ils avoient déposée dans le contact; qu'ils la *revendiquoient* pour ainsi dire: de là le nom d'*électricité vindex* que Beccaria a donné à cette électricité en apparence renaissante. L'adhérence que conservent les deux surfaces dans leur contact, avoit déjà fait penser à d'autres, au contraire, que l'électricité n'y étoit que latente, et non anéantie.

Cette question qui n'offroit aucun moyen d'éclaircissement, et qui se réduisoit presque à une question de mots, ou à une différente manière d'envisager le même objet, tant que le phénomène dont il s'agit étoit pris isolément, se résout d'elle-même, actuellement qu'on en aperçoit la liaison avec les principes connus; car on démontre *à priori*, que l'électricité doit, en ce cas, perdre sa tension, et devenir

insensible, quoiqu'elle ne soit réellement pas détruite. Nous pouvons exprimer cet état des électricités par le nom d'*électricités quiescentes*, ou en repos.

III. Continuons maintenant nos recherches. Nous avons dit que ce n'est qu'avec des corps isolateurs d'un tissu rare, qu'on peut observer les phénomènes dont nous venons de parler, dans toute leur simplicité. On conçoit en effet, quant aux corps compactes et susceptibles de charge électrique, tels que deux carreaux de verre par exemple, que la dépendance où se trouve, ou peut se trouver l'électricité de l'une de leurs faces, de l'électricité de la face opposée, avec laquelle elle forme, ou peut former la charge électrique du carreau, doit introduire nécessairement une complication dans les phénomènes relatifs à l'état de repos, et à la revivification des électricités des faces qu'on mettra en contact, ou qu'on séparera. Je n'entrerai pas ici dans les détails que ce sujet exigeroit. Quoique plusieurs physiciens se soient déjà occupés de ce genre de recherches, il reste encore beaucoup à faire pour l'éclaircir pleinement (a). Je n'ai besoin ici pour mon objet que d'en rapporter le cas le plus simple. Supposons qu'après avoir chargé séparément deux carreaux de verre, on les réunisse par leurs faces qui portent les électricités d'espèce contraire, dépouillées de leurs armures, et qu'alors on éta-

(a) Les premières expériences qui aient été faites sur l'électricité quiescente, et sa revivification dans les corps compactes, sont celles des Jésuites de Pékin, communiquées à l'Académie de Pétersbourg en 1755, et qui ont donné lieu à un Mémoire d'Aepinus, dans le tome 7^e des nouveaux Comment. de cette Académie. Symmer traita aussi ce sujet dans son quatrième Mémoire, lu à la Société royale de Londres en 1759. Enfin Beccaria s'en occupa en grand détail dans son livre intitulé: *Observationes atque Experimenta, quibus electricitas vindex late constituitur, et explicatur. Taurini* 1769. On peut voir aussi ce qu'il en dit dans son *Elettricismo artificiale*. La théorie que Volta a donnée de son électrophore et de son condensateur, touche aussi à ce sujet. J'aurai occasion d'en dire un mot ci-après.

blisse une communication entre leurs armures extérieures, c'est-à-dire qu'on décharge l'assemblage des deux carreaux ainsi réunis, comme si c'étoit un seul carreau; cet assemblage ne donnera plus en cet état aucun signe d'électricité; les deux électricités extérieures sont détruites par cette communication comme s'il n'y avoit eu que celles-là. Quant aux deux électricités intérieures, il semble d'abord qu'elles auroient dû s'anéantir en même temps par communication mutuelle, la dépendance où elles étoient chacune, d'une des électricités des faces extérieures ayant cessé. Mais cela n'est pas ainsi: ces deux électricités se trouvant en contact doivent, conformément aux principes relatifs aux électricités quiescentes, se contenter de se neutraliser entre elles par ce contact, dès que les électricités antérieures, en se détruisant, cessent de les soutenir séparément. Elles ne deviennent insensibles que par cette neutralisation, et elles doivent en conséquence se remontrer, comme celles des rubans, dont nous avons parlé plus haut, lorsqu'on viendra à séparer de nouveau les carreaux. Et c'est ce que l'expérience démontre en effet; car si on tâche de séparer les deux carreaux après les avoir déchargés ensemble, on éprouve une résistance d'autant supérieure à celle que des corps isolateurs de tissu rare peuvent offrir dans ces circonstances, que les électricités qui concouroient à former les charges des deux carreaux, et qui se trouvent ici converties en *éлектриités quiescentes*, que la séparation doit revivifier, sont elles-mêmes supérieures aux électricités dont les corps d'un tissu rare pouvoient être animés. Et si, en surmontant cette résistance, on sépare en effet les deux carreaux, les deux électricités des faces intérieures reprendront leur intensité et leur tendance à décomposer l'état électrique naturel des corps environnans, et en particulier de la face intérieure des armures, dont les faces extérieures des deux carreaux sont revêtues; d'où il suit, d'après les

principes connus, que les faces extérieures de ces armures donneront des signes d'une électricité de même espèce que celle de la face intérieure correspondante de chaque carreau.

Les phénomènes que présente une lame isolatrice, compacte, chargée, mise en contact par une de ses faces nues avec un corps conducteur, dépendent des mêmes principes; mais ils exigeroient aussi des détails particuliers pour être traités dans toute leur étendue. C'est à ces phénomènes que se rapportent les effets connus de l'*électrophore* de Volta, et le même physicien les a délivrés jusqu'à un certain point de la complication relative à la charge du corps isolateur, dans son *condensateur* à plateau demi-conducteur, dont l'effet me paroît tenir essentiellement au phénomène de l'électricité quiescente et revivifiée, présenté entre un corps parfaitement conducteur, et un corps qui est assez conducteur pour offrir ce phénomène dans sa simplicité, comme n'étant pas susceptible de charge, et assez peu conducteur pour l'offrir encore; tandis que, comme nous avons vu, il ne peut avoir lieu entre deux corps parfaitement conducteurs. Mais je ne puis m'occuper ici des détails d'où dépend la théorie de ces deux instrumens. Je dirai seulement que ce que Volta lui-même, et ensuite Haüy en ont dit, me paroît supposer essentiellement les principes dont il s'agit; mais cette théorie ne pouvoit être complètement développée par ces physiciens, par cela même que, n'ayant en vue que l'explication des effets de ces instrumens, ils ne l'ont pas assez généralisée. Au reste nous aurons encore occasion dans la suite de ce Mémoire de toucher à quelque point qui a rapport à ce sujet.

IV. Revenons maintenant à notre objet, et appliquons ce que nous avons vu, du cas particulier des deux carreaux, auquel nous nous sommes arrêtés, à la recherche que nous avons en vue, de l'état où

se trouve une couche isolatrice chargée, c'est-à-dire interposée entre deux électricités d'espèce contraire.

Nous n'avons plus besoin pour cela que d'un autre fait également constaté. C'est que si, après avoir chargé l'assemblage de deux carreaux de verre réunis l'un sur l'autre par leurs faces nues, comme si c'étoit un seul, on le décharge à la manière ordinaire, et qu'on tâche ensuite de séparer les deux carreaux, on observe les phénomènes de la revivification des électricités, semblables à ceux qu'on obtient des deux carreaux chargés séparément, réunis ensuite par leurs faces portant les électricités contraires, et déchargés en cet état, comme nous avons dit ci-dessus. Cela prouve que dans cette réunion de deux lames isolatrices, ne formant plus qu'un seul corps, chacune des lames prend sa charge propre, c'est-à-dire qu'il se forme sur la face inférieure du carreau supérieur, par exemple, une électricité d'espèce contraire à celle qu'on communique à sa face supérieure; qu'il se forme de même sur la face supérieure du carreau inférieur une électricité de même espèce que celle qu'on communique au carreau supérieur; et enfin, dans la surface inférieure du carreau inférieur, une électricité contraire à celle-là; qu'ainsi cette dernière électricité ne correspond pas immédiatement à l'électricité contraire de la face supérieure du carreau supérieur, mais n'en dépend que par le moyen des électricités intermédiaires des deux faces intérieures en contact. En effet, puisque les deux lames, lorsqu'on les sépare après leur décharge, offrent les mêmes électricités, soit qu'elles eussent été chargées séparément, ou ensemble, il faut bien qu'après cette décharge elles fussent dans le même état dans les deux cas: or cela suppose aussi la même modification dans l'état de charge, puisque la décharge se fait précisément de même, et avec les mêmes phénomènes dans les deux cas. Il en est sans doute de même lorsqu'il y a plus de

deux carreaux ainsi réunis; chacun d'eux doit prendre la même modification que si on l'avoit chargé séparément, car le nombre ne fait rien ici.

Maintenant, comme une lame compacte quelconque peut être conçue divisée en autant de couches qu'il y a de molécules élémentaires dans son épaisseur, toutes ces couches doivent être considérées, lorsque cette lame est chargée, comme ayant chacune leur charge particulière, de manière que la face de l'une, qui porte une espèce d'électricité, soit successivement en contact avec la face de l'autre qui porte l'électricité de l'espèce contraire; car il ne doit y avoir aucune différence, quant à l'effet dont il s'agit, que ces couches soient seulement appliquées l'une sur l'autre, ou qu'elles soient adhérentes entre elles, puisque dans les deux cas elles ne forment qu'un seul corps continu.

Voilà donc l'idée que les faits nous ont conduit à nous former de toute couche isolatrice électriquement chargée, ou, ce qui revient au même, prise entre deux électricités d'espèce contraire; c'est qu'on doit la concevoir comme formée d'une infinité de couches, qui toutes, quelque minces qu'elles soient, offrent, sur leurs surfaces opposées, deux électricités d'espèce contraire, de même que l'assemblage qui en résulte (1).

Coulomb et Haüy ont été conduits à un résultat analogue dans leurs recherches sur le magnétisme, et sur l'électricité de la tourmaline; mais ils n'avoient pas étendu cette idée à toute couche isolatrice chargée. Il paroît au reste que la modification de la tourmaline échauffée n'est pas même un cas particulier du principe général que nous venons d'admettre; que cette pierre n'est pas alors simplement un corps isolateur chargé, c'est-à-dire interposé entre deux électricités contraires, mais qu'elle offre sur sa surface une modification

électrique qui est peut-être plus analogue à l'état d'un corps conducteur dont l'électricité naturelle est décomposée. Mais cela est étranger à notre objet.

L'addition que nous venons de faire à nos idées sur l'électricité, nous oblige de faire une petite modification aussi à notre nomenclature. Jusqu'ici nous avons considéré une électricité qui est sur la surface qui sert de limite à deux corps différens, comme pouvant se rapporter indifféremment à la surface de l'un ou de l'autre de ces corps. Ainsi l'électricité qui réside entre la face intérieure d'une armure, et la face d'une lame de verre à laquelle l'armure est appliquée, nous l'avons pu appeler également électricité de l'armure, ou électricité de la face de la lame. Cependant cette électricité peut avoir un rapport différent à ces deux surfaces, l'une peut être celle d'un corps à travers lequel l'électricité dont il s'agit soutient par son attraction une autre électricité d'espèce contraire, et dans l'épaisseur duquel elle occasionne par conséquent la modification particulière que nous avons établie; l'autre de ces surfaces peut n'être que le soutien, pour ainsi dire, mécanique de la même électricité, c'est-à-dire appartenir à un corps, à travers lequel elle n'exerce point l'action particulière dont nous avons parlé. C'est précisément la différence qu'il y a entre la surface d'une lame de verre et celle de son armure, ou plus généralement entre la surface de l'air qui environne un corps conducteur électrisé, et celle de ce même corps; car on voit bien qu'un corps conducteur ne peut avoir deux électricités d'espèce différente sur sa surface, séparées seulement par son épaisseur. Il n'est donc plus convenable de désigner par le même nom ces deux rapports différens. Pour les distinguer, en nous éloignant le moins qu'il est possible de l'usage, nous dirons que la surface d'un corps est *électrisée*, qu'elle est *dotée* ou *animée* d'une électricité, lorsque celle-ci

réside sur cette surface sans occasionner sur le corps auquel elle appartient la modification dont nous avons parlé, soit que ce corps soit conducteur ou isolateur; et quant à la face du corps qui en subit cette modification, nous dirons simplement que l'électricité lui est *appliquée*, ce qui ne peut avoir lieu que pour un corps isolateur. Ainsi, dans une lame de verre chargée, ce sont ses armures que nous considérerons comme *électrisées*; mais l'électricité de la face intérieure de chaque armure est une électricité *appliquée* à la face que chaque armure revêt. Il peut arriver qu'une électricité, qui est sur la limite de deux corps, affecte ces deux corps également de la modification dont il s'agit; alors cette électricité pourra être considérée à la fois par rapport à chacun de ces deux corps, comme appartenant à leurs faces attigues, ou comme y étant appliquée.

Le nom de *charge électrique* continuera à indiquer, comme il l'a fait jusqu'ici, l'état d'une couche isolatrice interposée entre deux électricités d'espèce contraire, c'est-à-dire aux faces opposées de laquelle ces électricités sont *appliquées*, état dont nous avons fait l'objet de ce Mémoire.

V. Les faits qui nous ont conduits à nous faire une idée de la charge électrique, nous donnent aussi nécessairement des idées plus exactes de ce qui se passe dans la décharge d'un corps isolateur chargé. Il est clair, d'après ce que nous avons vu arriver dans les deux carreaux de verre réunis, que la décharge ne fait qu'obliger les électricités d'espèce contraire, qui se soutenoient entre elles deux à deux, à travers chacune des couches dans lesquelles le corps isolateur peut être conçu partagé, à devenir chacune *les électricités des faces de ces couches*, auxquelles elles étoient respectivement *appliquées* avant la décharge, et à s'appuyer entre elles deux à deux en état de repos parfait; savoir, celle de chaque face sur celle de la face attigüe

de la couche voisine; de manière qu'au lieu d'une infinité de couches chargées, quoique très-minces, il en résulte une infinité de paires d'électricités neutralisées par le contact.

Ce que nous avons dit en parlant des deux carreaux pourroit faire croire que cette transformation, cet arrangement différent des électricités par paires, fût la suite de ce que les électricités extrêmes de la couche totale, c'est-à-dire les deux électricités des faces intérieures de ses armures se détruisent mutuellement par communication; mais cela n'est pas encore exact. En effet, l'expérience nous apprend qu'il y a revivification d'électricité même entre une des faces d'un carreau et son armure, lorsqu'on vient à l'en dépouiller après l'avoir successivement chargé et déchargé. La propriété fondamentale de l'électrophore de Volta, tient même à ce phénomène, si l'on considère l'électricité imprimée au plateau comme y occasionnant une charge, ce qui est vrai au moins pour une partie de cette électricité, et le disque comme une armure, par le moyen de laquelle on détruit cette charge, en y touchant, avant de le soulever. Par cette séparation l'armure ou le disque montre une électricité d'espèce contraire à celle qu'elle avoit lorsqu'elle étoit en contact de la lame isolatrice chargée; et au contraire la face de celle-ci montre alors la même espèce d'électricité qu'avoit l'armure avant la décharge, et qui étoit par conséquent alors seulement *appliquée* à cette face. Il est clair par-là que la décharge n'a point réellement enlevé l'électricité qui étoit appliquée à cette face, et qui occasionnoit la charge de la lame, mais qu'elle n'a fait autre chose que de l'obliger, d'*électricité de l'armure* qu'elle étoit, à devenir *électricité de la face* du corps isolateur, et à s'appuyer en cette qualité sur une autre électricité contraire qui s'est formée par la décharge même sur la surface intérieure de l'armure; de même que celle des autres couches qu'on conçoit dans

le corps isolateur, s'appuie ensuite de la décharge sur l'électricité qui étoit *appliquée* à la face de la couche attigue, et qui devient électricité de cette face. Il en est de même de l'armure opposée. C'est donc par la décomposition mutuelle de l'état électrique naturel, auquel les deux armures se réduiroient par le transport de leurs électricités précédentes, sur les faces de la lame isolatrice, que la décharge se fait; c'est à former ces deux nouvelles électricités qui deviennent quiescentes, et sont nécessaires pour mettre dans le même état toutes les autres électricités de la couche isolatrice; c'est, dis-je, à former ces deux électricités d'espèce contraire, que chacune des deux armures prend aux dépens de l'état naturel de l'autre, qu'est destiné le transport du fluide qui donne lieu à la commotion, et non à détruire par communication les électricités existantes.

Ainsi, si les considérations précédentes nous avoient déjà montré que la décharge ne détruit réellement pas toute électricité dans les corps isolateurs une fois chargés, mais ne fait que changer des électricités sensibles en des électricités quiescentes, résultat qui pouvoit déjà paroître singulier, les dernières réflexions que nous venons de faire nous ont mené à un résultat auquel on se seroit encore moins attendu, savoir que la décharge augmente encore de deux le nombre de ces électricités, pour les rendre toutes insensibles.

VI. Il resteroit maintenant à voir en quoi ces nouvelles idées sur les charges et les décharges électriques, savoir, sur la modification que prend une couche isolatrice interposée entre deux électricités d'espèce contraire, peuvent faciliter les recherches sur la manière d'agir de l'électricité; mais cet examen, qui exige encore des réflexions préliminaires sur d'autres points de la science électrique, pourra faire l'objet d'autres Mémoires à la suite de celui-ci.

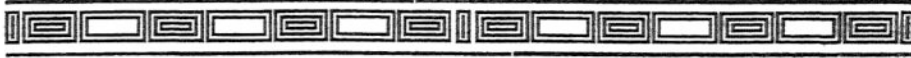
SECOND MÉMOIRE

SUR L'ÉLECTRICITÉ ⁽¹⁾

OU SUITE DES CONSIDÉRATIONS SUR L'ÉTAT OÙ SE TROUVE UNE
COUCHE DE CORPS ISOLATEURS INTERPOSÉE ENTRE DEUX
SURFACES DOUÉES D'ÉLECTRICITÉS D'ESPÈCE CONTRAIRE ^(a).

(1) *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, par J.-C. Delamétherie, Paris, juillet 1807, t. LXV, pag. 130-145.

(a) Ce second Mémoire est encore extrait du travail présenté à l'Académie de Turin, dont j'ai parlé en donnant le premier. (*Journal de Physique*, cahier de décembre 1806).



I. Nous avons été conduits par les considérations qui ont fait le sujet du Mémoire précédent, à ce résultat, qu'une couche isolatrice interposée entre deux surfaces douées d'électricités d'espèce contraire, c'est-à-dire, une couche électriquement chargée, offre une suite de couches élémentaires chargées de même. Nous avons donc là une modification particulière qui a lieu dans toutes les molécules d'une couche d'air interposée entre deux corps qui s'attirent par leurs électricités contraires, puisque cette couche d'air est nécessairement chargée. Il me semble difficile de ne pas admettre que cette modification, quelle qu'en soit la nature intime, est le moyen par lequel l'attraction s'opère, puisque, comme je l'ai déjà observé dans le Mémoire précédent, il ne paroît pas convenable d'admettre une autre force que l'attraction universelle, qui agisse à distance entre deux électricités contraires, et qu'ainsi il en faut venir à supposer que c'est ici un jeu de l'affinité chimique, c'est-à-dire, selon toute apparence, de l'attraction universelle même, qui s'opère par une suite d'actions à distance insensible, de même que cela paroît avoir lieu pour les phénomènes de la réfraction et de la capillarité.

Il est donc très-probable que si l'on parvient à se faire une idée de la nature physique de la charge électrique, on sera acheminé par-là aux recherches relatives à la manière dont l'attraction électrique s'exerce, et par conséquent aussi à celle dont s'exerce la répulsion

entre deux corps doués de la même espèce d'électricité, répulsion qui, d'après les mêmes principes, doit être attribuée à une modification de même genre, mais agissant d'une manière inverse. Sans toucher encore aucunement à ces derniers sujets, je me propose dans ce Mémoire d'examiner quelle est en effet cette idée qu'on peut se faire de la charge électrique, dans l'état actuel de nos connoissances, et de compléter ainsi la suite des conséquences que je voulois déduire des faits cités dans le Mémoire précédent.

II. On ne peut guère concevoir les phénomènes électriques sans l'intervention de quelque fluide particulier, répandu dans tous les corps, et auquel se rapportent les modifications dont nous venons de parler. Il y a à cet égard, comme on sait, deux hypothèses, l'une qui n'admet qu'un seul fluide, l'autre, qui fait intervenir deux fluides différens. Il faut bien se déterminer pour l'une ou pour l'autre de ces hypothèses, pour s'en servir à chercher la nature de la modification qui constitue la charge électrique.

Si on calcule les forces électriques dans la supposition qu'elles s'exercent par des actions à distance sensible, on est conduit, dans le cas d'un seul fluide, avec Aepinus, à un résultat qui a paru à Coulomb si peu admissible, qu'il a cru indispensable de recourir à l'hypothèse des deux fluides. Ce résultat d'Aepinus est que les molécules de tous les corps, considérés comme dépouillés de fluide électrique, se repoussent entre elles. Aepinus a dû l'adopter, surtout pour expliquer la répulsion qui a lieu entre deux corps électrisés négativement. Dans l'hypothèse des deux fluides on admet, au lieu de cela, une répulsion à distance entre les molécules d'un fluide particulier, principe de l'électricité résineuse, semblable à celle qui a lieu, dans l'une et l'autre hypothèse, entre les molécules du fluide, qui par son excès constitue l'électricité vitreuse ou positive.

Mais j'observe que cette raison de préférence pour la théorie des deux fluides n'a plus lieu dès qu'on attribue, d'après les réflexions précédentes, l'attraction et la répulsion à des modifications analogues du fluide de la couche d'air interposée entre les deux corps électrisés, et toutes deux donnant lieu à des actions à distance insensible; car alors c'est ce fluide de la couche d'air, modifié différemment par les deux électricités semblables, ou par les deux électricités contraires entre lesquelles il est compris, qui est l'agent de l'attraction ou de la répulsion; et dans le cas des électricités semblables, on peut concevoir qu'une modification propre à occasionner la répulsion, soit produite également par un excès ou par un défaut de fluide résidant sur la surface des deux corps électrisés, c'est-à-dire par deux électricités positives, ou par deux électricités négatives. Les Frankliniens ont donc eu raison de croire que ces phénomènes pouvoient être expliqués avec un seul fluide; mais ils n'avoient pu développer leur pensée, faute d'avoir fait intervenir l'action du fluide intermédiaire. On peut dire aussi, d'après ces idées, avec Aepinus, que deux corps dépouillés d'électricité, *se repoussent sous le rapport des phénomènes électriques*, non pas à la vérité immédiatement, comme il le supposoit, mais par l'action de ce fluide de la couche d'air interposée.

Au reste, je remarquerai encore ici qu'une action quelconque à distance sensible, autre que l'attraction universelle, entre les molécules d'un ou de deux fluides particuliers, admise par Aepinus et Coulomb, semble aussi peu probable qu'une action semblable entre les molécules de tous les corps, que Coulomb a cherché à écarter, et qu'ainsi il en faut venir à l'idée des actions à distance insensible, la seule qui puisse lier les phénomènes électriques aux principes généraux de la physique. Or on vient de voir que dès-lors il n'y a plus de nécessité d'admettre deux fluides.

Cela posé, comme la supposition de deux fluides ne feroit plus que donner aux phénomènes une double explication, par une double cause agissant de même manière, il est clair que c'est vers un seul fluide que l'on doit se diriger dans la recherche dont il s'agit dans ce Mémoire, pour y introduire la simplicité convenable. Quand même il y en auroit deux, on ne tomberoit par-là dans aucun inconvénient, puisque ce qu'on dit de l'un pourra toujours s'appliquer à l'autre (a).

III. Après ces observations préliminaires, entrons dans le sujet principal de ce Mémoire, et voyons ce que peut être la charge électrique considérée comme une modification d'un seul fluide, et d'après les propriétés que nous en connoissons déjà.

Puisque la charge affecte toutes les molécules de la couche, elle en est une modification chimique. Or une modification de ce genre ne peut consister que dans l'une de ces deux choses, ou dans la combinaison ou séparation d'une quantité absolue de quelque substance qui n'existât pas auparavant ou qui cesse d'exister dans le système

(a) En supposant un seul fluide, dont l'excès ou le défaut constitue les deux électricités vitreuse et résineuse, il reste à savoir laquelle de ces deux électricités est par excès, et laquelle est par défaut. Cette question est étrangère à l'objet de ce Mémoire; les explications que je donnerai des phénomènes, s'appliquent également de quelque manière qu'on la résolve. Je ferai néanmoins une remarque à cet égard. Tous ceux qui ont soutenu la théorie du fluide unique ont pris l'électricité vitreuse pour positive; c'a été peut-être d'abord par hasard et sans y faire réflexion. Cependant il me semble que si les preuves de l'unité du fluide, qu'on a cru pouvoir tirer des différentes apparences de lumière, et autres, que présentent les deux électricités, par exemple de la forme de l'aigrette et du point lumineux, de la marche de l'étincelle à laquelle on fait traverser obliquement une carte, etc., que si ces preuves, dis-je, ne sont pas suffisantes pour établir cette unité, comme Trémery l'a fait voir dans son Mémoire sur ce sujet (*Journal de Physique*, t. LIV), elles peuvent au moins, dès que par d'autres considérations on admet cette unité de fluide, et qu'on cherche seulement à décider quelle est dans cette supposition l'électricité positive, et quelle la négative, nous porter à admettre le sentiment reçu à cet égard, auquel elles sont en général favorables.

de la charge (α), ou dans un arrangement différent d'une substance existante dans tout corps susceptible de charge. La première de ces suppositions ne peut être admise, car. 1.^o lorsque l'on excite l'électricité par le frottement, comme dans les appareils électriques ordinaires, les deux électricités contraires, et égales, qui se produisent dans le frottoir et dans le conducteur, se forment par un simple échange, et peuvent se détruire par la seule communication, comme cela est bien connu. Or l'effet immédiat du frottement en ce cas est de produire ces deux électricités contraires, l'une sur la surface frottante, l'autre sur la surface frottée, dans l'état de *système de charge quiescent*, puisqu'elles sont sur deux surfaces en contact (b). Donc un système de charge se forme par un simple échange, et non par addition d'une quantité absolue d'une substance venant d'ailleurs, ni par soustraction d'une substance qui sorte du système.

(a) J'appelle *système de charge électrique* l'ensemble des deux surfaces animées des deux électricités contraires qui se soutiennent mutuellement, et du corps isolateur interposé, dans lequel il en résulte une *charge* lorsqu'il y en a un. Au reste ce dernier corps n'est pas un élément essentiel de ce que j'appelle *système de charge*. Lorsqu'il n'y en a pas, c'est-à-dire que les deux électricités contraires étant immédiatement appliquées l'une sur l'autre, sont dans cet état où je les ai nommées *quiescentes* (Mémoire précédent), je continue à appeler *système de charge* les deux électricités prises ensemble, mais je dis alors que le système de charge est *quiescent*.

(b) On a vérifié en effet, par l'expérience, que l'électricité du corps frotté, par exemple, ne devient sensible qu'au moment où sa partie frottée sort du contact du corps frottant. (Voy. Beccaria, *Electricismo artificiale*, n^o 367). Ce physicien pense que c'est l'action même du frottement qui, en ce cas, empêche le développement de l'électricité qui se forme; mais on voit que cela doit avoir lieu d'après la théorie des électricités quiescentes, même abstraction faite de cette action. Au reste je remarquerai à cette occasion, qu'il est tout naturel que la production des deux électricités par le frottement, de quelque manière que celui-ci agisse, se fasse dans une circonstance où les deux électricités qui se produisent, restent dans un état de repos, et n'ont aucune tendance à se détruire mutuellement par communication; car alors on conçoit que la moindre force doit suffire pour opérer l'échange d'où résultent les deux électricités.

2.° Un système de charge non quiescent, c'est-à-dire où il y a un corps isolateur, interposé entre les deux électricités contraires qui y donnent lieu, se détruit, comme on sait, selon la manière commune de s'exprimer, ou au moins, si l'on veut parler plus exactement, d'après ce que nous avons vu dans le Mémoire précédent, se résout en une infinité de systèmes quiescens, par la simple communication des deux électricités entre elles, et par conséquent sans qu'il y rentre du dehors, ni qu'il en sorte aucune substance. Reste donc la seconde supposition seule admissible, c'est-à-dire que la charge électrique doit consister dans un simple déplacement de quelque substance contenue dans le corps qui la reçoit, ou arrangement différent de cette substance entre ses molécules, et c'est cette substance que nous appelons fluide électrique.

Nos recherches doivent donc se diriger vers ce point : Comment on peut concevoir un tel déplacement de fluide sur toutes les molécules des corps qui entrent dans un système de charge, eu égard aux circonstances où ce phénomène peut avoir lieu, et aux autres faits connus qu'il nous offre.

IV. Pour procéder avec ordre dans cet examen, il est naturel de nous attacher d'abord au cas le plus simple du système de charge, celui où les deux électricités qui sont de son essence résident sur deux surfaces immédiatement appliquées l'une sur l'autre, ou sont dans cet état, dans lequel nous les avons appelées *quiescentes*; d'autant plus que cet état est celui où elles sont toujours au moment où le dégagement s'en fait par le frottement, et peut être considéré en conséquence comme l'altération primitive de l'état naturel, à laquelle tous les autres phénomènes électriques sont dus. D'ailleurs ces électricités, sans pouvoir être attribuées à des molécules vraiment chargées, puisque nous ne donnons ce nom qu'aux corps interposés

entre les deux électricités d'un système de charge, existent cependant toujours dans les faces intérieures des armures de tout corps chargé, et deviennent ainsi des élémens de la charge proprement dite, qui doivent être connus pour éclaircir pleinement la nature de cette modification des corps.

En considérant donc le système de charge dans cette circonstance, il est clair d'abord, que puisque les faces intérieures des deux corps en contact y doivent seules subir quelque changement, le déplacement de fluide auquel nous en avons attribué la formation en général, ne peut consister que dans un transport de ce fluide des molécules superficielles de l'un de ces corps, aux molécules superficielles de l'autre, et nous devons supposer, d'après les faits précédemment établis, que ce transport, quelle qu'en soit la cause, se fait sans aucune résistance, ne faisant que substituer un état d'équilibre à un autre, de manière que le fluide ainsi une fois déplacé n'exerce aucune tendance à revenir à son premier état, tant que les deux surfaces restent en contact.

D'après ces données nous sommes obligés de conclure que le transport dont il s'agit ne se fait point par une combinaison chimique ordinaire de la substance ou fluide qu'il regarde, enlevé par affinité supérieure des molécules de l'un des corps aux molécules de l'autre; car si cela étoit, pourquoi ce transport se borneroit-il à la surface et ne pénétreroit-il pas dans la masse du corps qu'on supposeroit avoir plus d'affinité avec cette substance, aux dépens de celui qui auroit moins d'affinité avec elle? Ou plutôt comment cette décomposition, même superficielle, pourroit-elle avoir lieu, puisque cette substance, dès qu'on suppose qu'elle peut se communiquer aux premières molécules de deux corps en contact, devoit être naturellement répandue dans tous les corps, en raison de leur affinité avec

elle, à moins que quelque cause particulière ne vint à en altérer l'équilibre? Enfin pourquoi, par la séparation des deux surfaces, cette supériorité d'affinité cesseroit-elle, de manière que l'électricité tendît de nouveau à se remettre dans son premier état?

Il y a donc ici une espèce de transport de substance d'une molécule à l'autre, ou de combinaison chimique d'une nature particulière, inconnue jusqu'ici et qui joue un rôle dans les phénomènes électriques. La combinaison chimique ordinaire d'une substance qu'on conçoit comme très-rare, ou composée de molécules fort petites et fort distantes entre elles, avec une autre substance qui lui sert de base, affecte toute entière chacune des molécules de cette dernière; et c'est ainsi que les chimistes ont considéré, par exemple, le calorique comme une substance très-rare, qui se répand dans les interstices des molécules de tous les corps, en plus ou moins grande quantité, en raison de leur affinité avec lui, et forme autour de chaque molécule comme une atmosphère, dont celle-ci est le centre, de manière à les tenir toutes dans cet éloignement l'une de l'autre, que les faits nous obligent en effet d'admettre dans les molécules de tous les corps. Les circonstances dans lesquelles notre espèce particulière de combinaison a lieu, indiquent au contraire un transport de fluide ou substance rare, entièrement superficiel, et qui par conséquent ne peut modifier que l'un des hémisphères de chaque molécule des deux surfaces qui constituent le système, savoir les hémisphères seuls qui se regardent mutuellement. En effet c'est le contact de ces deux surfaces qui, suspendant les lois de l'affinité ordinaire, permet cette combinaison, comme nous avons déjà dit; or le contact ne peut avoir d'influence que sur les hémisphères des molécules superficielles, qui sont mis par-là l'un vis-à-vis de l'autre. Ce n'est donc que sur ces hémisphères que se fait, d'un côté la séparation, de l'autre l'accession d'une

certaine dose de la substance dont le transport donne lieu à l'électricité.

Voici donc un fait chimique dont nous n'avions jusqu'ici aucune idée, et auquel il me semble que les phénomènes électriques nous conduisent : « Il peut exister sur l'un des hémisphères de chaque molécule élémentaire d'un corps quelconque, une surcharge d'une substance rare, qui tend d'ailleurs à se distribuer entre les molécules en raison de leur affinité avec elles, lorsque l'hémisphère dont il s'agit appartient à une surface en contact avec une autre dont chaque molécule a, sur l'hémisphère situé en face du premier, un défaut égal de la même substance par rapport à la dose qu'en exigeroit son affinité naturelle, de manière que la quantité totale de la substance dont il s'agit entre les deux hémisphères, soit la même que celle exigée par leurs affinités réunies, par rapport aux autres molécules environnantes. »

On peut même jusqu'à un certain point se rendre raison de ce que cet excès d'un côté, et défaut égal de l'autre, peut subsister en cette circonstance, sans qu'il en résulte aucune tendance au rétablissement de la distribution naturelle. On conçoit en effet que l'excès de la substance dont il s'agit, combiné avec l'un des hémisphères, aux dépens de l'autre, peut satisfaire encore à l'affinité de celui-ci, tant que les deux molécules restent en contact ; le surcroît de matière qui a lieu sur l'hémisphère de l'une des molécules, trouve sa place dans le retranchement égal qui s'est fait sur l'hémisphère de l'autre molécule qu'il a vis-à-vis de lui, et réciproquement le vide que ce retranchement laisseroit, est rempli par l'extension de l'atmosphère du premier hémisphère. Ainsi, au lieu que la combinaison ordinaire dépend d'une quantité absolue de matière qui, s'insinuant entre les molécules qui composent la masse entière du corps, et les environ-

nant de tous côtés, les écarte nécessairement l'une de l'autre, la nôtre au contraire ne change pas la quantité de matière qui existe entre deux molécules, et n'altère pas par conséquent la distance à laquelle elles se tiennent par la loi d'équilibre entre leurs attractions mutuelles, et leur affinité pour la substance dont il s'agit, comparée à celle des molécules environnantes; elle ne fait que déplacer la limite des deux atmosphères des molécules, sans en augmenter ni en diminuer le total.

V. Cette nouvelle espèce de combinaison, qu'on pourroit appeler *électrique*, étant une fois admise, il semble qu'on peut la concevoir dans une substance rare, ou fluide quelconque, dont les molécules élémentaires de deux corps en contact puissent être considérées comme la base, ou dont chacune de ces molécules ait une atmosphère autour d'elle, ainsi que nous l'avons vu pour le calorique; et cela ouvre le chemin à expliquer par des fluides différens, modifiés de cette manière, les phénomènes électrique, magnétique, etc., qui ont tant d'analogie entre eux. Peut-être considérant que le fluide qui joue ce rôle dans les phénomènes électriques doit être répandu dans tous les corps, seroit-on porté à croire que c'est le calorique même qui offre ces phénomènes par cette nouvelle espèce de combinaison, comme il présente ceux de la chaleur par la combinaison chimique ordinaire; mais je n'adopterai pour ce moment aucune opinion là-dessus, et je considérerai le fluide dont il s'agit, comme une substance particulière, sous le nom de *fluide électrique*, tant que son identité avec le calorique ne sera pas prouvée.

Je remarquerai seulement ici, que ces considérations rendent très-probable l'unité du fluide électrique dont nous avons déjà fait voir la possibilité; car on ne peut guère concevoir que l'atmosphère de chaque molécule en contact puisse être en même temps augmentée

quant à l'une des substances qui la composeraient, et diminuée quant à l'autre, et cela constamment, dans les mêmes circonstances.

VI. Nous voilà donc conduits par les faits à quelque chose d'assez précis sur la nature de l'électricité considérée d'abord dans un système de charge *quiescent*. Elle consistera dans une surcharge de fluide sur les hémisphères des molécules qui composent l'une des deux surfaces électrisées, et une diminution correspondante de fluide sur les hémisphères en face desquels ils se trouvent, et qui appartiennent aux molécules de l'autre surface électrisée, en contact avec la première. Reste à voir si les phénomènes de l'électricité sensible pourront s'expliquer en partant de ce principe.

Supposons donc qu'on vienne à séparer les deux surfaces modifiées de la manière que nous avons dit, de manière qu'une couche de matière étrangère s'introduise entre elles; l'expérience nous apprend que si cette matière est de la nature de celles que nous appelons *isolatrices*, de l'air, par exemple, l'électricité se conserve dans les deux surfaces (*a*), mais avec des effets particuliers, qu'elle ne présentait pas auparavant, et qui montrent sa tendance à se dissiper. Voyons si cela s'accorde avec ce qui doit arriver dans cette circonstance, d'après notre hypothèse sur la cause de l'électricité quiescente.

Il est clair que par cette séparation l'excès de fluide des hémisphères de l'une des surfaces cesse de trouver immédiatement sa place dans le défaut des hémisphères de l'autre. Il paroîtroit donc naturel que la loi de l'affinité reprît ici son empire, et que d'un côté l'excès de fluide de l'une des surfaces se communiquât, par combi-

(*a*) Il faut encore pour cela que l'une au moins des deux surfaces appartienne à un corps isolateur, par la raison que nous avons dite dans le 1.^{er} Mémoire, § II; mais cette circonstance est étrangère à la nature du système de charge, dont nous examinons ici le passage de l'état quiescent à l'état non quiescent.

raison chimique ordinaire, aux molécules environnantes: et de l'autre, le défaut de l'autre surface disparût aux dépens du fluide des corps environnans; ou bien que l'excès d'un côté, et le défaut de l'autre, se détruissent mutuellement dans l'acte de la séparation, l'excédant de l'une des deux surfaces restant sur la surface d'où il avoit été détaché, au lieu de suivre celle à laquelle il s'étoit joint dans le contact: et par-là on n'auroit jamais aucun signe d'électricité. Mais comme dans notre hypothèse il est indifférent à l'excès qui réside sur les hémisphères superficiels de l'un des corps, de se dissiper réellement, ou de trouver simplement sa place dans un défaut correspondant des nouvelles molécules de la matière étrangère mise en contact avec eux (ce qui arrivera en effet, si une portion du fluide naturel des hémisphères superficiels de cette matière peut quitter sa place, et passer à constituer un excès dans les hémisphères opposés des mêmes molécules, et ainsi de suite pour les autres couches de molécules de cette matière interposée), et comme le défaut de l'autre surface peut également subsister de son côté, si un excès égal de fluide vient se présenter sur les hémisphères des nouvelles molécules attigues, pour remplir le vide qui en résulte, nous pouvons supposer que l'excès de l'une des deux surfaces tendra en effet simplement à faire passer une portion égale de fluide des hémisphères nouveaux qui lui sont présentés, aux hémisphères opposés des mêmes molécules; de manière que l'excès constitué par-là dans ceux-ci, en fasse autant à l'égard des molécules suivantes, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on arrive aux hémisphères en contact avec l'autre surface, dont le défaut trouvera par-là un appui, et en fournira un réciproquement à l'excès qui se portera sur ces hémisphères.

Je dis qu'on peut supposer que les deux électricités *tendront* simplement à ce but; cependant nous ne pouvons supposer que cette

tendance même puisse être satisfaite dans notre cas ; car si cela étoit, l'électricité resteroit neutralisée comme auparavant, et on auroit bien plusieurs systèmes de charge au lieu d'un, mais tous dans l'état *quiescent*, ce qui est contraire à l'expérience. Il faut donc au contraire concevoir un obstacle qui s'oppose à la réalisation de l'effet de cette tendance ; or il me paroît qu'on ne peut en concevoir d'autre, que l'impossibilité où l'on doit supposer que se trouve le fluide de l'un des hémisphères de chaque molécule d'un corps isolateur (car ce n'est que dans ce genre de corps que nous observons les phénomènes dont il s'agit), à passer entre cette molécule et les molécules latérales, pour aller constituer un excès électrique sur l'hémisphère opposé de la même molécule.

Mais en ce cas, qu'est-ce donc qui peut encore empêcher l'excès et le défaut électrique de se dissiper, selon la loi de l'affinité, puisqu'ils ne peuvent non plus réaliser cette tendance dont l'effet pouvoit les retenir sous forme électrique ? C'est sans doute qu'il y a un autre effet qui supplée à celui-là, quant à la suspension du jeu de l'affinité chimique, mais qui met cependant l'électricité dans un état auquel elle cherche à se soustraire avec une certaine force. Nous pouvons concevoir à cet égard, que l'espèce de compression qui doit résulter d'un excès de fluide qui réside sur l'hémisphère d'une molécule de l'armure (*a*), qui est appliqué à l'un des hémisphères d'une molécule du corps chargé, que l'espèce de compression, dis-je, qui

(a) Je me sers indifféremment des expressions de *surfaces électrisées composant un système de charge*, ou d'*armure d'un corps chargé*. Il faut toujours avoir présent à l'esprit, à cet égard, que les deux surfaces électrisées qui, étant en contact, forment un système de charge quiescent, deviennent, lorsqu'on les sépare dans l'air, les armures de la couche d'air qui s'introduit entre elles, et qui en reste nécessairement *chargée*, de manière qu'examiner l'état de cette couche, c'est examiner celui d'une couche chargée quelconque.

doit résulter de cet excès, sur l'atmosphère de cette dernière molécule, et que la cessation simultanée de la pression naturelle sur le fluide de l'autre hémisphère de la même molécule, causée par un défaut électrique de la molécule d'une autre armure, qui seroit en contact avec cet hémisphère, doit déplacer le corps entier de l'atmosphère de fluide de cette molécule ainsi prise entre un excès et un défaut, de manière que cette atmosphère se portera plus vers un côté de la molécule que vers l'autre, qu'elle se décentrera, pour faire place d'un côté à l'excès de la molécule contiguë, comme s'il se formoit de ce côté un défaut électrique, et pour aller occuper de l'autre côté la place que lui laisse le défaut de l'autre molécule contiguë, comme le feroit un vrai excès qui résideroit sur l'hémisphère en contact avec cette molécule. Ce qu'on dit d'une seule molécule comprise entre deux hémisphères de molécules doués d'électricités contraires, se dira également d'une suite de plusieurs molécules comprises de même entre ces deux hémisphères, et par conséquent aussi d'une suite de couches de molécules qui soient dans le même cas, et qui composent l'épaisseur d'une couche isolatrice chargée. C'est cette excentricité de toutes les atmosphères de fluide des molécules du corps chargé, excentricité d'où résultera une espèce d'excès d'un côté, et une espèce de défaut de l'autre, dans chaque molécule, qui constituera la charge électrique (α). On conçoit

(α) Cette explication suppose que le défaut, ou l'électricité négative d'une armure, est toujours égal dans un système de charge électrique, à l'excès ou à l'électricité positive de l'autre armure, puisque les atmosphères des molécules en se décentrant, doivent se porter autant d'un côté qu'elles se retirent de l'autre. Cela paroît au premier coup-d'œil contraire à la remarque de Haüy, que j'ai rappelée moi-même dans le premier Mémoire, savoir, que dans une bouteille ou dans un carreau qu'on a chargé, en communiquant à une de ces armures une électricité positive ou négative, et faisant communiquer l'autre armure avec le réservoir

que cet état est pour chaque atmosphère de molécule un état forcé, contraire à la loi de l'attraction, et dont elle tâchera de se tirer avec une certaine force plus ou moins grande, selon la plus ou moins grande excentricité, qui dépend elle-même du plus ou moins d'électri-

commun, l'électricité de la première armure doit être plus grande que celle de la 2^e armure, et que la différence doit être d'autant plus considérable, que l'épaisseur de la couche isolatrice chargée est plus grande, parce que l'électricité de cette 2^e armure ne montrant aucune tendance à se dissiper, la force répulsive entre ses molécules doit être contrebalancée par l'attraction de l'électricité de la première armure, qui, étant d'hypothèse à une certaine distance de la 2^e, doit être pour cet effet nécessairement plus grande, selon les principes soit d'Aepinus, soit de Coulomb. Quoique d'après mes idées la force avec laquelle l'électricité d'une armure occasionne, et retient celle de l'autre armure dans un système de charge, ne s'exerce pas par une action à distance, mais soit une suite de la charge même ou de la modification du corps isolateur interposé, j'admets néanmoins aussi qu'il doit y avoir plus d'électricité du côté où il y a tension; mais je dis que l'excédant n'appartient pas au système de charge de la bouteille ou du carreau. En effet, en raisonnant d'après les principes mêmes d'Aepinus, Coulomb et Haüy (car l'explication du fait selon mes idées me mèneroit trop loin, et je n'en parle ici que pour prévenir l'objection qu'on auroit pu en tirer par rapport à mon sujet), cet excédant n'étant retenu, comme le remarque Haüy, que par la résistance de l'air, doit nécessairement se porter sur la surface extérieure de l'armure, où il trouve l'air qui le retient; là il doit produire une charge électrique dans la couche d'air interposée entre cette armure et les corps environnans, en occasionnant une électricité contraire dans la surface de ceux-ci, et cette électricité contraire peut être ici égale à l'électricité extérieure de l'armure dont nous venons de parler, l'excédant qu'il devoit y avoir dans cette dernière pour la retenir étant ici représenté par l'électricité intérieure de l'armure même, qui constitue la charge du carreau ou de la bouteille, et qui est elle-même retenue par la résistance du verre, comme l'extérieure l'est par la résistance de l'air. Donc, si l'on considère l'armure comme un corps électrisé sur ses deux faces, son électricité suppose une électricité contraire et égale dans la surface des corps environnans, entre lesquels est l'autre armure même, puisque dans chaque face il y a cette égalité. Au reste, je remarquerai qu'on peut aussi concevoir un carreau de verre chargé de manière que l'électricité y ait une tension sur ses deux armures à la fois, et alors la quantité d'électricité pourra être égale sur les deux armures; mais il y aura de chaque côté une portion qui appartiendra aux systèmes de charge formés par chaque armure et les corps environnans, et non au système de charge du carreau.

cité accumulée dans les armures. De là résultera une tendance de ces électricités des armures à se dissiper, d'autant plus forte, à densité égale, que le nombre des molécules mises dans cet état par chaque molécule des armures, sera plus grand, c'est-à-dire que l'épaisseur du corps chargé sera plus considérable. Ce sera donc là la cause de l'*intensité électrique* qui étoit nulle dans l'état de contact des deux surfaces électriques, ou de système quiescent, parce qu'alors il n'y avoit point d'atmosphère de fluide déplacée ou décentrée.

On voit que dans cette manière de concevoir la chose, toutes les couches de molécules, qui composent la couche totale chargée, ont leurs atmosphères déplacées aussi bien que cette couche totale, ou offrent la même modification que celle-ci, comme nous l'avions établi par l'expérience, dans le premier Mémoire. On voit aussi que chaque surface inférieure de ces couches partielles (je suppose un carreau de verre chargé dans une situation horizontale, pour pouvoir m'expliquer plus clairement) offre par-là, en certaine manière, une électricité analogue à celle dont est animée l'armure supérieure, ou au moins une modification qui en fait fonction, et chaque surface supérieure une modification qui fait les fonctions d'une électricité analogue à celle de l'armure inférieure, ce qui est aussi conforme aux expériences, d'après lesquelles ces surfaces se comportent, en effet, dans la séparation après la décharge, comme les armures auxquelles je viens de les comparer ainsi qu'on l'a vu dans le premier Mémoire.

VII. Après nous être fait une idée de l'état de charge, il faut voir aussi comment peut avoir lieu la cessation de cet état, ou en quoi consiste la décharge.

On peut la concevoir de deux manières: l'une seroit la destruction mutuelle des deux électricités contraires et égales des armures par la communication: car alors le fluide de chaque molécule du corps

chargé, dont la quantité absolue n'étoit pas réellement changée, cessant d'être assujéti à l'action qui le déplaçoit, reviendrait à sa place, et l'état naturel seroit entièrement rétabli. L'autre manière consiste en ce que l'électricité positive de l'une des armures passe sur les hémisphères superficiels du corps chargé qu'elle revêt, et chasse ensuite le fluide naturel de la surface de l'armure, qu'elle vient de quitter, pour s'y faire un défaut réel avec lequel elle puisse se mettre en état quiescent, tandis que ce fluide chassé ira constituer sur l'autre armure (qui étoit électrisée par défaut, et qui communique au même instant ce défaut à la face attigue du corps chargé) un excès ou électricité positive, pour former aussi un système quiescent avec l'électricité négative, formée sur la face du corps chargé; qu'en même temps l'espèce d'excès qui avoit lieu sur les hémisphères inférieurs (en supposant le corps chargé dans une situation horizontale, avec l'armure électrisée positivement par-dessus) de la première couche du corps chargé, et qui étoit occasionné par le décentrement des atmosphères des molécules, passe à constituer un vrai excès sur les hémisphères contigus, c'est-à-dire de la face supérieure de la couche suivante de molécules, et laisse par conséquent sur les hémisphères qu'il quitte, un vrai défaut, avec lequel ce dernier excès formera encore un système quiescent; et ainsi de suite pour les autres couches, de manière que les électricités qui ne se soutenoient entre elles que par le décentrement de l'atmosphère de fluide de chaque molécule, viennent à s'appuyer immédiatement l'une sur l'autre, en autant de systèmes de charge quiescens, qui, d'après nos principes, satisfont aussi bien à l'équilibre électrique que la communication même.

L'expérience nous montre que c'est de la seconde de ces manières que la décharge s'opère. (*Voyez* le Mémoire précédent, § V). Nous allons voir qu'on peut s'en rendre raison selon nos principes; mais

il faut pour cela examiner un autre point qui complétera cette théorie. Que ce soit l'un ou l'autre des deux effets de la décharge, que nous venons d'indiquer, qui ait réellement lieu, il faut nécessairement qu'une quantité de fluide égale à celle qui constituoit l'électricité de l'une des armures, passe de cette armure à l'autre. Il s'agit de voir par quel moyen ce passage peut se faire, ou, puisque c'est toujours par l'intervention d'un corps conducteur qu'il a lieu, comment on peut concevoir ce transport de fluide à travers un corps conducteur.

Si on supposoit que le corps conducteur, qui sert de communication, eût dans toute son étendue sa section égale à chacune des faces du corps chargé ou des armures, on n'auroit qu'à appliquer à ce corps cette manière de transport de fluide, auquel seulement nous avons supposé à l'électricité une tendance primitive dans le corps chargé même; savoir, dans cette hypothèse, l'électricité de l'armure électrisée positivement, au lieu de traverser même la première couche seulement de l'armure, se contentera d'établir un système quiescent à sa surface, en faisant traverser cette couche au fluide naturel de la surface de l'armure, auquel cas cette électricité, s'appuyant sur le défaut formé par-là sur cette surface, doit dès-lors *appartenir* à la surface du corps chargé, à laquelle elle étoit auparavant *appliquée*. Le fluide chassé de la surface de l'armure passera aux hémisphères opposés des molécules qui la composent, pour y constituer un autre excès ou électricité positive, qui trouvera sa place, ou appui, dans le défaut que laissera un passage semblable dans les molécules de la couche contiguë, et ainsi de suite jusqu'à la surface intérieure de l'autre armure; l'excès que prendra celle-ci par cet ordre de choses, servira d'appui au défaut qui étoit avant la décharge sur cette même surface, et qui, pour profiter de cet appui, passera au moment de la décharge sur la surface du corps chargé à laquelle l'armure est

appliquée, de même que nous l'avons vu de l'électricité positive de l'autre armure. En effet il est indifférent, selon nos principes, à l'excès de fluide des hémisphères superficiels d'un corps quelconque, de se dissiper réellement, ou de s'appuyer simplement sur un défaut correspondant d'autres molécules en contact; on doit donc supposer que l'électricité doit se contenter de ce moyen plus immédiat lorsqu'il peut avoir lieu, puisque d'ailleurs l'état de charge du corps isolateur peut cesser, comme nous l'avons expliqué, par la nouvelle disposition des électricités des armures qui en résulte.

Si la supposition que nous avons faite n'avoit pas lieu, c'est-à-dire, si le corps conducteur qui sert de communication présenteoit dans sa longueur des sections beaucoup moins grandes que ne le sont les faces des armures, ainsi que cela a lieu ordinairement (puisqu'on sait qu'un fil conducteur d'un très-petit diamètre suffit pour opérer la décharge); alors, comme on ne peut pas supposer qu'un petit nombre de molécules puissent prendre sur leurs hémisphères une quantité excédente illimitée de fluide, il faut admettre que la communication ne se fera plus de la manière que nous l'avons expliqué, que dans les endroits où la section du corps conducteur sera encore assez grande pour cela, et qu'il se fera aussi un passage de fluide à travers plusieurs couches de suite, dans tous les endroits où cela deviendra nécessaire. Mais on voit bien que cela ne peut regarder les armures mêmes, et que par conséquent la décharge doit se faire, quant à elles, de la manière que j'ai indiquée ci-dessus; et ainsi, ce que l'expérience nous apprend à cet égard, reste expliqué d'après nos principes, comme je l'avois annoncé.

Au reste on remarquera que la première manière même de concevoir le transport du fluide à travers le corps conducteur, suppose déjà que le passage d'une certaine portion de fluide puisse se faire

librement d'un hémisphère à l'autre de chaque molécule de ce genre de corps, au lieu que nous avons dû supposer que ce passage ne pouvoit avoir lieu dans le corps isolateur susceptible de charge. En effet ce passage ne peut se faire sans que l'on conçoive un écartement instantané des molécules dont on peut raisonnablement supposer que toutes les substances ne sont pas susceptibles. Ce sera donc là la différence primitive qui existe entre les corps conducteurs et les corps isolateurs, relativement à l'électricité; car dès qu'on a supposé une fois que le fluide peut se faire un passage de l'un des hémisphères à l'autre des molécules d'un corps, c'est-à-dire à travers chaque couche de molécules, rien n'empêche qu'il en traverse aussi plusieurs couches de suite, lorsque quelque cause l'y sollicitera comme je l'ai déjà dit.

VIII. Les idées que j'ai proposées me paroissent donc pouvoir rendre raison de toutes les circonstances de la charge et de la décharge électrique, que j'ai exposées dans le Mémoire précédent; il est vrai qu'elles nous obligent d'admettre quelques faits chimiques nouveaux, mais ces faits sont probables en eux-mêmes, et il falloit bien d'ailleurs que des phénomènes qui sont réellement chimiques (car je crois, d'après ce que j'ai dit au commencement de ce Mémoire, qu'on ne peut refuser cette qualité aux phénomènes électriques), et qui sont cependant si éloignés des autres phénomènes chimiques connus, dépendissent de quelque principe qui n'eût pas encore été remarqué en chimie (2).

ANNOTAZIONI

(1) [Pag. 347] In queste due Memorie, che sono l'una la continuazione dell'altra, l'Avogadro emette chiaramente l'idea della *polarizzazione dei dielettrici*, nega l'esistenza di una forza che agisca a distanza e afferma che i fenomeni elettrici sono in fondo dei fenomeni chimici.

Idee simili a quelle di Avogadro furono emesse poi dal Belli (*Corso elementare di Fisica sperimentale*, 1838, vol. III, pag. 294 e 331), ma tacque affatto il nome del nostro chimico-fisico.

Il Faraday (1837-1838) pubblicò una serie importante di ricerche sui dielettrici (1), ma in questo come in altri casi relativamente ai fisici italiani fu poco giusto; il suo gran nome fece obliare anche ad altri il nome più modesto dell'Avogadro, che ora però brilla come una stella di prima grandezza.

In seguito a questo lavoro del Faraday, l'Avogadro pubblicò la sua Memoria: *Saggio di teoria matematica della distribuzione dell'elettricità sulla superficie dei corpi conduttori nell'ipotesi dell'azione induttiva esercitata dalla medesima sui corpi circostanti, per mezzo delle particelle dell'aria frapposta.* (Veggasi la *Bibliografia*, N. 48). Poco dopo Ottaviano F. Mossotti nella sua importante Memoria: *Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità*, ecc., in *Mem. Soc. Ital.*, 1846, t. XXIV, pag. 49-74, ricorda onorevolmente il nome dell'Avogadro, e incomincia quella Memoria colle parole:

« Tra i vari risultati che il Sig. Faraday (2) ha ottenuto, per mezzo delle ingegnose ricerche colle quali va discoprendo le relazioni mutue fra le azioni degli « imponderabili, per verificare l'identità della loro essenza, uno assai notevole è « il ritrovamento del modo con cui s'inducono i corpi dielettrici. Questi corpi, « chiamati isolanti, o non conduttori, erano considerati anteriormente dai fisici « come indifferenti alle induzioni elettriche, ed il loro intervento si faceva consistere soltanto nell'opporre una resistenza passiva alla dispersione dell'elettricità. « Il Sig. Faraday ha riconosciuto che i corpi dielettrici sotto l'influenza di un « corpo elettrizzato ricevono un'induzione molecolare, od in altri termini che le « loro molecole acquistano una polarità elettrica, ecc., ecc. ».

A questo punto il Mossotti fa notare che idee analoghe furono ammesse da Avogadro e scrive:

« Il Sig. Cav. Avogadro ha a questo proposito ricordato che egli, guidato da « altre considerazioni, aveva emesso idee analoghe sino da 40 anni fa nei t. LXIII

(1) *Experimental Researches*, serie XI (30 nov. 1837) e XII (febb. 1838).

(2) *Philosophical Transactions*, 1838; *Experimental Researches on Electricity*, serie XI e XII.

« e LXV del *Journal de Physique de La Métherie*. Vedasi un *Saggio* recente nel « volume XXIII, parte fisica, delle *Memorie della Società Italiana delle Scienze* ».

Questo *Saggio* è appunto la Memoria di Avogadro del 1842: *Saggio di teoria matematica*, ecc.

Il Mossotti, giudice imparziale ed onesto, termina questa sua Memoria del 1846 colle parole seguenti (pag. 74):

« Quest'equazione ci mostra che la somma delle elettricità libere, positive o « negative esistenti sulle superficie conduttrici dei corpi del sistema, è nulla; e « quindi che l'equilibrio si costituisce sempre in modo che se i corpi interni « isolati contengono una certa quantità di elettricità libera, positiva o negativa, « un'eguale quantità di elettricità è scacciata nel suolo dalle pareti del recinto « o richiamata dal suolo sulle medesime. Questo principio è stato avvertito la « prima volta dal prof. cav. Amedeo Avogadro ».

Questa Memoria del Mossotti è riassunta negli *Arch. des Sciences naturelles de Genève*, 1847, t. VI, pag. 357, ma vi si tace il nome dell'Avogadro.

Matteucci, dopo Mossotti, si è pure occupato della polarizzazione dei dielettrici, ma mentre nelle sue Memorie (1) e nelle sue *Lezioni di Fisica* (3ª edizione, 1849, pag. 160), espone le idee di Faraday, di Harris, ecc., non ricorda la più antica ipotesi emessa dal nostro Avogadro. Eppure l'idea fondamentale della polarizzazione del corpo isolante è sempre quella di Avogadro.

Il prof. G. D. Botto nel 1857 scriveva a proposito di queste ricerche:

« Nelle due Memorie del 1806-1807 si trova preconizzato un principio, il quale « sei lustri dopo divenir doveva il fondamento di una novella dottrina intorno « ai fenomeni, così detti, di elettrica induzione.

« Conciossiachè l'Avogadro andava ivi dichiarando, come ad ispiegare il recon- « dito magistero di quegli effetti, dovesse ammettersi l'intervento del coibente « intermedio ai due corpi, fra i quali l'induzione si compie, mediante una peculiare « modificazione o polarizzamento intimo della sua propria sostanza, anzichè l'in- « flusso di una azione, che alla sola distanza si riferisse » (Botto, *Cenni biografici sulla vita e sulle opere di A. Avogadro* in *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino* (present. 1857), (II) vol. XVII (1858) pag. 479, e in opuscolo separato, pag. 9.

L'Avogadro dopo il grande lavoro del Faraday sull'induzione pubblicò una memoria (*Saggio di teoria matematica della distribuzione dell'elettricità*, ecc., in *Mem. Soc. Ital.*, 1842, t. XXIII), in cui ricorda modestamente le sue antiche osservazioni: « mentre pigliava occasione da quelle di aggiungere nuovo lustro alla « novella dottrina applicandola ai fenomeni della diffusione dell'elettricità sui con- « duttori togliendo ad esempio il caso notissimo ed interessantissimo già studiato « dal Coulomb di due sfere contigue » (Botto).

(1) *Sur la propagation de l'électricité dans les corps solides isolants* (*A. Ch.*, 1849 [3], t. XXVII, pag. 133-171, ecc.).

Il prof. Riccardo Felici in una Memoria: *Sulle azioni elettriche dei corpi non conduttori soggetti all'influenza di un corpo elettrizzato* (1) scrive:

« Seguendo delle idee simili a quelle che già molti anni prima l'Avogadro « avea espote nei tomi LXIII e LXV del *Journal de Physique de La Métherie*, il « Faraday spiegò quella sua esperienza ammettendo che un coibente soggetto ad « un'azione elettrica esteriore si polarizzi molecolarmente; vale a dire ammettendo « che in ogni molecola si separino le due elettricità, come si separano in un con- « duttore qualunque isolato, e in presenza di un corpo elettrizzato. E quel celebre « fisico ammette altresì che in un coibente le molecole siano isolate le une dalle « altre, e che lo siano perfettamente se il corpo è un coibente perfetto. Così non « potendo l'elettricità passare da molecola a molecola, nei coibenti perfetti tutto « si ridurrebbe ad una *polarizzazione molecolare*, come ci figuriamo che avvenga « nel caso del magnetismo, e durevole quanto l'azione inducente esteriore ».

Come si vede, l'idea, la spiegazione e in alcuni punti le parole sono proprio quelle usate da Avogadro. Anche questo a me pare che non sia picciol merito!

Anche Fr. Rossetti, nella sua Memoria: *Sul potere specifico induttivo dei coibenti* (2) attribuisce la prima idea della polarizzazione dei coibenti ad Avogadro.

Il Jamin nel suo *Cours de Physique*, 1890, vol. IV, pag. 197, scrive:

« L'hypothèse de la polarisation des diélectriques paraît avoir été émise pour la première fois par Avogadro (*Journal de Physique de La Métherie*, t. LXIII e LXV); elle a été reprise plus tard et développée par Belli et par Faraday ».

Il prof. R. Pitoni è uno dei pochissimi trattatisti moderni che ricordino a questo proposito le idee emesse dall'Avogadro. Egli a pag. 245 del suo *Corso di Fisica*, vol. III, scrive:

« 305. Partendo da ciò Avogadro e Belli ritengono che l'induzione sia un « fenomeno propagantesi dall'induttore all'indotto, mediante una *polarizzazione* « del coibente interposto; le di cui molecole si comporterebbero come corpicciuoli « conduttori, assumendo i due stati elettrici per influenza ».

« Il concetto fu poi sviluppato dal Faraday e dal Matteucci ».

È veramente strano che poi molti fisici abbiano dimenticato queste antiche ricerche di Avogadro.

I trattatisti moderni chiamano la teoria della polarizzazione dei dielettrici *teoria di Clausius-Mossotti*; io riterrei più giusto fosse chiamata *teoria di Avogadro-Mossotti-Clausius*.

(2) [Pag. 374] Si noti l'importanza di questa conclusione, nel 1806; dice chiaramente che i fenomeni elettrici sono fenomeni chimici.

(1) *Mem. Soc. Ital.* [3], t. II, 1871-76, pag. 250, e *Nuovo Cim.*, 1871 (serie 2^a), t. V, pag. 6).

(2) *Atti Istit. Veneto*, 1872-73 (serie 4^a), pag. 1891.

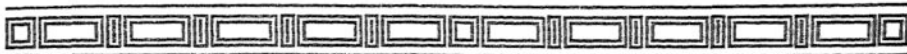
IDÉES

SUR

L'ACIDITÉ ET L'ALCALINITÉ ⁽¹⁾

Par M. A. AVOGADRO
Répétiteur de Physique au Pensionnat de l'Académie de Turin

(1) *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, par J.-C. Delamétherie, Paris, juillet 1809, t. LXIX, pag. 142-148.



Lorsqu'on eut remarqué qu'un grand nombre de substances auxquelles leurs propriétés ont fait donner le nom d'*acides*, sont des composés où l'oxygène entre en grande quantité, et que la plupart des corps combustibles deviennent des acides en se combinant avec l'oxygène, il a été naturel de considérer cette substance comme le principe de l'acidité. Cependant l'hydrogène sulfuré, qui est un véritable acide, comme l'ont fait voir Kirwan et Berthollet, ne contient point d'oxygène; l'acide prussique n'en contient pas non plus; et les propriétés de l'acide muriatique simple et de l'acide muriatique oxygéné paroissent prouver que le premier ne doit pas son acidité à l'oxygène, comme Berthollet et Chenevis l'ont fait remarquer (1). D'un autre côté, quelques composés où l'oxygène entre en grande quantité, l'eau, par exemple, ne sont pas acides, et même les découvertes de Davy nous présenteroient des corps oxygénés dans les corps dont les propriétés sont le plus opposées à celles des acides, dans les alcalis.

Ces réflexions ne sont pas nouvelles, mais on n'a pas encore donné une théorie de l'acidité et de l'alcalinité, qui puisse concilier entre eux les faits qui y ont donné lieu. Il me semble qu'on peut y parvenir par les idées que je vais exposer.

L'idée de l'*acidité*, telle qu'on l'a entendue jusqu'ici, me paroît renfermer deux propriétés, distinctes, savoir: 1° cette puissance particulière par laquelle un acide tend fortement à se combiner avec les alcalis, en perdant par là ses propriétés acides, et détruisant en même

temps celles qui appartiennent aux alcalis, ou, pour me servir du langage de la *Statique chimique*, une *puissance antagoniste* très-marquée par rapport aux alcalis, qui en suppose une réciproque des alcalis par rapport aux acides ; 2° une grande facilité à s'unir aux autres corps en général, facilité qui paroît tenir à un certain état d'agrégation, qui n'offre ni une trop grande cohésion, ni une trop grande élasticité, selon les principes de Berthollet, ensorte que des substances solides et insolubles dans l'eau, ou bien des substances gazeuses difficilement condensables, pourroient en être empêchées de manifester les propriétés des corps qu'on appelle *acides*, quoique possédant éminemment la puissance antagoniste acide. — Ce n'est que par rapport à la première de ces propriétés, qu'on doit examiner l'influence de l'oxygène ; l'autre peut appartenir à tout corps quelconque acide, alcalin ou neutre, et n'est qu'une condition sans laquelle l'acidité ne peut se manifester. Pour éviter toute ambiguïté, nous appellerons *antagonisme acide* l'acidité considérée ainsi d'une manière indépendante de l'agrégation qui lui permet, ou non, de s'exercer librement, et nous nommerons de même *antagonisme alcalin*, l'alcalinité considérée d'une manière analogue.

Cela posé, tous les phénomènes s'expliquent aisément, si l'on considère l'antagonisme acide et l'antagonisme alcalin, comme des propriétés simplement relatives, et qui ne deviennent quelque chose d'absolu, qu'autant qu'on les rapporte à un degré moyen, fixé arbitrairement dans l'échelle de l'acidité et de l'alcalinité ; ensorte qu'une même substance A, qui a l'antagonisme acide par rapport à la substance B, puisse avoir l'antagonisme alcalin par rapport à une troisième substance C, et que ce que nous appelons absolument *acides* et *alcalis* ne soient que des substances qui ont l'antagonisme acide ou alcalin par rapport à de certains corps dont la place est à peu près marquée dans l'échelle par de certaines propriétés, par exemple,

celle de ne point altérer les couleurs bleues végétales, quoique possédant une agrégation convenable pour agir sur elles: et si de plus on suppose que le degré d'acidité ou alcalinité, considéré ainsi d'une manière indépendante de l'agrégation, dépend toujours, dans un composé, des degrés d'acidité ou d'alcalinité de ses composants.

En effet, dans cette hypothèse on pourra regarder l'oxygène comme un des corps les plus élevés dans l'échelle de l'acidité, et communiquant ou laissant par là l'acidité à la plupart des substances avec lesquelles il se combine, mais non pas comme exclusivement doué de l'acidité, ou de la propriété de la donner à ses combinaisons, puisqu'il doit y avoir bien d'autres substances placées au-dessus du point indiqué dans l'échelle dont nous venons de parler, quoique moins haut que l'oxygène; ni comme communiquant nécessairement l'acidité, lorsqu'il entre en grande dose dans une combinaison, puisque la substance avec laquelle il se combine peut être assez alcaline pour neutraliser la propriété contraire de l'oxygène, ou même pour retenir une partie de son alcalinité. Et si l'oxygène et plusieurs autres substances naturellement acides ou alcalines ne manifestent pas séparément, et hors de toute combinaison, ces propriétés, on doit l'attribuer à leur trop grande élasticité, ou à leur cohésion trop forte. Ainsi on pourra supposer avec Berthollet, que le soufre, par exemple, est une substance naturellement acide, et qui manifesterait cette propriété sans sa trop grande cohésion; l'hydrogène, qui en s'y combinant diminue cette cohésion, pourroit d'ailleurs ou augmenter, ou diminuer son acidité réelle, selon qu'il seroit lui-même doué de l'antagonisme acide, ou de l'antagonisme alcalin par rapport au soufre; nous verrons bientôt que la dernière de ces deux suppositions paroît être la vraie, mais le fait montre que l'acidité naturelle du soufre est assez forte pour qu'elle reste encore dominante dans le composé.

D'après cette manière de voir, entre deux substances qui se combinent, l'une joue toujours le rôle d'acide, et l'autre celui d'alcali, et c'est cet antagonisme qui constitue la tendance à la combinaison, ou l'*affinité* proprement dite, distinguée de la *cohésion* qui a lieu même entre les parties d'une substance homogène. Ainsi, si l'on conçoit un tableau qui représente l'échelle de l'acidité et de l'alcalinité dont nous avons parlé, savoir à la tête duquel on mette, par exemple (car on pourroit aussi suivre l'ordre inverse), la substance qui a l'antagonisme acide par rapport à toutes les autres; dans la seconde place, celle qui possède l'antagonisme alcalin par rapport à la première, et l'antagonisme acide par rapport aux suivantes, et ainsi de suite jusqu'à la dernière du tableau, laquelle aura l'antagonisme alcalin, par rapport à toutes les autres substances connues; un tel tableau sera l'expression la plus simple de toutes les affinités: l'antagonisme réciproque, ou l'affinité chimique sera d'autant plus considérable entre deux substances quelconques marquées dans ce tableau, qu'elles s'y trouveront plus éloignées l'une de l'autre. L'endroit de ce tableau où se trouveroient placées les substances qui ne rougissent ni ne verdissent les couleurs bleues végétales, quoique douées d'une agrégation convenable pour agir sur elles, telles que l'eau et les sels neutres solubles, diviseroit le tableau en deux parties, dont la supérieure renfermeroit les substances qu'on appelle *acides*, lorsqu'elles jouissent d'une agrégation qui leur permet de manifester leur action, et l'inférieure, celles qu'on appelle *alcalis* dans le même cas. Mais le tableau, pour être complet, devrait renfermer même les substances qui n'offrent pas la condition indiquée relativement à l'agrégation. — L'oxygène devrait être placé très-haut dans ce tableau, d'après ce que nous avons déjà dit, et même, selon toute apparence, à la tête. Dans cette supposition les autres corps seroient placés d'autant plus bas dans le tableau qu'ils

auroient plus d'affinité pour l'oxygène; l'hydrogène, par exemple, étant, à ce qui paroît, un de ceux qui en ont le plus, seroit un des derniers dans la série, d'où il suit que l'hydrogène, d'après notre manière de voir, doit tendre à donner la qualité alcaline aux composés dans lesquels il entre, comme l'oxygène tend à donner l'acidité; aussi est-ce à l'hydrogène que l'ammoniaque doit son alcalinité, selon toute apparence, comme Berthollet l'a pensé; et l'on ne doit plus être étonné, d'après cela, que l'eau, substance neutre, résulte d'une certaine proportion de ces deux substances placées vers les deux extrémités du tableau, comme les sels neutres résultent d'une proportion convenable d'acide et d'alcali.

Les expériences et les réflexions que Davy a consignées dans son beau Mémoire *sur quelques effets chimiques de l'Electricité*, qui a remporté le prix annuel du galvanisme pour 1807, viennent à l'appui de notre manière de considérer l'acidité et l'alcalinité; en effet, quoiqu'il en soit de l'hypothèse sur l'identité de l'affinité avec l'action électrique, que l'auteur en déduit, elles nous montrent qu'il y a une étroite liaison entre l'antagonisme réciproque acide et alcalin, et la puissance motrice de l'électricité dans le contact de deux corps à la manière de Volta, l'acide prenant en ces cas l'électricité négative ou résineuse, et l'alcali, la positive ou vitreuse, et l'électricité, artificiellement communiquée à ces corps, favorisant ou empêchant leur combinaison, selon qu'elle concourt avec les électricités produites par le contact, ou qu'elle les contrarie; et comme cette même faculté motrice de l'électricité a lieu entre tous les corps susceptibles de combinaison, que l'oxygène se comporte à la manière des acides, et l'hydrogène, à la manière des alcalis, et qu'en général les propriétés des composés à cet égard dépendent de celles de leurs composans, on ne peut guère douter qu'un antagonisme de même genre n'ait lieu entre tous ces corps, et de la manière que nous l'avons expliqué ci-dessus. Cette

liaison nous fournit en même temps un moyen simple de constater la place que les différentes substances doivent tenir dans le tableau dont nous avons parlé, et qu'il seroit bien difficile de former et de compléter par la considération seule des propriétés chimiques. Il est clair en effet que, d'après la correspondance indiquée, l'*hétérogénéité électrique*, par laquelle deux corps s'électrisent plus ou moins fortement dans le contact, devient la mesure de l'antagonisme ou affinité chimique entre ces corps, et qu'en conséquence notre tableau revient à celui que Volta, Pfaff, etc., ont déjà donné pour représenter l'ordre suivant lequel les différentes substances prennent l'électricité positive ou négative dans leur contact mutuel, et auquel les expériences de Davy permettent déjà de donner plus d'étendue.

Voici quelques remarques sur la place que tiennent ou doivent tenir dans ce tableau quelques-unes des substances les plus connues. Les expériences de Davy sur les énergies électriques, confirment ce que les connoissances chimiques nous avoient déjà dit, que l'oxygène est une des substances placées le plus haut dans ce tableau, en le supposant toujours tracé selon l'ordre qui met à sa tête les substances qui ont l'antagonisme acide par rapport aux suivantes; son nom indique très-bien cette propriété, et il me semble qu'on en pourroit même tirer celui de la propriété en général par laquelle les différentes substances sont placées plus ou moins haut dans ce tableau; car cette propriété est trop importante pour ne pas mériter un nom particulier; on pourroit donc dire que les différentes substances sont plus ou moins *oxigéniques*, selon qu'elles se rapprochent plus ou moins de l'oxygène, c'est-à-dire qu'elles sont placées plus ou moins haut dans le tableau, et l'*oxigénicité* seroit ainsi la propriété par laquelle un corps a l'antagonisme acide par rapport à un nombre plus ou moins grand d'autres corps, et tend par conséquent à le communiquer aux com-

posés où il entre, et l'oxygène lui-même seroit la substance oxygénique par excellence. On remarquera que, d'après ce que nous avons dit plus haut, l'oxygénicité des différens corps sera d'autant plus petite, que leur *oxidabilité* sera plus grande.

Le charbon est, entre les combustibles dont le pouvoir électromoteur ait été examiné, celui qui a le plus d'énergie négative; le carbone paroît donc être un des corps les plus oxygéniques, après l'oxygène même, quoique l'intervalle puisse être assez grand entre ces deux substances. D'après cela, l'affinité du carbone pour l'oxygène doit être moins considérable que celle des autres radicaux: aussi Berthollet a-t-il déjà combattu cette opinion qui mettoit le carbone, à cet égard, au-dessus de l'hydrogène même; cette supériorité apparente tient à des circonstances d'agrégation, étrangères à l'affinité. — Le carbone est suivi par les métaux, d'après les expériences de contact; l'ordre que ceux-ci gardent entre eux à cet égard, est connu, et les physiciens ont déjà fait, sur cet ordre, une remarque qui ne présente qu'un cas particulier de ce qu'on a dit ci-dessus de l'ordre inverse de l'oxygénicité et de l'oxidabilité. — Après les métaux vient le soufre (a); cependant nous avons vu que le soufre seroit encore un véritable acide sans sa trop grande cohésion; il suit de là que les métaux, et à plus forte raison les oxides métalliques, seroient tous naturellement acides, si leur cohésion leur permettoit d'agir comme tels, puisque ces corps sont tous plus oxygéniques que le soufre; et l'on ne doit plus s'étonner d'après cela, que les dissolutions métalliques dans les acides ne puissent jamais être rendues vraiment

(a) Il s'agit ici du soufre ordinaire, tel qu'on l'a employé dans les expériences de contact; mais tout annonce que ce soufre contient de l'hydrogène; ainsi le vrai radical sulfurique, supposé délivré de cet hydrogène, doit être beaucoup plus oxygénique, et se rapprocher du carbone à cet égard, comme peut-être à beaucoup d'autres.

neutres, car l'oxide, divisé par l'acide, y exerce son acidité lui-même; il paroît qu'il en est de même de l'alumine et des autres terres non-alcalines. On voit aussi que l'hydrogène sulfuré doit faire fonction d'alcali par rapport aux oxides métalliques. quoiqu'il joue le rôle d'acide par rapport aux alcalis, et qu'il ait les autres propriétés des acides. — L'azote doit être notablement moins oxigénique que le soufre, d'après la qualité alcaline de l'ammoniaque, où il n'entre d'ailleurs qu'un 5^e environ d'hydrogène. — On voit par ce qui précède, que les acides dont la composition est connue, doivent leur acidité en général, non-seulement à l'oxigène, mais aussi à leur radical. Quant à l'acide prussique (si on peut lui donner le nom d'acide), sa manière de se comporter avec les alcalis, lorsqu'il a été préalablement combiné avec un peu d'oxide métallique, peut être principalement attribuée au carbone (2), principe très oxigénique, comme on a vu. — Les chimistes ne sont pas encore d'accord sur la composition des alcalis fixes; j'observerai seulement, que l'opinion de Davy n'a rien d'absurde dans notre manière de voir: car un oxide peut être alcalin, si son radical est très-peu oxigénique; ce qui doit avoir lieu pour ceux de la potasse et de la soude, d'après leur grande affinité avec l'oxigène. — Je finirai en remarquant que, d'après les idées exposées, le mot d'*acide*, n'exprimant qu'une propriété accidentelle, ne paroît plus devoir être employé comme nom générique dans la nomenclature, car le degré d'oxigénicité, d'où l'acidité dépend, est commun à bien d'autres substances auxquelles leur agrégation ne permet pas de l'exercer; on peut dire simplement oxide *majeur*, *mineur*, etc., de soufre, de phosphore, etc.; et par la même raison, les combinaisons des oxides métalliques avec les alcalis, pourront porter la terminaison en *ate*, comme les autres sels, ainsi que Berthollet l'a déjà pratiqué.

ANNOTAZIONI

(1) [Pag. 415] Avogadro era tanto al corrente della scienza del suo tempo che già in questa Memoria ammette, come Berthollet, l'esistenza di acidi senza ossigeno.

I chimici di quel tempo erano così religiosamente attaccati alle idee di Lavoisier che l'ammettere l'esistenza di un acido senza ossigeno pareva impossibile; Gay-Lussac e Thenard, che pure avevano scoperto dei fatti che dimostravano essere l'acido muriatico ossigenato un corpo semplice, non si decisero se non alcuni anni dopo, in seguito alle ricerche di Davy, a riconoscere nel cloro un corpo semplice. E Berzelius stesso, il grande Berzelius, ancora nel 1821 pensava che il cloro fosse veramente un corpo composto.

Cosa diceva Gay-Lussac nel suo celebre *Mémoire sur l'iode* nel 1814?

A pag. 146 nella nota *B Sur l'acidité et sur l'alcalinité* scriveva (1):

« D'après ces faits et une foule d'autres connus depuis longtemps; d'après sur-
 « tout la connaissance des élémens de l'acide hydrosulfurique et de l'ammoniaque,
 « et les observations de M. Berthollet sur l'acide prussique, on n'a pu se refuser
 « d'admettre qu'un corps peut être acide ou alcalin sans renfermer d'oxigène, et que
 « par conséquent l'acidité et l'alcalinité peuvent être communiquées par d'autres
 « corps que l'oxigène. Ces observations, en généralisant l'idée qu'on s'était formée
 « des acides et des alcalis, ont rendu très-imparfaite la définition qu'on en donne;
 « parce que l'acidité et l'alcalinité sont deux propriétés corrélatives, et que l'une
 « ne peut être définie sans le secours de l'autre. La difficulté de tracer la limite
 « entre les acides et les alcalis augmente encore, si l'on observe qu'un même corps
 « fait tantôt les fonctions d'un acide, et tantôt les fonctions d'un alcali, et on ne
 « peut la diminuer, même ayant
 « Ainsi on est toujours réduit à définir l'acidité par la propriété
 « qu'elle a de saturer l'alcalinité, parce que l'acidité et l'alcalinité sont deux pro-
 « priétés corrélatives et inséparables ».

Pressochè ciò che aveva detto Avogadro nel 1809.

(2) [Pag. 422] Come si scorge, Avogadro attribuisce in certi casi la funzione di imprimere ai corpi l'acidità, al carbonio. Così nel caso dell'acido cianidrico egli attribuisce chiaramente l'acidità al carbonio. Proprio come oggi che scriviamo $HC \equiv N$; mentre nel 1809 non si conosceva ancora l'acido cianidrico perfettamente anidro.

Nel suo classico *Mémoire sur l'iode* (2), Gay-Lussac scriveva:

« Je considère de même le carbone dans les corps gras, et particulièrement
 « dans la margarine de M. Chevreul, comme faisant les fonctions de l'oxigène
 « dans les acides, et je le considère dans l'alcool, comme faisant les fonctions de
 « l'oxigène dans les oxides ». — Concetto questo conforme a quello di Avogadro.

(1) *A. Ch.* [1], 1814, t. XCI, pag. 146.


(2) *A.* [1], 1814, t. XCI, pag. 159.

RÉFLEXIONS

SUR LA

THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE DE M. BERZELIUS ⁽¹⁾

(1) *Annales de Chimie*, 30 septembre 1813, Paris, t. LXXXVIII, pag. 286-292.



M. Davy a fait voir le premier l'analogie très-étroite qui règne entre l'affinité chimique et l'hétérogénéité électrique des différentes substances, par laquelle elles prennent l'électricité positive ou négative dans leur contact l'une avec l'autre. J'ai tâché ensuite dans un mémoire inséré dans le Journal de Physique, tome 69, de déterminer plus exactement d'après cette analogie, la nature du rapport d'affinité par laquelle une substance joue par rapport à l'autre le rôle d'acide ou d'alcali dans sa combinaison avec elle. J'ai cru pouvoir établir que les corps forment à cet égard, comme relativement à l'hétérogénéité électrique, une seule série, dans laquelle les corps, qui sont placés vers l'une des extrémités, jouent le rôle d'acide par rapport aux corps plus rapprochés de l'autre extrémité de la série, et d'une manière d'autant plus marquée que ces corps occupent des places plus éloignées; et j'ai donné le nom d'*oxigénicité* à cette propriété par laquelle un corps quelconque tient un rang plus ou moins élevé dans cette série, en la commençant par les corps qui jouent le rôle d'acide par rapport aux suivans (a). M. Berzelius a donné, dans le Journal de Chimie de Schweigger, tome 6, une théorie de l'influence de l'électricité sur les affinités, dont il vient de paraître une traduction par M. Vogel, dans les Annales de Chimie, mai 1813. La partie de cette théorie, qui regarde le rapport d'acidité et d'alcalinité dont je viens de parler, a

(a) Si l'on voulait avoir un nom qui exprimât la propriété inverse de l'oxigénicité, c'est-à-dire, celle d'un corps placé plus bas qu'un autre dans la série dont j'ai parlé, on pourrait adopter celui de *basicité*, tiré de celui de *substances basiques*, dont M. Berzelius s'est servi dans plusieurs de ses Mémoires. On pourrait ainsi dire indifféremment de deux substances, que l'une est plus *oxigénique* que l'autre, ou que celle-ci est plus *basique* que la première.

dans le fond beaucoup d'analogie avec la mienne; et l'on y trouvera, à plusieurs égards, une confirmation de mes idées. Il y a néanmoins quelques points sur lesquels je ne puis être d'accord avec M. Berzelius, et que je crois devoir relever ici, pour prévenir les applications, fautives à mon avis, qu'on pourrait faire d'un système que je regarde comme m'appartenant dans son origine. Je ne toucherai point à quelques autres questions dont s'occupe M. Berzelius, et qui sont étrangères à ma théorie, quelque intéressantes que ces questions puissent être d'ailleurs en elles-mêmes.

1°. M. Berzelius dit que les corps tendent par leur affinité à se réunir en une proportion telle qu'ils soient saturés, c'est-à-dire, qu'ils ne manifestent plus aucune tendance à la combinaison; et il appelle *indifférente* une combinaison qui est dans ce cas. Selon moi, il n'y a point de combinaison vraiment indifférente, et qui ne tende plus ou moins fortement à se combiner encore, ou avec une plus grande dose de l'un de ses principes constituans, ou avec une autre substance, à moins que celle-ci ne fût absolument au même rang qu'elle dans l'échelle de l'oxigénicité. En effet, nous voyons qu'un sel neutre peut s'unir avec un excès d'acide, ou avec un excès d'alcali, etc.; il n'y a de différence que dans le plus ou moins d'affinité, et cela dépend du plus ou moins de distance dans l'échelle de l'oxigénicité.

2°. M. Berzelius regarde l'oxigène comme *absolument électro-positif*, c'est-à-dire (d'après le sens dans lequel il prend les dénominations d'*électro-positif* et *électro-négatif*) (a), comme *absolument oxigénique*.

(a) On doit se rappeler, en effet, que M. Berzelius prend ces dénominations d'une manière inverse de celle dont les prennent la plupart des physiciens. Il appelle électro-positifs les corps qui dans le contact prennent l'électricité négative, et électro-négatifs ceux qui prennent l'électricité positive, parce que les premiers, lorsqu'ils sont en combinaison, et qu'on les sépare par l'action de la pile voltaïque, se portent au pôle positif, et les seconds au pôle négatif. Cela est indifférent pour

Pour moi je pense qu'il n'y a rien là d'*absolu*, et que l'oxygène ne diffère à cet égard des autres substances, que parce qu'il se trouve à la tête de l'échelle d'oxigénicité formée par les substances connues; rien n'empêcherait qu'on ne trouvât un jour une substance plus oxigénique que lui, et alors il serait confondu avec les autres.

3°. Il règle le rang de l'électro-positivité ou électro-négativité de deux substances par la considération des pôles où elles se rendent, prises à l'état d'oxigénation, lorsqu'on sépare leurs oxides ou acides par l'action de la pile. J'observe que cela ne peut régler que le rang des oxides ou acides entr'eux, et non celui des radicaux même; à moins que la quantité d'oxygène en poids ne fût la même dans les deux oxides ou acides relativement aux deux radicaux, ou qu'elle ne fût plus grande pour celui qui se rend au pôle négatif; car la propriété des substances oxigénées à cet égard dépend nécessairement en partie du radical, en partie de l'oxygène. Aussi y a-t-il, comme M. Berzelius l'admet, des radicaux qui présentent à cet égard un renversement par le changement de degré d'oxigénation.

4°. Il distingue sous ce rapport les corps connus en cinq classes; mais comme ces classes sont déduites des propriétés des oxides ou acides de ces corps, je crois qu'elles ne répondent pas à des degrés vraiment différens et déterminés dans l'oxigénicité des radicaux. On pourrait diviser, si l'on voulait, en cinq ou en un autre nombre de classes la véritable série que présentent les substances relativement à cette propriété; mais il est plus naturel de laisser subsister la série

la théorie: je remarquerai seulement, que la manière reçue d'appliquer ces dénominations me paraît plus conforme à la nature des choses. La comparaison des dénominations des deux pôles magnétiques, telles qu'elles sont employées aujourd'hui, est contraire à la nomenclature de M. Berzelius, puisqu'on appelle *pôle austral*, par exemple, celui qui est attiré par le pôle boréal du globe terrestre.

même dans sa continuité, puisque cette continuité a lieu ou peut avoir lieu entre les différens corps qui la forment.

5°. C'est peut-être par une suite de cette idée sur la manière de déterminer le rang des corps dans la série dont il s'agit, que M. Berzelius considère le soufre comme électro-positif par rapport aux métaux en général, c'est-à-dire, de la manière dont il entend ce mot, comme plus oxigénique qu'eux, tandis que, d'après toutes les expériences connues, le soufre prend l'électricité positive dans le contact, et par le frottement avec les métaux, ainsi que M. Davy l'a établi. Il est vrai que dans la décomposition des sulfates métalliques par la pile, l'acide sulfurique se rend au pôle positif, et l'oxide au pôle négatif; mais il faut remarquer que la quantité d'oxigène que prend le soufre pour devenir acide sulfurique, est beaucoup plus grande, à poids égal, que celle que prennent les métaux pour devenir oxides, et c'est à cet excès de dose de la substance éminemment oxigénique, qu'on doit attribuer en grande partie cette oxigénicité si considérable de l'acide sulfurique.

6°. M. Berzelius pense que le rapport d'acide et de base dépend de celui qui existe à cet égard entre les radicaux mêmes, et non de l'oxigène; cela serait vrai, si toutes les bases étaient des oxides, et des oxides qui continssent, tout aussi bien que les acides, des quantités égales en poids d'oxigène; mais d'abord il y a des bases, comme l'ammoniaque, qui ne contiennent pas d'oxigène, et qui par-là même jouent le rôle de base lorsque leurs composans sont d'ailleurs peu oxigéniques; et parmi les radicaux oxidés qui se combinent sous forme de sels, les uns le sont plus, les autres moins, ce qui doit concourir avec le degré d'oxigénicité des radicaux à fixer le rôle qu'ils doivent jouer dans la combinaison, sans quoi l'oxigène ne mériterait plus le nom que lui ont donné les réformateurs de la nomenclature chimique.

MÉMOIRE

SUR LA CONSTRUCTION D'UN VOLTIMÈTRE MULTIPLICATEUR,

ET

SUR SON APPLICATION À LA DÉTERMINATION

DE L'ORDRE DES MÉTAUX

RELATIVEMENT À LEUR ÉLECTRICITÉ PAR CONTACT. (1)

(1) *Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino*, 1823, t. XXVII,
pag. 43-82.



Dans le cahier du mois de novembre dernier de la *Bibliothèque universelle* on trouve une Notice sur un *condensateur galvano-magnétique*, ou instrument propre à indiquer l'existence des plus faibles courans Voltaïques, à l'aide de leur action magnétique. Cette notice est traduite de l'*Édimbourg phil. journal* de juillet 1821, et cet instrument qu'on dit être de l'invention de M. Poggendorff de Berlin y est décrit d'après une lettre de M. Oersted à M. Forchammer, chimiste Danois, de passage à Édimbourg. Cet instrument consiste essentiellement, selon la description, et la figure qu'on en donne, dans une hélice de fil métallique, à axe vertical, par laquelle on fait passer le courant, et dans une aiguille qui est suspendue horizontalement, et par là transversalement dans son intérieur, et qu'on dit expressement *non-magnétique*. L'effet du courant doit être de communiquer à l'aiguille une polarité magnétique, et de la porter ainsi à se diriger dans le méridien magnétique. Mais cette description est trop imparfaite, et trop peu détaillée, pour qu'on puisse bien saisir la construction, et l'usage de l'instrument dont il s'agit, et nous ne pûmes en tirer aucun parti, M. le Docteur Michelotti et moi, dans une suite de recherches que nous avons entrepris ensemble sur plusieurs points de la théorie des courans voltaïques. Cependant cela nous suggéra la pensée d'essayer nous mêmes jusqu'à quel point on pouvait augmenter la sensibilité du galvanomètre, ou voltimètre simple, qui résulte de la déviation d'une aiguille aimantée, au-dessus, ou au-dessous de

laquelle on fait passer un courant voltaïque, selon la découverte de M. Oersted, en employant le moyen dont M. Schweigger paraît avoir eu la première idée, savoir de faire passer plusieurs fois le courant dans la même direction par un fil conducteur faisant plusieurs tours très-rapprochés l'un de l'autre (Bibliothèque universelle mars 1821); et nous eûmes la satisfaction d'obtenir ainsi dès nos premiers essais, un instrument de ce genre assez sensible, et qui au moyen de quelques perfectionnemens qui se présentaient d'eux mêmes, soit pour en augmenter encore la sensibilité, soit pour en rendre l'usage plus comode, nous a paru pouvoir devenir très-utile dans les différentes espèces de recherches relatives à l'électricité voltaïque.

C'est là l'instrument que j'ai annoncé à l'Académie dans une note que j'ai lue dans la séance du 20 janvier 1822 dernier, et que nous avons depuis, M. Michelotti et moi, mis sous les yeux de l'Académie dans la séance du 17 mars, sous la forme à laquelle nous avons cru devoir nous fixer après plusieurs essais.

Je me propose maintenant dans ce Mémoire d'en donner une description un peu plus détaillée, et d'indiquer les résultats que nous avons obtenus par son moyen relativement à un des points plus importants dans ce genre de recherches, savoir relativement à l'ordre que gardent entre eux les différens métaux dans l'électricité positive ou négative qu'ils prennent par leur contact mutuel, ou du moins relativement au sens du courant voltaïque qu'ils excitent par l'addition d'un conducteur humide. M. le Docteur Michelotti s'est chargé de son côté d'exposer dans un mémoire à part qu'il a déjà lu à l'Académie, les expériences que nous avons faites, soit à l'aide de cet instrument, soit par tout autre moyen, pour éclaircir plusieurs autres points de la théorie de l'électricité voltaïque.

PREMIÈRE PARTIE.

Description du Voltimètre multiplicateur.

1. L'instrument dont j'ai parlé est essentiellement formé d'un fil de cuivre, ou de laiton, revêtu de soie, pour empêcher le contact métallique de ses différentes parties entre elles, et auquel on fait faire plusieurs tours l'un à côté de l'autre, en sorte qu'une portion de chacun de ses tours soit rectiligne et horizontale, et que ces portions parallèles, et réunies dans un seul plan soient parcourues dans la même direction par un courant voltaïque quelconque qui vienne à circuler dans le fil entier. Une aiguille aimantée est suspendue horizontalement au moyen d'un fil de soie simple, et tel qu'il sort du cocon, au-dessus, et très-près de ce plan, avec l'interposition seulement d'une lame très-mince sur laquelle est tracé un demi cercle gradué, qui a pour centre le milieu de l'aiguille. La position la plus convenable des tours du fil conducteur, pour l'usage de cet instrument, est celle où les portions rectilignes du fil sont parallèles au méridien magnétique, et par là à l'aiguille même, qui se place naturellement dans ce méridien en vertu du magnétisme terrestre. Le demi cercle gradué est placé de manière à être divisé en deux parties égales par l'aiguille dans cette situation, en sorte qu'on ait deux quarts de cercle, de part et d'autre de l'un des poles ou extrémités de l'aiguille. La forme des tours entiers du fil est jusqu'à un certain point arbitraire; elle peut être par exemple, ou celle d'un parallélogramme, en sorte que leur réunion présente un parallélepède creux, ou celle d'un triangle de manière à former par leur réunion un prisme triangulaire, dont une des faces est formée par les portions horizontales dont nous

avons parlé. Nous avons adopté cette dernière forme, comme exigeant une moindre longueur du fil entier pour un nombre donné de tours, et pour une hauteur verticale, et largeur aussi données, ce qui paraît favorable à la conservation de la plus grande énergie de l'action du courant électrique sur l'aiguille; et la figure 1.^e (planche VI) montre la disposition de tout ce petit appareil.

Deux supports en bois *ACE*, *BDF*, formés chacun de deux pièces croisées en forme de α , soutiennent dans une position horizontale trois petits cylindres de verre *AB*, *CD*, *EF*, (α) dont le premier passe par les points de réunion des deux jambes de chaque support, et les deux autres par les extrémités supérieures de ces jambes, en sorte que ces derniers déterminent un plan horizontal, et le premier peut être conçu comme y étant réuni par deux autres plans, qui forment avec le plan horizontal les faces d'un prisme triangulaire. Autour de ces trois cylindres est enveloppé le fil conducteur revêtu de soie *GCEADFBH*, de manière à remplir par ses tours contigus toute la longueur des cylindres de verre, comprise entre les deux supports, et à former ainsi un prisme triangulaire creux par ses portions placées respectivement dans les trois plans dont nous venons de parler. On a fait sortir les deux extrémités du fil des deux côtés opposés de l'instrument, et de manière à indiquer le sens dans lequel le fil tourne dans ces portions supérieures, qui forment le plan horizontal *CDFE*, en partant de l'une de ses extrémités. Ainsi dans la figure l'extrémité *G* étant à gauche de l'observateur, que nous supposerons répondre, par la position de l'instrument à l'extrémité *sud* de l'aiguille, le fil en partant de *G* après s'être enveloppé en *A* au support de bois,

(α) Ces cylindres sont cachés dans la figure par les tours du fil conducteur qui y est enveloppé.

à fin que sa position ne puisse plus être dérangée, remonte en *C*, vient de *C* en *E* horizontalement, passe au-dessous du cylindre inférieur en *A*, remonte de nouveau pour venir former une autre portion parallèle à *CE*, et ainsi successivement, jusqu'à ce qu'après avoir formé sa dernière portion horizontale *DF*, il descende en *B* pour se fixer au support de bois, et sorte enfin à droite de l'observateur, ou du côté septentrional de l'instrument en *H*.

Le plan *CDFE* formé par les portions horizontales du fil est couvert d'une lame fort-mince de nacre de perles, qu'on y a attachée avec un peu de cire, et sur laquelle on a tracé un demi cercle gradué de 5 en 5 degrés *PSQ*, ayant pour centre le point du milieu de la lame. Au-dessus de cette lame est placée une petite cloche de verre, mastiquée au support de bois par son bord inférieur, ou, ce qui est encore mieux, recouvrant tout l'instrument, et posant sur la même base que lui, comme cela est représenté dans la figure. Cette cloche est percée dans sa partie supérieure d'une ouverture *L*, pour y attacher au moyen d'une baguette de verre transversale et d'un peu de cire, le fil de soie auquel est suspendue par son milieu l'aiguille *SN*. Par la position que nous avons donnée à l'instrument dans toutes nos expériences, c'est de part et d'autre de l'extrémité *Sud* de l'aiguille que se trouvent les deux quarts de cercle gradués, dont nous avons parlé, ensorte que cette extrémité de l'aiguille dans sa position naturelle répond au zéro de la division, qui s'étend de chaque côté jusqu'à 90°.

Nous nous servons pour aiguille aimantée, d'une aiguille à coudre ordinaire, que nous nous sommes faite une règle d'aimanter toujours de manière que la pointe se dirige vers le *Sud*, et l'œil vers le *Nord*; nous obtenons par là dans nos observations une uniformité qui nous fait éviter aisément toute méprise sur le sens de la déviation.

Quant à la manière d'effectuer la suspension, nous nous étions bornés d'abord à attacher simplement par son milieu l'aiguille au fil de soie, en cherchant par tâtonnement la position d'équilibre; mais alors l'aiguille se mouvant aussi librement dans le sens vertical, il arrivait souvent qu'elle prenait des mouvemens d'oscillation dans ce sens, par lesquels elle venait toucher par une de ses extrémités la lame sur laquelle est tracée la graduation, et contractait même quelque fois avec elle une adhérence, qui empêchait de voir l'effet de la force directrice exercée sur l'aiguille par les courans voltaïques. Nous avons obvié à cet inconvénient, en attachant au fil de suspension non pas l'aiguille immédiatement, mais le sommet d'un petit triangle de papier doublé en deux, et faisant corps avec l'aiguille par sa base. Par là le centre de suspension de l'aiguille se trouve placé au-dessus de son centre de gravité, comme dans ces balances qu'on appelle *sourdes*, et l'aiguille lorsqu'elle a été dérangée de sa position horizontale tend d'elle même à y revenir. Pour fixer l'aiguille au triangle de papier, il suffit de faire passer celle-ci dans deux trous qu'elle se fait elle-même dans la base du triangle où le papier est plié en deux, ensorte que la partie du milieu du papier reste au-dessus, et les deux parties latérales au-dessous de l'aiguille, comme on le voit assez distinctement dans la figure. Ce n'est que par ce moyen que nous sommes parvenus à donner à la déviation produite par les courans voltaïques sur l'aiguille aimantée toute la régularité, et la permanence dont elle est susceptible.

Quant aux dimensions de notre appareil nous nous sommes fixés à celles qui nous ont paru les plus convenables pour concilier une sensibilité suffisante avec la commodité de l'usage, et avec une certaine précision dans les mouvemens de l'aiguille, à laquelle de trop petites dimensions auraient été contraires. La largeur de la face supérieure, et horizontale du prisme, où la longueur des portions

de fil qui la forment est à-peu-près de 4 centimètres, et la hauteur de la section verticale de ce prisme de 3 centimètres. L'aiguille a 25 millimètres de longueur et elle est suspendue à une distance du plan horizontal des portions supérieures du fil, qui est à-peine d'un millimètre, y compris l'épaisseur de la plaque de nacre de perles, qui porte la graduation. Nous avons fait faire au fil 80 tours environ, ce qui donne au prisme résultant de leur réunion une longueur un peu plus grande que celle de l'aiguille, ensorte que lorsque celle-ci vient à prendre une position perpendiculairement transversale aux tours du fil, elle se trouve encore en entier au-dessus de leur réunion.

2. D'après la disposition de l'appareil, tel que nous venons de le décrire, on conçoit que si les deux extrémités opposées du fil viennent à être mises en communication avec un appareil quelconque propre à fournir un courant voltaïque, chacune des portions de fil composant la face horizontale du prisme tendra à faire dévier l'aiguille du méridien magnétique dans le même sens, et à lui faire prendre une direction transversale, autant que le permet l'action contraire du magnétisme terrestre, conformément à la découverte d'Oersted. Les portions placées immédiatement au-dessous de l'aiguille, ou qui en sont le plus rapprochées agiront d'abord seules efficacement, mais à mesure que l'aiguille obéira à leur action, elle tombera dans la sphère d'action des portions plus éloignées, qui concourront à augmenter la déviation. Les portions inférieures du fil qui forment les deux autres faces du prisme étant parcourues en sens contraire par le courant, leur action contrarie en certaine manière celle des portions supérieures, tendant à faire dévier l'aiguille en sens opposé, mais cette action à cause de l'éloignement, et de la position oblique de ces portions du fil peut être considérée comme insensible. Dans le premier essai que nous avons fait pour la construction de cet instrument,

nous avons pensé à faire concourir tous les points des tours du fil à produire la déviation de l'aiguille dans le même sens, en suspendant l'aiguille dans l'intérieur du prisme même formé par la réunion de ces tours, ensorte que les portions supérieures fussent au-dessus, et les portions inférieures au-dessous de l'aiguille; mais comme il fallait nécessairement donner une certaine élévation au prisme, pour pouvoir observer les mouvemens de l'aiguille, l'avantage qui en pouvait résulter n'était que fort-peu considérable, à cause de la grande distance à laquelle les portions supérieures devaient rester de l'aiguille, et nous nous sommes enfin déterminés à sacrifier entièrement cet avantage à la plus grande commodité de la suspension de l'aiguille, et des observations, en plaçant l'aiguille au dehors du prisme.

3. La sensibilité de notre appareil est telle qu'on obtient une oscillation rapide et très-ample de l'aiguille aussitôt qu'on place les deux extrémités du fil conducteur en contact avec deux petits morceaux de papier mouillés d'eau acidulée, ou même d'une solution saline, placés l'un sur un disque de zinc, l'autre sur un disque de cuivre, qui se trouvent eux-mêmes en contact entre eux. Employé de cette manière il représente l'effet de la grenouille préparée de Galvani, mais libre des anomalies et des variations qui dépendent de l'état variable d'excitabilité de la grenouille, et avec l'avantage d'indiquer la direction du courant par le sens dans lequel se fait la déviation de l'aiguille. Nous ne croyons pas cependant que cet instrument puisse être comparé avec exactitude quant à la nature de ses indications avec la grenouille préparée, comme nous l'avions pensé d'abord. Nous nous sommes assurés en effet que l'aiguille magnétique ne se met en mouvement, même à l'aide des tours multipliés du fil qui ont lieu dans notre instrument, que lorsqu'il y a action chimique sensible du conducteur humide dont on se sert, sur les métaux électro-

moteurs, au lieu que la grenouille est excitée par la simple interposition de la substance humide de son corps entre les deux métaux hétérogènes, lors même que le contact n'a lieu que dans un très-petit nombre de points, circonstance dans laquelle on ne saurait concevoir d'action chimique sensible; soit que les mouvemens de la grenouille soient par eux-mêmes un moyen beaucoup plus délicat que ceux de l'aiguille, pour indiquer les courans voltaïques les plus faibles; soit que, comme M. le Docteur Michelotti penche à le croire, le passage du fluide qui occasionne les mouvemens de la grenouille soit essentiellement d'une nature différente de ce courant continu, produit avec le concours de l'action chimique, et qui seul peut produire les déviations de l'aiguille magnétique.

Au reste on peut aussi employer un seul conducteur humide pour produire les courans voltaïques que notre instrument peut indiquer, au lieu de deux conducteurs, qui sont requis dans la manière précédente d'opérer; et cela en substituant au contact immédiat des deux métaux l'interposition de l'instrument même entre l'un et l'autre, et en mettant ensuite ceux-ci en communication au moyen du conducteur humide; on sait en effet que la force électromotrice des métaux s'exerce également soit que ceux-ci soient en contact immédiat entre eux, ou simplement en état de communication métallique, les deux métaux extrêmes déterminant en ce cas par leur nature le sens et la force du courant, quels que soient les métaux intermédiaires. Seulement dans cette seconde manière de procéder la direction du courant doit être déduite des déviations de l'aiguille d'une manière inverse de celle qui avait lieu dans la première; car si le courant positif va du zinc au cuivre, par exemple, dans le conducteur humide, et dans un métal homogène qui en interrompte la continuité, lorsque ces deux métaux sont d'ailleurs en contact, ou

en communication métallique entre eux, il doit nécessairement aller du cuivre au zinc dans leur contact même, ou dans le métal par lequel ils sont réunis, conformément à ce qu'on a déjà remarqué depuis long-tems sur le sens opposé du courant dans une pile voltaïque, et dans le fil conducteur par lequel on en réunit les extrémités.

Nous avons trouvé en général cette seconde manière de procéder plus commode dans les recherches auxquelles nous avons appliqué cet instrument, et ce n'est même qu'en l'employant, que nous avons réussi à obtenir dans l'aiguille une déviation permanente, et susceptible de mesure, par l'action des courans voltaïques; c'est pourquoi nous l'avons préférée dans la plupart de nos expériences, ainsi qu'on le verra dans la 2.^e partie de ce mémoire.

4. On pourrait encore donner aux tours successifs d'un fil conducteur destiné à indiquer la présence d'un courant voltaïque une position différente de celle dont nous venons de parler; c'est celle où ses portions horizontales seraient perpendiculairement transversales au méridien magnétique, et par conséquent à l'aiguille, en faisant ensuite passer le courant dans une direction contraire à celle qu'il a sur la surface de la terre, selon la théorie électro-magnétique. L'effet de ce courant serait comme on sait de tendre à faire prendre à l'aiguille une position renversée, en lui faisant faire un demi tour ou 180 degrés; mais il faudrait supposer pour cela, que la force du courant dans le fil conducteur fût suffisante pour vaincre tout d'abord celle du courant magnétique terrestre, et même en ce cas il pourrait arriver que l'aiguille restât dans le méridien magnétique dans un équilibre instable entre ces deux forces, qui ne permettrait plus de décider sur l'existence du courant. Aussi n'avons nous pas pu réussir à faire tourner l'aiguille, dans cette disposition de l'appareil, au moyen d'un courant produit par le contact de deux disques métalliques;

et nous avons plusieurs fois observé, qu'avec un petit appareil voltaïque simple, avec lequel on obtient aisément une déviation de l'aiguille aimantée par un simple fil conducteur, lorsque ce fil a une direction parallèle au méridien magnétique, on ne peut souvent réussir à produire le renversement de l'aiguille lorsque le courant a une direction transversale à celle-ci. D'ailleurs on n'aurait dans cette disposition aucune indication du degré de force des courans. Ainsi la disposition que nous avons décrite ci-dessus paraît être celle que l'on doit absolument adopter pour l'instrument dont il s'agit.

5. Quant au nom par lequel on peut désigner cet instrument, j'observerai que celui de *condensateur galvano-magnétique* sous lequel on a annoncé celui de M. Poggendorff paraît impropre pour ce genre d'instrumens; car il n'y a pas ici *condensation* de fluide, mais plutôt *multiplication* de l'action du courant par les tours successifs qu'on lui fait faire au-dessous de l'aiguille. En adoptant d'après cela le nom de *galvanomètre*, ou mieux de *voltimètre*, déjà proposé par M. Ampère pour l'application de l'aiguille aimantée à un fil conducteur simple, le nom de *voltimètre multiplicateur* me semble convenir très-bien à l'appareil dont il s'agit, et c'est par ce nom que je le désignerai dans la suite de ce mémoire.

2.° PARTIE.

Détermination de l'ordre des métaux relativement à leur faculté électro-motrice.

1. Dès que nous eûmes à notre disposition l'appareil décrit dans la première partie de ce mémoire, nous sentîmes de quel avantage cet appareil pouvait nous être pour éclaircir plusieurs points de la

théorie des courans voltaïques, et en particulier pour déterminer l'ordre dans lequel on doit disposer les différens métaux relativement à l'électricité positive ou négative qu'ils prennent par leur contact mutuel, ou par leur communication métallique, ou du moins la direction du courant voltaïque qu'ils excitent, quand on en ferme le circuit par un conducteur humide, et qui selon la théorie de Volta n'est qu'une conséquence de l'espèce d'électricité, qu'ils prennent par le contact. La connaissance de cet ordre, intéressante d'un côté par elle-même pour les physiciens, est d'ailleurs très-importante par ses rapports avec la chimie, cet ordre électrique des métaux étant, comme on sait, étroitement lié avec le différent degré des métaux pour l'oxigène, ou plus généralement avec la propriété par laquelle ces corps, comme tous les autres, font fonction d'acide, ou de base dans leur combinaison mutuelle, et que j'ai désignée par le nom d'*oxigénicité* dans mon mémoire sur l'*acidité*, et l'*alcalinité* publié en 1809 dans le *Journal de physique* de Lamétherie T. 69.

Nous avons saisi avec empressement, M. le Docteur Michelotti et moi, l'occasion qui se présentait à nous de faire des recherches sur ce point par une voie qui n'avait pas encore été essayée, et nous avons fait pour cela une suite d'expériences sur les différens métaux pris deux à deux, dont je vais exposer ici les résultats, après une courte exposition de l'état actuel de nos connaissances à cet égard.

2. Le célèbre auteur de la théorie de l'électricité par contact, Volta, avait cherché, dès ses premiers travaux sur ce sujet, à établir l'ordre dont il s'agit pour les métaux les plus connus. Dans la première lettre à M. l'Abbé Vassalli-Eandi publiée en 1794 dans les *Annali di Chimica* de Brugnatelli T. 5 il avait déjà ébauché la série des métaux sous ce rapport, et l'avait ensuite perfectionnée dans sa troisième lettre à M. Vassalli (ibid. T. onzième 1796), et dans une lettre à

M. Aldini (ibid. T. 16. 1798), en l'étendant à plusieurs autres métaux, et à quelques autres substances simples ou composées conductrices. Pfaff de son côté avait aussi cherché à déterminer cette série d'après ses expériences dans le Journal de Physique de Gren, années 1793 et 1794, et l'ordre de cette série s'était trouvé fort-peu différent de celui assigné par Volta pour les substances comprises dans les deux tableaux. Mais ces physiciens se sont servis pour la détermination de cet ordre, du simple contact, avec le secours du condensateur, et ce genre d'expérience est trop délicat, et trop sujet à des illusions, et à des incertitudes, pour qu'il ne fût pas à désirer, quelle que fût la confiance que pouvait inspirer l'habileté des expérimentateurs, qu'on pût confirmer, et au besoin rectifier leurs résultats par quelque autre manière de procéder, qui fût à l'abri de toute objection. Et cela semblait d'autant plus nécessaire, qu'il y avait réellement quelque disparité entre les résultats des deux physiciens dont je viens de parler, et que Volta lui-même avait un peu varié d'opinion, d'après ses différentes expériences, dans les diverses époques citées ci-dessus, relativement à la place à assigner à quelque-une des substances qu'il avait fait entrer dans la série. D'ailleurs quelques unes de ces substances on été obtenues dans un plus grand état de pureté, par les progrès de la Chimie, depuis le tems où les expériences de Volta, et de Pfaff ont été faites, et on en a trouvé quelques autres tout-à-fait inconnues alors; il était donc intéressant de répéter les expériences dont il s'agit sur les premières, et de soumettre aussi ces dernières à l'examen.

3. Notre voltimètre multiplicateur nous offrait naturellement le moyen de satisfaire à ces différentes vues. On sait en effet que si deux métaux qui deviennent électriques pour leur contact mutuel sont en outre mis en communication entre eux par un conducteur humide, il en résulte un courant électrique continu, circulant par ces

métaux, et par ce conducteur humide, et dont la direction dépend selon la théorie de Volta de la position relative des deux métaux dont l'un devient positif, et l'autre négatif dans le contact. Ce courant est indiqué d'une manière très-sensible par les contractions qu'éprouve une grenouille préparée à la manière de Galvani, lorsque ses nerfs, et ses muscles font partie du circuit. Mais on pourrait difficilement déterminer par ce moyen d'une manière certaine le sens du courant; aussi Volta, et les autres physiciens qui se sont occupés les premiers de l'électricité par contact ne pensèrent-ils pas à employer ce moyen pour déterminer la série dont il s'agit, et ne connaissant pas d'autres moyens pour déterminer la direction d'un courant voltaïque, ils se contentèrent d'examiner, comme je l'ai dit ci-dessus, l'espèce d'électricité produite par les métaux en contact, au moyen du condensateur. À la vérité M. le Hot dans un mémoire inseré dans le Tome 52.^e du Journal de Physique de Lamétherie a fait une observation intéressante sur ces mouvemens de la grenouille, savoir que lorsque celle-ci n'a plus qu'un certain degré d'excitabilité, le courant n'y excite plus de contraction, que dans le cas où l'électricité positive, ou vitrée y va du nerf au muscle, et non du muscle au nerf, ensorte que lorsqu'on ferme le circuit on n'a alors des contractions que par un courant dirigé dans le premier sens, et qu'au contraire en interrompant subitement le circuit une fois formé, et dans lequel le courant positif va des muscles aux nerfs, on obtient ces mêmes contractions qui n'avaient pas lieu dans le circuit fermé, et cela par une espèce de retour en sens contraire du fluide électrique mis en mouvement, et arrêté tout-à-coup par cette interruption; ce qui paraît offrir un double moyen de déterminer la direction des courans voltaïques, à l'aide de la grenouille. M. le Hot en effet, et ensuite M. le Docteur Bellingeri notre collègue ont cru pouvoir profiter de ce moyen pour

faire des expériences relatives à l'ordre électrique des métaux, et de quelques autres substances, et M. le Docteur Bellingeri les étendit en particulier aux différens liquides minéraux, et animaux. Mais la condition requise de ce degré précis d'excitabilité dans la grenouille, qui pourrait bien n'être pas tout-à-fait constant, d'après les accroissemens ou diminutions dont cette excitabilité est en général susceptible, ne peut que jeter quelque incertitude sur les résultats obtenus par cette manière d'expérimenter, et le besoin d'un moyen plus sûr, ou du moins plus facile, et moins délicat de déterminer la direction des courans se faisait naturellement sentir encore ici, comme pour les expériences par le condensateur. La découverte d'Oersted, et le voltimètre multiplicateur fondé sur cette découverte nous ont paru présenter cet avantage.

Au reste il ne paraît pas, d'après ce que j'ai dit ci-dessus sur la nécessité de l'action chimique pour produire un courant susceptible d'agir sur l'aiguille magnétique, que ce moyen puisse être étendu à déterminer l'ordre électrique des substances liquides mêmes soit entre elles, soit relativement aux métaux, d'autant plus que d'après les expériences de plusieurs physiciens l'interposition d'un conducteur humide dans le circuit même d'un appareil voltaïque à plusieurs élémens, suffit dans les circonstances ordinaires pour ôter au courant la force nécessaire pour opérer la déviation de l'aiguille. Et quand on parviendrait à écarter ces difficultés, l'introduction de substances humides qui agiraient à la fois comme corps conducteurs électrisables par contact, et comme corps doués d'une action chimique entrainerait une complication dans les résultats, qui exigerait un examen particulier, et dont nous n'avons pas cru devoir nous occuper dans ce moment. Nous ne nous sommes donc proposé que de soumettre à cette recherche les différens métaux, et autres substances que Volta

appelle conducteurs de première classe, et nous nous sommes même fait une loi de n'employer en général pour conducteur humide qu'une substance de nature déterminée, afin que les résultats fussent comparables entre eux autant que possible. Nous nous sommes servis pour cela de l'eau acidulée d'acide nitrique, et nous n'avons substitué à cet agent le même acide plus ou moins concentré, ou des acides différens, que lorsque cela devenait nécessaire ou utile pour obtenir l'action chimique requise, ou pour éclaircir quelque difficulté que nous présentait l'agent ordinaire: et nous aurons soin de marquer dans le détail des expériences les résultats particuliers que nous avons obtenus en ces cas et les moyens par lesquels nous les avons obtenus.

4. La nécessité de prendre ce parti nous a été imposée par les anomalies mêmes que nos expériences nous ont quelque fois présentées, et que nous n'avions pas prévues, anomalies qu'on peut regarder comme un inconvénient attaché à notre nouvelle manière de déterminer l'ordre électrique des métaux entre eux, mais qui sont d'ailleurs elles-mêmes très-intéressantes par les nouvelles vues qu'elles peuvent nous suggérer sur la théorie des courans voltaïques. Nous avons vu en effet quelque fois, avec les mêmes métaux, la direction du courant, indiquée par le sens de la déviation de l'aiguille, se renverser par l'emploi d'un acide plus ou moins concentré pour conducteur humide. Quelque fois aussi dans un circuit formé des mêmes métaux, et d'un même conducteur humide ou agent chimique, la déviation de l'aiguille après s'être faite dans un sens au moment où l'on fermait le circuit, diminuait rapidement, devenait un instant nulle, et l'aiguille passait bientôt du côté opposé, et offrait une déviation en sens contraire à la première, et souvent encore plus considérable que celle-ci, ce qui nous indiquait un changement de direction dans le courant par la continuation de l'action chimique du conducteur humide. Tout cela

nous annonçait assez que le sens du courant excité dans un circuit formé de deux métaux, et d'un conducteur humide ne pouvait pas être considéré comme l'expression simple et constante de l'espèce d'électricité prise par les métaux dans leur contact mutuel, puisque dans les cas indiqués le sens du courant dépendait évidemment de circonstances étrangères au contact des métaux. Je n'entrerai ici dans aucune idée théorique sur la cause de cette disparité entre l'électricité excitée par le contact, et le sens du courant qui en devrait résulter, disparité qui nous conduit naturellement à accorder à l'action chimique dans la production des courans voltaïques une influence que la théorie de Volta lui refuse, puisqu'elle ne considère le conducteur humide que comme un simple conducteur, et attribue toute la faculté électromotrice au contact des métaux. C'est un des points dont M. le Docteur Michelotti s'occupe particulièrement dans son mémoire, et je proposerai peut-être moi même dans un autre mémoire quelques idées qui me sont propres à cet égard. Ici, pour me renfermer dans mon sujet, je me contenterai de remarquer que les anomalies dont j'ai parlé sont assez rares, qu'elles ne tombent ordinairement que sur les métaux les plus rapprochés entre eux dans la série dont nous nous occupons; qu'en général le sens du courant voltaïque, indiqué par la déviation de l'aiguille est conforme à celui qui doit résulter de l'ordre des métaux relatif à l'électricité qu'ils prennent par le contact mutuel, établi par les expériences de Volta, et que si ces anomalies, et les réflexions auxquelles elles donnent lieu nous empêchent de rejeter entièrement sur les erreurs possibles des expériences par le condensateur les différences en petit nombre que présentent les deux séries, et que j'aurai soin de faire remarquer, si elles nous laissent croire que ces différences sont en partie inhérentes à la différence des deux méthodes employées, dont l'une est purement physique, et

l'autre est affectée par l'action chimique, du moins l'ordre que présentent les métaux relativement au courant électrique qu'ils excitent, lorsqu'étant en contact ils sont soumis à l'action chimique d'un conducteur humide identique autant que possible, n'est pas sans intérêt en lui-même, ayant peut-être au moins autant de rapport avec l'ordre des affinités chimiques pour l'oxygène, qu'en a l'ordre qu'ils gardent entre eux par l'espèce d'électricité qu'ils prennent dans leur contact mutuel. C'est cet ordre que nos expériences feront connaître: nous marquerons au reste avec soin les variations, et irrégularités qui se sont présentées à nous dans ces expériences, et qui laissent quelque incertitude sur la place à assigner dans cet ordre à quelques uns des métaux, et nous laisserons au lecteur à interpréter ces variations d'après les idées théoriques qui lui sembleront les plus plausibles.

5. Nous nous étions d'abord servi dans nos expériences, ainsi que je l'ai déjà dit dans la première partie, du contact immédiat des deux métaux que nous avions à comparer, et nous mettions ensuite chacun des deux métaux en communication avec les deux extrémités du fil conducteur du voltimètre par un conducteur humide, c'est-à-dire par de l'eau acidulée, que nous versions dans l'intérieur d'un anneau de cire appliqué à ces métaux, et dans laquelle nous plongeons les deux extrémités du fil, garnies chacune d'une petite lame de platine pour éviter leur corrosion par l'eau acidulée. Mais nous nous sommes bientôt aperçus, que cette manière d'expérimenter était sujette à plusieurs irrégularités, dépendantes de la petite quantité d'eau acidulée qu'on pouvait y employer, et dont la pureté était bientôt altérée par son action sur les métaux, de la difficulté de maintenir pour un tems suffisant les extrémités du fil conducteur plongées à une profondeur constante dans l'eau acidulée, sans jamais toucher le métal qui formait le fond du petit réservoir qui la contenait, enfin du peu d'étendue

des surfaces métalliques qui étaient, dans cette manière d'opérer, en contact avec les conducteurs humides; toutes ces circonstances réunies faisaient que nous pouvions bien observer la première impulsion qui était imprimée à l'aiguille au moment où l'on fermait le circuit, mais que le degré constant de déviation qu'un courant pouvait produire entre des corps déterminés, et les variations qui pouvaient se présenter à cet égard par la continuation de l'action échappaient entièrement à nos observations. Pour faire disparaître cet inconvénient nous résolûmes de n'employer qu'un seul conducteur humide, d'un volume suffisant, contenu dans un petit vase de verre, et dans lequel nous plongeames les deux métaux façonnés autant que possible sous une forme à-peu-près cylindrique, et qui traversaient une rondelle de liège posée sur le bord du vase. Ces deux métaux étaient d'ailleurs mis en communication métallique avec les deux extrémités du fil conducteur du voltimètre, et formaient par là un système équivalent à celui de deux métaux en contact, et qui devait donner lieu à un courant électrique allant d'un métal à l'autre dans une direction inverse de celle que ce courant prenait dans le liquide conducteur contenu dans le vase, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer dans la première partie de ce mémoire. Les métaux étant d'abord liés aux extrémités du fil conducteur, nous les plongeons ensemble dans de l'eau acidulée contenue dans le petit vase de verre, et nous pouvions observer aussitôt le phénomène de la déviation avec toute la constance dont il était susceptible, ou suivre la marche de ses variations sans aucune interruption. La figure 2 de la planche VI représente ce petit appareil, avec lequel nous avons fait toutes les expériences dont nous faisons usage dans ce mémoire. Il n'y a eu d'exception que par rapport au mercure, qui par sa fluidité échappait nécessairement à cette construction; nous avons employé pour ce métal un procédé

équivalent, qui consiste à le verser au fond d'un vase de verre percé inférieurement pour recevoir un bouchon de liège traversé par un fil de cuivre; ce fil était par dehors du vase annexé à une des extrémités du fil conducteur du voltimètre, tandis qu'il était environné par le mercure à l'intérieur du vase; on versait sur le mercure de l'eau acidulée, et on plongeait enfin dans celle-ci un cylindre de l'autre métal qu'on voulait comparer avec le mercure sous le rapport dont il s'agit, et qui était lui-même lié métalliquement avec l'extrémité du fil du voltimètre opposée à celle qui communiquait avec le mercure par le fond du vase. V. la fig. 3 de la même planche.

Supposons, pour donner une idée de la manière d'établir les résultats de ces sortes d'expériences, qu'il s'agisse de déterminer dans quel sens va le courant voltaïque dans un circuit formé de zinc, cuivre, et eau acidulée d'acide nitrique. Concevons pour fixer les idées, que le zinc soit mis en communication métallique avec l'extrémité *Sud* du fil qui circule dans le voltimètre, et par conséquent de chaque portion horizontale de ce fil qui forme le plan supérieur de cet instrument, que nous supposons placé de manière que la direction de ces portions de fil soit parallèle à l'aiguille suspendue au-dessus, et par là au méridien magnétique; et que le cuivre soit en communication métallique avec l'extrémité *Nord* de ce même fil conducteur. Au moment où ces deux métaux sont plongés ensemble dans l'eau acidulée contenue dans le vase de verre, on observera que l'extrémité de l'aiguille tournée vers le *Sud* déviara vers l'*Est*, et celle tournée au *Nord* vers l'*Ouest*. Ce sens de déviation marque, d'après les lois de l'action électro-magnétique établies par Oersted, Ampère etc., que le courant positif va du *Nord* au *Sud* dans chaque portion de fil placée au-dessous de l'aiguille, c'est-à-dire dans notre cas du cuivre au zinc, par la communication métallique que le

fil même du voltimètre lui présente, et par conséquent du zinc au cuivre dans le conducteur humide où ces deux métaux se trouvent plongés, ce qui est conforme à ce qu'on sait depuis long-tems sur l'ordre électrique de ces deux métaux. Si les mêmes métaux avaient été placés dans une position contraire relativement au voltimètre, c'est-à-dire le zinc au *Nord*, et le cuivre au *Sud*, on aurait observé dans l'aiguille la déviation de la pointe *Sud* à l'*Ouest*, et de la pointe *Nord* à l'*Est*, ce qui aurait conduit à la même conclusion sur le sens du courant excité par ces deux métaux.

6. C'est en appliquant ce procédé, et cette manière de raisonner aux différens métaux pris deux à deux (car c'est aux métaux simples que nous nous bornons dans ce mémoire, différant à un autre tems à nous occuper des autres conducteurs simples ou composés de première classe), que nous sommes parvenus à fixer leur place dans le tableau que nous allons donner ici comme résultant de l'ensemble de toutes nos expériences de ce genre, et dans lequel ces métaux sont rangés dans un tel ordre, que lorsque l'un d'eux forme avec l'un quelconque de ceux qui le suivent, et avec de l'eau acidulée un circuit, le courant positif va du premier au second de ces métaux dans le contact même ou dans la communication métallique établie entre eux, et par conséquent du second au premier dans le conducteur humide, ou en d'autres termes que chaque métal se comporte comme corps négatif par rapport à tous ceux qui le suivent, et comme corps positif par rapport à tous ceux qui le précèdent dans le tableau. Il serait inutile d'entrer dans un détail particulier pour chacune des expériences, sur lesquelles cet ordre est établi ; je dois seulement marquer ici, avant de donner le tableau, les anomalies qui se sont présentées, ainsi que je l'ai déjà annoncé, dans quelques unes de ces expériences, et qui ont jetté de l'incertitude sur la place

que quelques uns de ces métaux devaient occuper dans ce tableau, ou plutôt qui leur assignent à la rigueur une double place, selon qu'on fait varier les circonstances auxquelles on rapporte la direction du courant.

Et d'abord j'observerai que nous n'avons pu obtenir de déviation avec l'or et le platine placés dans le même circuit en nous servant de l'acide nitrique pour conducteur humide; c'est un des exemples qui montrent la nécessité de l'action chimique entre les corps humides et les métaux pour donner lieu à un courant voltaïque. Il a fallu employer de l'eau régale pour attaquer ces métaux, sur lesquels l'acide nitrique n'a point d'action, et alors la déviation a été constamment telle à indiquer que le courant va du platine à l'or dans le fil du voltimètre, et par conséquent de l'or au platine dans le conducteur humide, ou autrement que l'or fait dans ce circuit relativement au platine la fonction que fait le zinc par rapport au cuivre ou à l'argent dans le circuit formé de ces métaux.

Le plomb et le bismuth placés dans le circuit nous ont offert une variation décidée dans le sens de la déviation, et par conséquent dans la direction du courant par la continuation de l'action, et je crois convenable d'exposer ce phénomène dans quelque détail. Nous avons placé le plomb à l'extrémité *Sud* du fil du voltimètre, et le bismuth à l'extrémité *Nord*, et nous nous servions pour conducteur humide d'un acide nitrique un peu fort. Dès que nous y plongeames les deux métaux, l'extrémité *Sud* de l'aiguille fut portée par un élan très-rapide vers l'*Est* jusqu'à près de 90.^o Mais dans peu d'instans cette grande déviation orientale commença à décroître rapidement, l'aiguille revint bientôt au zéro de la division, et passa aussitôt après par son extrémité *Sud* du côté opposé, c'est-à-dire vers l'*Ouest*, où elle se fixa à 20 degrés et plus du méridien magnétique. D'après la position des deux métaux il s'ensuivait de cette expérience que le

courant allait d'abord du bismuth au plomb dans le voltimètre, c'est-à-dire que le plomb faisait fonction de métal positif relativement au bismuth, mais que par le progrès de l'action chimique de l'acide nitrique sur les deux métaux le courant changeait de direction, comme si le bismuth était devenu positif par rapport au plomb. Cependant comme la première impulsion avait été celle du courant dirigé dans le premier de ces deux sens, nous avons cru que c'est celle qui devait décider de la situation relative de ces deux métaux dans notre tableau, comme se rapportant à l'état primitif des métaux mis en contact, et indépendamment de la modification que la continuation de l'action chimique pouvait y apporter. Les différentes épreuves auxquelles nous soumîmes ces métaux, en variant la nature du conducteur humide nous semblèrent confirmer cette manière de voir. En employant de l'acide nitrique moins concentré nous n'eûmes que la déviation de l'extrémité *Sud* de l'aiguille vers l'*Est*, la position des métaux restant la même que ci-dessus; seulement cette déviation diminua rapidement, et elle se réduisit à zéro, mais sans passer au sens contraire. En substituant à l'acide nitrique de l'acide hydrochlorique soit mêlé d'eau, soit concentré nous obtinmes une déviation dans le même sens, et qui fut plus durable; tout nous portait donc à croire que le sens du courant qui s'établit plus généralement entre ces métaux est celui qui est indiqué par cette déviation, et que le renversement de ce courant par l'action continuée de l'acide nitrique était une anomalie particulière à ce cas, et dont nous pouvions faire abstraction dans l'établissement du rapport électrique de ces deux métaux.

L'étain et le plomb mis ensemble dans le circuit nous ont offert des variations analogues dans le sens de la déviation, ou la direction du courant. En général la première déviation en employant pour conducteur humide soit de l'acide nitrique, soit différents autres acides,

indiqua la direction de l'étain au plomb dans l'intérieur du voltimètre c'est-à-dire montra le plomb comme positif relativement à l'étain; cette direction n'éprouva pas de changement par la continuation de l'action chimique lorsque nous nous sommes servis pour conducteur humide d'eau simplement acidulée d'acide nitrique, ou d'acide hydrochlorique même concentré; mais lorsque nous avons employé de l'acide nitrique concentré, ou de l'acide sulfurique soit concentré, soit même un peu affaibli par de l'eau, la déviation se renversa après le premier moment, et montra alors le courant allant du plomb à l'étain dans le voltimètre, comme si l'étain était devenu positif par rapport au plomb. Néanmoins par les mêmes raisons que nous avons déjà alléguées pour le plomb et les bismuth, nous avons cru devoir mettre dans la table le plomb positif relativement à l'étain, ainsi que cela est indiqué par le sens de la première déviation.

L'arsenic et l'antimoine nous ont présenté une anomalie d'un autre genre. Le courant se montra constamment dans le voltimètre comme allant de l'antimoine à l'arsenic lorsque nous nous sommes servis d'acide nitrique mêlé d'eau, et constamment au contraire de l'arsenic à l'antimoine, lorsque nous lui avons substitué de l'acide nitrique concentré; ensorte que selon la première indication l'arsenic serait positif par rapport à l'antimoine, et ce serait le contraire d'après la seconde indication. Mais l'analogie avec les phénomènes observés par rapport aux métaux précédens, nous porte ici à adopter dans notre tableau le premier résultat comme exprimant plus probablement la véritable relation électrique des deux métaux; car pour les métaux précédens c'est la déviation qui avait lieu en employant l'acide nitrique mêlé d'eau, qui présentait la plus grande généralité, puisque c'est celle qui se montrait aussi dans les premiers momens dans le cas de l'acide nitrique concentré, et ce dernier acide a pu par son action

particulière troubler dès le commencement pour l'arsenic, et l'antimoine, l'ordre électrique qui aurait eu lieu sans cette action, et qui n'était renversé pour les autres métaux qu'après la continuation de cette action pour un certain tems.

Entre l'argent et l'or nous ne pûmes obtenir aucune déviation en nous servant de l'acide nitrique affaibli, faute d'action de cet acide sur les deux métaux; mais la déviation eut lieu, et dans le sens d'après lequel nous avons marqué leur place relative dans le tableau, dès que nous employames de l'acide nitrique concentré, qui commença à attaquer l'argent.

Le bismuth et le fer nous ont encore présenté la même variation dans la direction du courant, que nous avons observée entre le plomb et le bismuth, et entre l'étain et le plomb. En employant pour conducteur humide de l'acide nitrique mêlé d'eau le fer se montra légèrement positif par rapport au bismuth, le courant allant du bismuth au fer dans l'intérieur du voltimètre, d'après le sens de la déviation qu'on observa dans l'aiguille. La première impulsion fut encore dans le même sens, lorsque on employa l'acide nitrique concentré, mais alors le sens de la déviation se renversa bientôt par la continuation de l'action, et on eut une grande déviation indiquant la direction du courant du fer au bismuth, dans le voltimètre. Dans le tableau nous avons marqué le fer positif par rapport au bismuth, d'après les considérations que nous avons déjà indiquées pour les métaux qui se sont trouvés dans le même cas.

Enfin nous avons encore observé un renversement semblable entre le cobalt, et l'antimoine; la première impulsion de l'aiguille nous montra le cobalt positif par rapport à l'antimoine, et c'est ainsi que nous l'avons marqué dans le tableau; la continuation de l'action renversa le sens de la déviation, et par conséquent la direction du courant.

Aucun des autres métaux que nous avons essayés, et que nous avons fait entrer dans le tableau ne nous a offert de semblables variations ou renversemens dans la direction du courant; nous avons cependant eu occasion en général de faire plusieurs observations sur différentes circonstances qui accompagnent l'action chimique du conducteur humide sur les deux métaux, combinée ainsi avec l'action électrique produite par leur contact; mais comme ces observations n'ont pas un rapport direct avec le sujet qui nous occupe, je n'en ferai pas mention dans ce mémoire.

7. Je n'ai pas marqué, par la même raison, les degrés de déviation que nous avons obtenus dans chaque expérience sur les métaux pris deux-à-deux, quoique notre instrument, comme je l'ai dit, soit très-propre à les donner, et que nous ayons souvent observé ces degrés de déviation se soutenir avec une fixité très-remarquable pendant la continuation de l'action pour un tems considérable; ces degrés de déviation marquent réellement la force et intensité actuelle du courant dans les circonstances où l'on opère, mais comme cette intensité dépend évidemment non seulement du rapport électrique entre les métaux, mais aussi de la nature du conducteur humide que l'on emploie, soit par la faculté conductrice plus ou moins grande dont il est doué, comme on le croit généralement, soit, comme nous le croyons plus probable d'après nos expériences, par l'action chimique plus ou moins forte qu'il exerce sur les métaux, nous n'avons pas cru devoir faire usage de cette grandeur de la déviation pour établir une distance plus ou moins grande entre les métaux dans les places qu'ils occupent dans notre tableau; nous nous sommes contentés de marquer leur ordre, indiqué par le sens du courant et par les circonstances qui le déterminent: ce serait l'objet d'une recherche à part, et qui exigerait un travail très-considérable, que de déterminer

jusqu'à quel point le rapport électrique entre les métaux, et la différence d'action chimique des conducteurs humides influent séparément sur l'intensité du courant électrique qui s'établit entre eux.

8. Voici donc l'ordre que toutes nos expériences réunies, et les réflexions auxquelles elles ont donné lieu paraissent établir entre les différens métaux que nous avons examinés par rapport à l'électricité qu'ils prennent dans le contact, ou plutôt par rapport à la direction du courant qui s'excite entre eux à l'aide d'un conducteur humide. La série commence par les métaux plus négatifs, et finit par les plus positifs.

Platine, Or, Argent, Mercure, Arsenic, Antimoine, Cobalt, Nickel, Cuivre, Bismuth, Fer, Étain, Plomb, Zinc.

Nous aurions désiré pouvoir comprendre dans ce tableau plusieurs autres métaux nouvellement découverts: mais la difficulté de nous en procurer en quantité suffisante, pour les soumettre au genre d'expériences dont il s'agit, nous a empêché jusqu'à-présent de nous en occuper. Au reste la série que nous venons de présenter est déjà aussi nombreuse, quant aux métaux simples, que celle que Volta en a donné par ses expériences du condensateur, et qui était jusqu'ici la plus complète de toutes. La nôtre comprend même un métal de plus, le nickel, que Volta n'avait pas examiné.

9. Comparons maintenant notre série à celles établies par Volta, et autres physiciens, pour voir jusqu'à quel point ces séries s'accordent entre elles, ou s'écartent l'une de l'autre relativement à l'ordre dans lequel les métaux y sont disposés.

L'ordre que Volta a établi par les expériences de contact, à l'aide du condensateur entre les différens métaux, et autres corps conducteurs de première classe et tel qu'il l'indique dans sa 3.^e lettre à M. Vassalli-Eandi (*Annali di Chimica di Brugnatelli* T. 11.^e), en commençant de même par les corps électro-négatifs, est le suivant:

Charbon de bois, plombagine ou carbure de fer, cuivre pyriteux, mine de manganèse, argent, or, pyrite arsenicale, pyrite de fer cubique, mercure, platine, galène ou sulfure de plomb, fer pyriteux non cristallisé, cobalt (régule), cuivre, cuivre jaune et similor etc., bronzes de différentes qualités, quelques qualités de fer, bismuth (régule), autres qualités de fer, quelques qualités d'étain, antimoine (régule), autres qualités d'étain, plomb, feuilles d'étain de différentes qualités, quelques feuilles de papier étamé, dit *argenté*, zinc.

Volta a seulement fait une variation à cet ordre, par rapport au mercure dans sa lettre à Aldini (T. 16 du même journal); ce métal d'après ses nouvelles expériences devrait être placé parmi les métaux fort-positifs, près du plomb, et de l'étain, au lieu qu'il l'avait placé dans le tableau parmi les plus négatifs, près de l'or, et de l'argent. D'après ce changement sa table ne se trouve plus différer de celle que Pfaff a donnée dans le Journal de physique de Gren, qui est au reste moins étendue, qu'autant que Pfaff place à la tête du tableau, et avant le charbon, la mine ou oxide de manganèse, que Volta a placé quelques degrés plus bas.

Si l'on compare avec ce tableau de Volta et de Pfaff pour ce qui regarde les métaux simples, celui que nous avons établi par nos expériences sur la direction du courant voltaïque, on y remarque principalement les différences suivantes.

1°. Le platine qui est selon nous le plus négatif de tous les métaux est placé par Volta à cet égard après l'argent et l'or.

2°. Des deux métaux or et argent, c'est le premier qui est négatif par rapport à l'argent selon notre tableau; c'est le contraire dans celui de Volta.

3°. Le mercure se trouve placé dans notre tableau aussitôt après l'or, et l'argent, comme dans le premier tableau de Volta, et non

parmi les métaux plus positifs, où le placeraient les dernières expériences de Volta, et le tableau de Pfaff.

4°. L'antimoine est selon nous plus négatif que le cuivre, tandis que selon Volta il serait placé tout près de l'étain, et par conséquent positif même par rapport au fer.

Il serait difficile de décider, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, si ces différences proviennent de la diversité des méthodes par lesquelles l'ordre dont il s'agit a été déterminé, ou s'il s'est glissé quelque erreur dans les expériences de Volta, et de Pfaff par le condensateur. Mais si l'on considère la nature des métaux sur lesquels tombent ces différences, il est facile de voir que l'ordre que nous avons déterminé par nos expériences est plus conforme à l'ordre probable de l'affinité des métaux par rapport à l'oxygène, et par conséquent à celui de leur propre oxigénicité dont la liaison générale avec l'espèce d'électricité qu'ils prennent par leur contact mutuel a été remarquée depuis long-tems. En effet tout porte à croire que le platine est réellement moins oxidable que l'or et l'argent, et que l'or est moins oxidable que l'argent; il paraît clair aussi que le mercure a moins d'affinité pour l'oxygène que le fer, et même que le cuivre, surtout par la facilité avec laquelle il se réduit sans addition. L'antimoine quoique ayant de l'analogie avec l'étain par ses propriétés extérieures, s'en écarte cependant beaucoup par ses rapports avec l'oxygène, et semble en effet beaucoup plus oxigénique que lui.

Les expériences de M. le Hot, dont j'ai parlé ci-dessus, sur la direction du courant, indiquée par les contractions de la grenouille, donnent pour le mercure un résultat conforme aux dernières expériences de Volta, avec le tableau duquel elles s'accordent aussi en général pour les autres métaux dont M. le Hot s'est occupé. Les expériences de même genre de notre collègue M. le Docteur Bellin-

geri (a) placeraient le mercure encore plus bas dans la série, savoir au-dessous du plomb, et de l'étain, ce qui paraît tout-à-fait contraire à l'analogie de l'oxidabilité. Elles donnent d'ailleurs l'argent positif par rapport à l'or, ce qui s'accorde avec notre tableau: mais elles placent comme celles de Volta l'antimoine près de l'étain et du plomb, et elles indiquent en outre le bismuth comme négatif par rapport au cuivre, ce qui ne paraît pas s'accorder non plus, d'après l'analogie citée, avec ce qu'on sait sur les rapports de ces deux métaux avec l'oxigène (b).

10. Au reste je ne prétends point, ainsi que je l'ai déjà dit, que les résultats obtenus par notre nouveau procédé doivent en général être préférés à tous les autres. Si les expériences faites avec le condensateur, et avec la grenouille ont des difficultés qui leur sont propres, et qui peuvent laisser quelque doute sur leur exactitude, on a vu aussi que notre méthode est sujette à des anomalies, et à des variations, qui nous laissent quelque fois indécis sur les résultats à

(a) *Esperienze sul galvanismo*, Mémoires de l'Académie de Turin T. 23. Il faut remarquer, pour ne pas se méprendre dans la comparaison des résultats de l'auteur avec les nôtres, qu'il appelle *positifs* les métaux que nous appelons *négatifs* selon l'usage ordinaire, et réciproquement; parce qu'il suppose que le cuivre ne donne du fluide électrique au zinc, par exemple, dans le contact, qu'autant qu'il en contient plus que lui dans un état latent, c'est-à-dire qu'il est positif dans ce sens par rapport à lui avant le contact.

(b) Puisque l'ordre dans lequel nous avons rangé les métaux d'après nos expériences paraît s'accorder assez bien avec l'ordre de leur affinité pour l'oxigène, et par conséquent avec celui de leur oxigénicité, et du rôle de corps électro-positifs, ou électro-négatifs qu'ils doivent jouer dans leurs combinaisons mutuelles, on peut être curieux de voir jusqu'à quel point notre tableau s'accorde avec celui que M. Berzelius en a donné sous ce dernier point de vue, en se fondant sur des considérations chimiques (Théorie des proportions chimiques etc.). Dans cette comparaison il faut d'abord mettre à part l'arsenic et l'antimoine que M. Berzelius a introduits dans une série séparée qui comprend les substances non métalliques, et quelques autres métaux, et où il a marqué l'arsenic comme électro-négatif relativement à l'antimoine, ce qui est conforme à l'ordre de notre tableau. Quant aux autres métaux, voici l'ordre dans lequel M. Berzelius dispose ceux qui entrent

adopter, ou plutôt qui en donnent de différens selon le conducteur humide qu'on emploie, et les circonstances sous lesquelles on opère. J'ai marqué dans le tableau les résultats les plus généraux, et qui, d'après les réflexions que j'ai indiquées, m'ont paru mieux représenter le rapport propre aux métaux, et être plus indépendans de l'action chimique particulière de quelques conducteurs humides. Mais j'ai exposé avec soin ces variations mêmes, telles, qu'elles se sont présentées dans nos expériences, et chacun peut leur attribuer l'importance qu'il croira convenable, relativement à l'ordre dont il s'agit.

C'est une série de faits, à laquelle on pourra donner plus d'étendue, et de précision par de nouvelles expériences, et par un examen plus attentif de toutes les circonstances qui les accompagnent. Il nous suffit pour le moment d'avoir montré par les nôtres l'usage dont pouvait être la déviation de l'aiguille aimantée rendue plus sensible par notre instrument multiplicateur, pour une recherche qui a déjà fait l'objet des expériences de différens genres, et qui n'est pas moins intéressante par ses rapports avec l'ordre des affinités des métaux, que par sa liaison intime avec la théorie de la production même des courans voltaïques.

dans notre tableau, en commençant par les plus négatifs: or, platine, mercure, argent, cuivre, nickel, cobalt, bismuth, étain, plomb, fer, zinc. Cet ordre diffère en plusieurs points de celui de notre tableau; l'or y est placé au-dessus du platine, le mercure au-dessus de l'argent, le cuivre au-dessus du nickel et du cobalt, et enfin l'étain et le plomb au-dessus du fer. Il est très-possible que l'ordre électrique des métaux, tel qu'il est indiqué par la direction des courans voltaïques, ne soit pas précisément le même que celui de leurs oxigénicités; mais je ne crois pas probable que les différences en soient si considérables, et il est facile de s'apercevoir que l'ordre indiqué par M. Berzelius ne s'accorde pas lui-même avec celui que les considérations chimiques paraissent naturellement suggérer. Aussi M. Berzelius s'est-il servi pour l'établir de quelques principes peu admissibles à cet égard, ainsi que je crois l'avoir montré dans une note publiée dans les *Annales de chimie*, septembre 1813.

ANNOTAZIONI

Ad Avogadro si debbono delle ricerche elettro-chimiche assai importanti, che sono ancora ricordate con onore.

Dopo lo Schweigger (16 sett. 1820) e l'Ampère (18 sett. 1820) è stato, credo, l'Avogadro il primo (gennaio 1822), o contemporaneamente a Poggendorff, a costruire un galvanometro o voltmetro moltiplicatore molto sensibile.

Avogadro presentò questo suo nuovo strumento il 20 gennaio 1822 alla R. Accademia delle Scienze di Torino, in una nota: *Sulla costruzione di uno stromento atto ad indicare l'esistenza, e misurare la forza delle più deboli correnti voltiane* (1). Ne fece conoscere la descrizione, gli usi e l'importanza in questa Memoria che abbiamo riprodotto.

Ampère nella sua: *Mémoire sur les effets des courans électriques* (2), usò, credo, per primo, il nome di *galvanometro*, a cui invece l'Avogadro preferì quello di *voltmetro moltiplicatore*. La forma dell'apparecchio di Avogadro, come si scorge dall'annessa figura, è molto più somigliante a quella dell'apparecchio di Nobili che non a quella dell'apparecchio di Ampère.

Benchè dopo la scoperta del galvanometro di Nobili siano resi inutili praticamente tutti i galvanometri precedenti, pure dal lato storico l'apparecchio di Avogadro ha grande importanza perchè ha servito a lui per fare numerose esperienze.

Prima del celebre galvanometro astatico di Nobili (1825) il migliore strumento di questo genere era quello d'Avogadro. Avogadro stesso, e poi insieme al prof. V. Michelotti, fece, con questo strumento, delle esperienze importanti che interessano specialmente la teoria chimica della pila.

Il Michelotti nei suoi *Elementi di chimica*, 1831, vol. I, pag. 114, così scrive:

« E già nel 1822 nelle particolari ricerche che abbiamo fatto col sig. cav. Amedeo « Avogadro, provammo che l'oro ed il platino possono costituire un eccellente « elettromotore, allorchè s'adopere un liquido non semplicemente conduttore, ma « capace di agire chimicamente sopra questi metalli ».

Nella Memoria: *Saggio intorno ad alcuni fenomeni elettromagnetici* (3), Michelotti espone le ricerche che egli ed Avogadro fecero col voltmetro riguardo al cambia-

(1) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1822, t. XXVII, *Notizie ecc.*, pag. XLVI.

(2) *A. Ch.* [2], 1820, t. XV, pag. 67.

(3) *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXVI, pag. 365, e t. XXVII, pag. 1. Anche le ricerche fatte da solo dal Michelotti non sono prive di pregio.

mento di direzione della corrente secondo il metallo intaccato. Il Michelotti espone e riassume queste ricerche nei suoi *Elementi di Chimica*, Torino 1831, t. I, pag. 116, come segue:

« La direzione della corrente nell'elettromotore può anche dipendere dall'azione chimica, che i liquidi esercitano sopra le piastre metalliche. Davy aveva già osservato questo fenomeno, poichè il conduttore di un elettromotore composto a tale oggetto poteva attrarre l'acido o la base d'un sale secondo la natura del liquido conduttore, od eccitatore che dir si voglia.

« Noi nelle mentovate investigazioni valendoci del galvanometro abbiamo potuto dare una più ampia estensione a queste ricerche (del Davy); per ora sarà sufficiente accennare, che costruendo con lastre di ferro e di rame un elettromotore ad una o più coppie, e valendosi per liquido conduttore di acqua acidulata, la direzione della corrente vitrea sarà dal ferro al rame, e pel liquido conduttore ritornerà al ferro, ma valendosi di una soluzione di solfuro di potassa, la direzione della corrente vitrea sarà dal rame al ferro, ecc. ecc. Del rimanente la diversa azione che un liquido acido può esercitare sopra metalli di diversa natura, è stata una delle più grandi difficoltà che abbiamo incontrato nel determinare l'ordine dei metalli relativamente alla loro elettricità per contatto. Becquerel e Nobili chiarirono poi questi ed altri fenomeni dell'elettromotore ».

Questo lavoro dell'Avogadro si trova ricordato nei principali vecchi trattati di fisica e di chimica, ed il Daguin (*Traité de Physique*, 1867, t. III, pag. 328) così ne discorre:

« Après la découverte du multiplicateur, MM. Avogadro et Michelotti montrèrent de nouveau qu'un couple plongé successivement dans différents liquides, présente son pôle positif tantôt d'un côté, tantôt de l'autre: fait capital, et inconciliable avec la théorie de Volta et de Davy. A partir de cette époque, beaucoup de physiciens travaillèrent à développer la théorie chimique de la pile, etc. ».

Le esperienze che servirono a sviluppare la teoria chimica della pila dovute a De la Rive, Becquerel, Pouillet, Despretz, ecc., sono posteriori a quelle fatte da Avogadro e Michelotti.

Thenard già nella 4^a edizione del suo *Traité de Chimie*, Paris 1824, t. I, p. 155, a proposito dei fenomeni elettrici prodotti dalle reazioni chimiche, scriveva:

« Les nouveaux moyens fournis par l'électromagnétisme permettent de faire un pas de plus; et si nous sommes encore fort éloignés de pouvoir expliquer le jeu des forces électriques dans les combinaisons, nous pouvons du moins constater qu'elles se développent, et par conséquent qu'elles agissent.

« Les premières expériences pour les rendre sensibles paraissent dues à M. Avogadro; il a constaté, au moyen du multiplicateur, que les métaux plongés dans l'acide nitrique dégagent de l'électricité et que le sens du courant qui l'établit alors dépend du degré de concentration de l'acide et de la durée de l'action. Ersted a fait des expériences pareilles... etc. Becquerel a aussi de son côté fait les mêmes expériences avec un multiplicateur, etc. ».

Berzelius, invece, nel suo voluminoso *Traité de Chimie*, ed. franc., 1838, vol. II, pag. 249, mentre ricorda le esperienze di Becquerel, nulla dice di Avogadro.

Questi lavori sulla pila sono molto bene apprezzati anche dal Matteucci il quale nel cenno necrologico dell'Avogadro scriveva (1856):

« Avogadro fu pure uno dei primi, dopo la scoperta del galvanometro, ad occuparsi di studi elettro-chimici, e fece con Michelotti alcune esperienze impor-
« tanti per la teoria chimica della pila ».

Ma l'elogio maggiore di queste ricerche dell'Avogadro fu fatto dall'Ersted, il quale nel 1823, cioè poco dopo pubblicata la Memoria di Avogadro, ne fece un largo riassunto in una sua Memoria: *Sur le multiplicateur électro-magnétique de M. Schweigger, et sur quelques applications qu'on en a faites*. Dopo accennate le ricerche di Seebeck e di Poggendorff, ecco quanto scriveva il celebre fisico danese intorno al lavoro di Avogadro (1):

« Il a trouvé, par les indications du multiplicateur électro-magnétique, que
« quelques métaux donnent, à l'instant qu'on les plonge dans l'acide nitrique con-
« centré, un effet contraire à celui qui se manifeste quelques momens après: ce
« changement n'a pas lieu dans l'acide nitrique délayé. Les couples métalliques
« qui ont fait voir cette propriété sont:

Plomb et bismuth,
Plomb et étain,
Fer et bismuth,
Cobalt et antimoine.

« M. Avogadro dit que l'effet qui a lieu à l'instant de l'immersion des métaux
« dans l'acide concentré, est le même que celui qu'on obtient dans l'acide délayé,
« et que c'est seulement à la longue que l'effet contraire se manifeste. J'ai répété
« l'expérience avec le plomb et le bismuth; elle m'a paru exacte, excepté seulement
« en cela qu'à la fin de l'expérience avec l'acide concentré, j'ai toujours eu l'effet
« que donne constamment l'acide délayé. J'ai encore trouvé que les barreaux de
« plomb et de bismuth, qui ont été plongés une fois dans de l'acide concentré, ne
« donnent, dans des expériences subséquentes avec le même acide, que l'effet
« constant de l'acide délayé, si on ne renouvelle pas leur surface avant de s'en
« servir. Ce renouvellement peut se faire non seulement par des moyens mécaniques,
« mais aussi avec de l'acide nitrique délayé.

« Il arrive souvent que les barreaux qui ont été dans de l'acide délayé, et qu'on
« n'a que légèrement essuyés, donnent, un instant, dans l'acide concentré, une
« déviation analogue à celle qu'on observe dans l'acide délayé: vraisemblablement
« par l'effet du liquide qui est resté sur leur surface; puis il donnent pendant
« quelques momens la déviation contraire, c'est-à-dire, la même qu'on observe
« quand on fait l'expérience avec des barreaux bien décapés: enfin, la déviation

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 1823 [2], t. XXII, pag. 361-365.

« se remet dans le même sens où elle se serait manifestée si l'on s'était servi pour
« conducteur liquide de l'acide délayé.

« Il est à remarquer que l'acide nitrique concentré attaque beaucoup plus for-
« tement le bismuth que le plomb, et qu'au contraire l'acide délayé attaque tres-
« fortement le plomb et presque pas le bismuth. Ainsi, il faut bien que le plomb
« se comporte comme le métal le plus positif dans l'acide délayé, et comme négatif
« dans l'acide concentré. Il reste seulement à expliquer pourquoi la déviation
« produite par l'acide concentré ne reste pas la même pendant toute l'expérience.
« Étant en voyage, je n'ai le temps ni de traiter à fond cette question ni d'exa-
« miner les expériences analogues racontées par M. Avogadro; mais je serai, en
« tout cas, heureux d'avoir contribué à appeler l'attention des physiciens sur
« cette classe d'expériences également intéressantes pour la théorie des solutions
« et pour celle de l'excitation du courant électrique.

« M. Avogadro cite encore le fait que l'arsenic se comporte envers l'antimoine
« comme métal positif dans l'acide nitrique concentré et comme négatif dans
« l'acide délayé. Ce phénomène paraît entièrement en rapport avec l'effet chimique
« qu'a l'acide sur les deux métaux, dans ses différens degrés de concentration.

« Parmi les expériences qu'on peut faire avec le multiplicateur électro-ma-
« gnétique, je citerai encore la suivante: si l'on plonge, à deux instans différens,
« deux morceaux d'un même métal dans un acide capable de les attaquer, celui
« des deux morceaux qui aura été plongé le premier se comportera envers l'autre
« comme le métal le plus positif. L'expérience se fait surtout très-bien avec deux
« lames de zinc et de l'acide sulfurique ou hydrochlorique délayé.

« Il serait bien intéressant d'examiner les changemens électro-magnétiques
« qui ont lieu pendant toutes les périodes de l'action des acides et des alcalis
« sur les métaux, et rien ne présente plus de facilité pour cet objet que le multi-
« plicateur que nous avons décrit dans cette Note.

« Voici l'ordre que les expériences de MM. Avogadro et Michelotti avaient
« établi entre les différens métaux, relativement à l'électricité qu'ils prennent par
« le contact, ou plutôt relativement à la direction du courant qui s'établit entre
« l'un et l'autre métal à l'aide d'un conducteur humide. La série commence par
« les métaux les plus négatifs et finit par les plus positifs:

« Platine, or, argent, mercure, arsenic, antimoine, cobalt, nickel, cuivre, bismuth,
« fer, étain, plomb et zinc.

« Cet ordre indique que chaque métal, combiné avec l'un quelconque de ceux
« qui le suivent à l'aide de l'eau acidulée, forme un circuit dans lequel le courant
« positif va du premier au second métal, dans la communication métallique
« établie entr'eux, et par conséquent du second au premier dans le conducteur
« humide; ce qui revient à dire que chaque métal se comporte comme corps
« négatifs par rapport à tous ceux qui le suivent dans la table, et comme corps
« positif à l'égard de tous ceux qui le précèdent.

« Ces résultats ne s'accordent pas, en quelques points, avec ceux que Volta
« avait obtenus à l'aide du condensateur électrique ; mais quel parti peut-on
« adopter à l'égard de ces différences, quand on voit que pour renverser, en
« employant toujours les mêmes métaux, la direction du courant indiquée par le
« sens de la déviation de l'aiguille aimantée du condensateur électro-magnétique,
« il suffit de changer le degré de concentration de l'acide qu'on emploie comme
« conducteur humide.

« Dans ces expériences, les physiciens italiens se sont généralement servis
« d'acide nitrique délayé pour conducteur humide ; mais en opérant sur l'or et le
« platine, il a fallu employer l'eau régale : l'acide nitrique n'attaquant pas ces
« métaux, ne donnait lieu à aucun développement électrique ; ce qui est une
« nouvelle preuve de la nécessité d'une action chimique pour la formation du
« courant voltaïque. Par la même raison, l'ordre électrique de l'or et de l'argent
« n'a pas pu être déterminé en se servant d'acide nitrique affaibli ; l'acide con-
« centré, au contraire, produisait à l'instant une déviation sensible de l'aiguille.
« MM. Avogadro et Michelotti disent avoir remarqué qu'une grenouille préparée
« est excitée par la seule interposition de la substance humide de son corps entre
« deux métaux hétérogènes, lors même que le contact n'ayant lieu que sur un
« très-petit nombre de points, on ne peut guère admettre d'action chimique sensible :
« dans ce cas, l'aiguille du condensateur électro-magnétique ne se dévie pas d'une
« manière appréciable ».

Fig. 1.

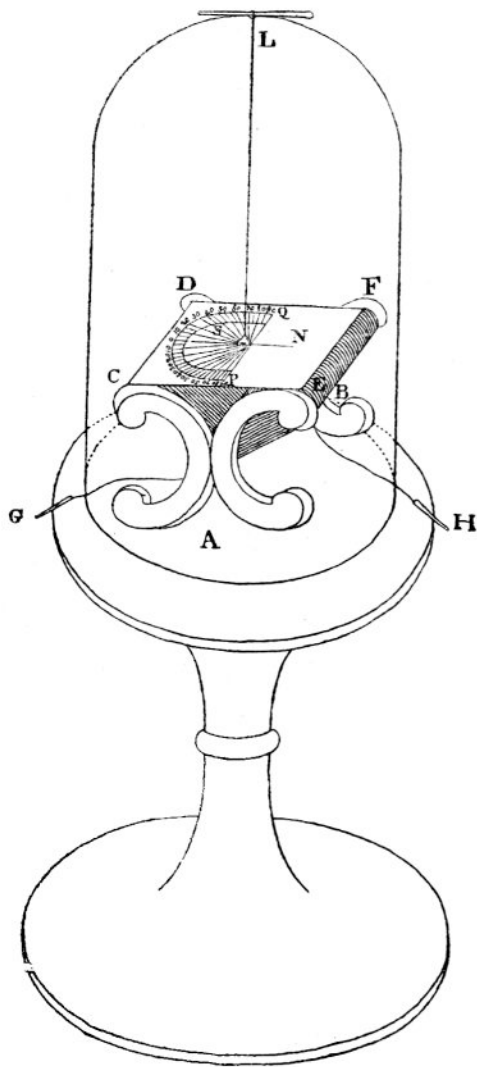


Fig. 2.

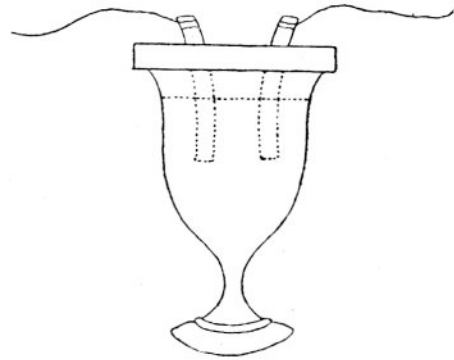
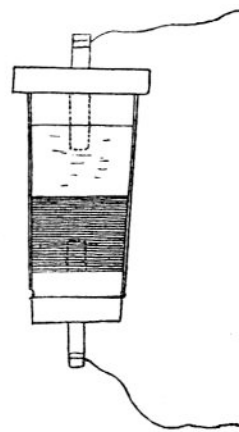


Fig. 3.



EXPÉRIENCES
SUR
QUELQUES POINTS DOUTEUX
RELATIFS À L'ACTION CAPILLAIRE ⁽¹⁾

Annales de Chimie et de Physique, Paris 1837, t. LXIV, pag. 409-443.



I. L'étude de l'ouvrage de M. Poisson, sur la théorie de l'action capillaire, m'ayant donné occasion de remarquer qu'il y avait encore, relativement à cette action, entre les diverses substances, quelques points de fait qui avaient besoin d'être éclaircis, je me déterminai à exécuter une suite d'expériences tendant à écarter les doutes qui se présentaient sur quelques uns de ces points, et à fixer plus exactement quelques données sur lesquelles il pouvait rester de l'incertitude. J'avais particulièrement en vue, en entreprenant ce travail, ce qui regarde l'action du mercure sur lui-même, et celle du verre et de l'eau sur le mercure; mais la liaison des matières m'entraîna à étendre aussi mes recherches à l'action capillaire qu'exercent sur le mercure quelques uns des métaux qui ne sont pas susceptibles de s'amalgamer avec lui, et à celle que l'huile et les autres corps gras exercent sur l'eau et sur le mercure. L'objet de ce Mémoire est d'exposer ces diverses expériences, les résultats immédiats que j'en ai obtenus et les conséquences que j'ai cru pouvoir en déduire.

II. La formule théorique, établie par M. Poisson, pour exprimer l'élévation ou la dépression h d'un liquide quelconque, dans un tube capillaire de très petit diamètre, est :

$$h = -\frac{ba^2}{\alpha} + \frac{\alpha}{b^3} \left[b^2 + \frac{2}{3} (1 - b^2)^{3/2} - \frac{2}{3} \right].$$

Dans cette formule, a^2 est une quantité qui dépend de l'action que les molécules du liquide exercent entre elles; b est le cosinus

de l'angle ω , obtus ou aigu, compris entre la partie extérieure de la normale à la surface du liquide menée par le point de contact du liquide avec le tube, et la perpendiculaire élevée du même point sur la paroi du tube de dedans en dehors de celui-ci, angle qui dépend à la fois de l'action des molécules du liquide entre elles, et de celle de la substance du tube sur le liquide; et a est le rayon de la section du tube.

Lorsque le liquide mouille parfaitement la substance du tube, on a $\omega = 180^\circ$ ou $\cos \omega = b = -1$, et par là $h = \frac{a^2}{a} - \frac{1}{3}a$.

Les valeurs de a^2 , et de ω ou de b , ne peuvent être déterminées que par expérience pour un liquide, et une matière donnée du tube. On peut déterminer a^2 pour un liquide donné dont on ait observé l'élévation dans un tube de substance quelconque, qui en soit complètement mouillé et d'un rayon connu, en appliquant à cette observation la deuxième de ces formules, qui ne contient point b . Pour obtenir ensuite la valeur de b , et par là de l'angle ω dans le contact de ce même liquide avec un tube de substance donnée, non susceptible d'en être parfaitement mouillé, il faudra faire une observation de l'élévation ou dépression de ce liquide dans un tube de cette substance, appliquer à cette observation l'expression générale de h fournie par la première formule ci-dessus, en y substituant pour a^2 sa valeur déjà connue, et en tirer la valeur de b ; car quant à l'observation immédiate de la grandeur de l'angle ω , il serait à peu près impossible de la faire avec une exactitude suffisante pour cet objet.

On peut aussi déterminer à la fois a et b , en combinant l'observation de l'élévation ou dépression du liquide dans le tube de substance donnée avec celle de quelques autres phénomènes pour lesquels M. Poisson a aussi donné des formules qui renferment ces deux quantités, comme la formule générale de l'élévation ou dépression dans

les tubes. Tels sont l'élévation ou la dépression du bord du liquide dans un vase de grandeur indéfinie, ou près d'une lame qu'on y plonge, formée de la substance solide proposée; et l'épaisseur d'une large goutte de liquide dont il s'agit, posée sur un plan de cette substance; mais ces observations sont aussi très difficiles à faire avec précision.

III. Pour l'eau, la valeur de α^2 a été déterminée par son élévation dans des tubes de substance susceptible d'en être parfaitement mouillée, telle que le verre, et elle est maintenant bien connue par les observations de M. Gay-Lussac. Il n'en a pas été de même pour le mercure; on n'a pour ce liquide aucune observation de ce genre, et on ne pouvait en conséquence déterminer la valeur de α^2 y relative, que conjointement avec celle de b ou de $\cos \omega$, en contact avec une substance donnée, par la combinaison des divers genres d'observations dont j'ai parlé. Laplace, dans son supplément à la théorie de l'action capillaire, qui fait partie de la mécanique céleste, avait adopté relativement au mercure et au verre, pour une constante, qui, dans sa notation, répond à $2 \alpha^2$ des formules de M. Poisson, la valeur 13, le millimètre étant pris pour l'unité de longueur, et par conséquent $\alpha^2 = 6,5$; et pour l'angle que nous avons désigné par ω , celui de $43^\circ 12'$, qui donne $\cos \omega = b = 0,72897$: valeurs qu'il dit lui avoir été données pour résultat moyen par la comparaison de plusieurs phénomènes capillaires observés avec la théorie, sans indiquer ces phénomènes, ni la manière dont il leur a appliqué le calcul. Ce sont ces valeurs qui ont servi de base à la table des dépressions du mercure, dans les tubes de différens diamètres, calculée par Bouvard, et que Laplace a insérée dans la *Connaissance du temps*, pour 1812 (a).

(a) C'est par inadvertance que j'ai dit dans mon mémoire que Laplace avait, dans sa Théorie de l'action Capillaire, assigné à l'angle ω pour le mercure en contact avec le verre une valeur différente de celle qu'il a prise pour base dans le calcul de la

M. Poisson, dans sa *Théorie de l'action capillaire*, a considéré l'angle ω au contact de la surface du mercure avec le verre, dans un état ordinaire, comme le même qui aurait lieu au contact d'une paroi d'eau, en partant de la supposition que le verre, dans cet état, est toujours couvert d'un voile d'humidité qui, malgré son peu d'épaisseur, agit sur le mercure, comme le ferait une telle paroi. En conséquence, il crut pouvoir déterminer en même temps la valeur de a^2 relative au mercure, et celle de b ou $\cos \omega$ relative au contact du mercure et du verre, en combinant l'équation fournie par l'observation d'un des phénomènes dont nous avons parlé ci-dessus, dépendans de l'action capillaire entre le mercure et le verre, savoir, celle de l'épaisseur d'une large goutte de mercure placée sur un plan de verre, avec l'observation de la dépression d'une colonne de mercure, surmontée d'une couche d'eau dans un tube bien mouillé par ce dernier liquide: genre de phénomène pour lequel M. Poisson a déduit de sa théorie une formule particulière qui contient la quantité $a^2 b$, a^2 étant ici relatif au liquide inférieur, et b le cosinus de l'angle ω qui aurait lieu au contact de ce liquide avec une paroi qui serait formée par le liquide supérieur, dont le tube est mouillé. Il a appliqué ce calcul aux résultats des observations de M. Gay-Lussac, relatives à ces deux phénomènes; il en a déduit, pour la valeur de a^2 , relative à l'action du mercure sur soi-même $a^2 = 6,5262$, ou $a = 2,5546$, le millimètre étant toujours pris pour l'unité de longueur et pour la valeur de b ou du cosinus de l'angle ω , supposé le même au contact soit du verre, soit d'une paroi d'eau, $\cos \omega = 0,70091$, qui répond à $\omega = 45^\circ 30'$, valeurs un peu différentes de celles admises par Laplace.

table citée dans la *Connaissance du Temps*, n'ayant pas fait attention que Laplace se servait là de la division centésimale du quart de cercle; les 48° centésimaux qu'il avait indiqués pour cet angle équivalent en effet à $43^\circ 12'$ sexagésimaux.

En introduisant ces valeurs de a^2 et de b dans la formule générale de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, M. Poisson établit, pour la dépression du mercure, dans un tube de verre d'un rayon quelconque α , une expression qui, en négligeant un troisième terme en α^3 se réduit à $\frac{4,5746}{\alpha} - 0,1932.\alpha$.

IV. La raison qui a fait préférer à M. Poisson l'usage de l'observation relative au mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube mouillé, à celle de la dépression du mercure dans un tube sans eau, outre la simplicité plus grande de l'équation qu'on en tire, est peut-être la considération que la première soit moins sujette aux erreurs provenant du frottement qui peut s'opposer au libre mouvement du mercure sur la surface du verre. Mais la supposition que l'angle dont b est le cosinus soit le même dans les équations tirées des deux phénomènes dont nous avons parlé, savoir, au contact du verre dans son état ordinaire, et au contact d'une paroi d'eau, ne paraît pas admissible *a priori*; et en tout cas, elle ne serait pas applicable au verre dépouillé de tout voile humide, tel qu'on doit le supposer par exemple dans l'intérieur des tubes barométriques.

Néanmoins, on ne peut douter que les valeurs de a^2 et de b , ainsi déterminées, ne conviennent au moins prochainement à l'action du verre dans son état ordinaire sur le mercure, puisque la formule dont nous venons de parler pour la dépression du mercure dans les tubes capillaires, fondée sur ces valeurs, s'accorde de près avec les observations relatives à cette dépression, et en particulier avec une observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans un tube de verre de 0^{mm},9525 de rayon qu'il a trouvée de 4^{mm},69, et pour laquelle la formule ci-dessus, réduite à deux termes, donne 4,62. Aussi trouve-t-on, pour le mercure en contact avec le verre dans l'état

ordinaire, des valeurs de a^2 et de b peu différentes de celles de M. Poisson, en combinant l'équation déduite de l'observation de M. Gay-Lussac de l'épaisseur de la goutte de mercure sur un plan de verre, d'après la formule de M. Poisson pour ce genre de phénomènes, avec celle donnée par la formule générale de l'élévation ou de la dépression d'un liquide dans les tubes capillaires, appliquée à l'observation même de M. Gay-Lussac, dont nous venons de parler, de la dépression du mercure dans le tube de verre de $0^{\text{mm}},9525$ de rayon: détermination qui est alors tout-à-fait indépendante de ce qui a lieu pour le mercure en contact avec une paroi d'eau. On satisfait en effet à ces deux équations réunies, comme on peut voir dans mon Mémoire, en prenant $a^2 = 6,5587$ on a $a = 2,5610$, et $b = \cos \omega = 0,7072$, qui répond à $\omega = 44^{\circ},55'$. Les valeurs de a^2 et de a ne sont, comme on voit, qu'un peu plus grandes que celles de M. Poisson, et l'angle ω plus aigu d'environ $35'$; et si on substitue maintenant ces valeurs dans la formule de M. Poisson, relative à la dépression du mercure dans un tube mouillé, et sous une couche d'eau, appliquée à l'observation de M. Gay-Lussac sur ce phénomène, on trouve pour la valeur de b , au contact du mercure avec une paroi d'eau que M. Poisson a supposée *a priori* identique avec celle qui a lieu au contact entre le mercure et le verre, $b = 0,6968$, qui répond à $\omega = 45^{\circ},50'$, angle qui n'est que de $55'$ plus obtus que celui trouvé par le contact avec le verre.

V. Mais ces valeurs de a^2 et de b , relatives à l'action du mercure sur soi-même, et à celle du verre sur lui, étant toujours en partie fondées sur un phénomène difficile à observer exactement, et dont l'erreur peut avoir une grande influence sur les résultats dont il s'agit, j'ai cru devoir chercher à déterminer plus directement la valeur de a^2 pour le mercure, d'une manière analogue à ce qu'on a pratiqué pour

l'eau, savoir, par son élévation dans un tube qui en soit mouillé : valeur qui, substituée dans la formule relative à l'élévation ou dépression des liquides de matière donnée, devait donner ensuite plus exactement aussi la valeur de b relative au contact du mercure, soit avec le verre, soit avec une paroi d'eau. Or, les tubes *amalgamés* à leur surface intérieure peuvent seuls être considérés comme susceptibles d'être parfaitement *mouillés* par le mercure, ou comme ayant leurs parois formées de ce métal liquide même. J'ai donc entrepris des observations de ce genre, savoir, j'ai cherché à déterminer l'élévation que le mercure offrirait dans un tube capillaire formé d'un métal susceptible de s'amalgamer avec lui, et qu'on y plongerait, après l'avoir en effet bien amalgamé intérieurement.

L'opacité des tubes métalliques ne permettant pas d'observer l'élévation ou la dépression des liquides dans leur intérieur, due à l'action capillaire, ni en plongeant les tubes dans le liquide, ni en les faisant communiquer avec les vases qui le contiennent, je pensai d'abord à me procurer un appareil commode pour observer l'élévation du mercure qui devait avoir lieu dans les tubes amalgamés que je voulais mettre en expérience (fig. 1.^e) (*a*). Celui que j'employai consiste essentiellement dans une colonne verticale, portée sur un piédestal,

(*a*) Un piédestal en bois *AB* (fig. 1.^e), formé d'une planchette horizontale soutenue par trois pieds, porte, à une de ses extrémités *B*, une colonne cylindrique de laiton *BC*, y fixée verticalement, le long de laquelle peut glisser le curseur *D*; on fait monter ou descendre lentement celui-ci par le moyen d'une vis *GE* dont la tête tourne dans la pièce *CF* fixée à l'extrémité supérieure de la colonne, et qui a son écrou en *E* dans l'oreille du curseur qu'elle traverse. Ce curseur porte un gros fil de fer recourbé, la convexité en haut, *DIH*, à l'extrémité duquel est fixée une pince ou porte-pièce *H* en fer, qui a la forme d'un anneau plat, mais épais; on peut faire entrer dans cet anneau un tube quelconque *MN* d'un diamètre extérieur un peu moindre que celui de son ouverture, et l'y retenir dans une position verticale à l'aide d'une vis de pression dont on voit la tête en *L*. Après

le long de laquelle on peut faire monter ou descendre, au moyen d'une vis, un curseur portant un bras horizontal, auquel le tube est fixé en position verticale par une pince à vis. Cette disposition me permettait de plonger plus ou moins, et d'une manière graduée et mesurable, le tube dans un vase rempli de mercure, placé sur le pied même de l'instrument, jusqu'à ce que ce liquide s'y montrât par les bords de sa surface concave à son orifice supérieur; l'élévation que le bord du tube présentait alors au dessus de la surface plane du mercure dans le vase, et qui était indiquée par une division en millimètres, tracée tout autour du tube même à l'extérieur, me donnait l'élévation du bord de la colonne liquide contenue dans le tube, au dessus du niveau extérieur; il était facile d'évaluer ensuite, d'une manière suffisamment exacte, la flèche du milieu de la concavité du mercure dans le tube, de manière à en déduire l'élévation du point du milieu au dessus de ce même niveau. J'ai fait les expériences

avoir élevé la pince avec le tube y fixé autant que cela est nécessaire, par le moyen de la vis GE , on met sur le piédestal même de l'instrument, au-dessous du tube ainsi soutenu, un vase de verre $PQRS$, rempli de mercure, et on abaisse ensuite par le moyen de la même vis le curseur et la pince, de manière à faire plonger le tube dans ce liquide, jusqu'à ce qu'on le voye paraître à l'ouverture supérieure du tube. On peut ensuite donner au tube, par le moyen de la vis GE , tous les mouvemens d'ascension, et de descente qu'on juge à propos pour s'assurer de la hauteur moyenne à laquelle le tube doit être retenu pour que le bord de la surface concave du mercure dans le tube atteigne précisément le bord de celui-ci. On observe alors la hauteur de ce bord, et par là de la colonne du mercure dans le tube au-dessus du niveau extérieur PQ , en faisant passer le rayon visuel à travers les parois transparentes du vase de verre, de manière à raser la surface plane du mercure dans ce vase; on compte sur la division tracée extérieurement sur le tube même le nombre de millimètres de la portion du tube qui se trouve au-dessus de ce niveau, et on tient compte de la hauteur à laquelle on peut évaluer la flèche de la concavité de la surface du mercure dans le tube. Quoique la division sur le tube ne soit tracée qu'en millimètres, on peut estimer aisément les moitiés, et les quarts de millimètre.

dont il s'agit avec des tubes de laiton d'étain et de cuivre; elles m'ont donné toutes à peu près les mêmes résultats, mai celles qui me paraissent mériter le plus de confiance sont celles qui ont été faites avec le tube de cuivre.

Le tube dont j'ai fait usage avait 20 millimètres juste de longueur; son diamètre intérieur, déterminé par le poids de mercure qu'il se trouva contenir, lorsqu'il en était entièrement rempli, était de $2^{\text{mm}},70$, ou son rayon de $1^{\text{mm}},35$. J'observerai d'abord qu'ayant mis en expérience ce tube, après l'avoir bien nettoyé en dedans, avant d'en avoir amalgamé la surface, le mercure dans lequel je l'enfonçai, ne put jamais monter à l'orifice, même lorsque le bord supérieur du tube était au niveau du mercure du vase: ce qui montre que le mercure éprouve une dépression dans le tube de cuivre, tant que sa surface est dans son état naturel, et avant que le mercure ait eu le temps de l'attaquer sensiblement. Pour amalgamer ensuite exactement les parois intérieures de ce tube, j'en bouchai une des extrémités avec une boule de cire, je le remplis entièrement de mercure, en le tenant verticalement de manière que le mercure faisait une convexité au dessus de son bord supérieur, et je le laissai en cet état plus de vingt-quatre heures. L'extrémité supérieure est celle que j'ai eu soin, par la suite, de laisser toujours en haut, lorsque je plongeai le tube dans le mercure, dans les expériences d'ascension par l'action capillaire, après l'amalgamation. Et comme j'ai répété et varié ces expériences pendant plusieurs jours consécutifs, je remplissais de nouveau le tube de mercure de la même manière, à la fin des expériences de chaque jour, pour le garder, ainsi rempli, en situation verticale jusqu'au moment des expériences du lendemain. Le tube était alors évidemment blanchi par le mercure dans son intérieur, et dans ses bords qui avaient été en contact prolongé avec le mercure. Je le mis en expérience dans mon appareil, en

l'enfonçant d'abord entièrement dans le mercure, afin qu'on pût le considérer comme bien *mouillé* par ce liquide, qui devait nécessairement s'attacher à la surface amalgamée, puis l'élevant doucement, le mercure dans son intérieur suivait le bord, à mesure que je l'élevais; j'observais la hauteur du bord du tube au dessus du niveau dans le vase, d'après l'échelle tracée sur la surface extérieure du tube, lorsque le mercure dans le tube avait pris une surface bien concave, sans que son bord eût quitté sensiblement le bord du tube. Je frappais alors à petits coups l'appareil, pour détruire les effets accidentels de la résistance du frottement, et si, comme il arrivait quelquefois, les bords de la surface concave du mercure dans le tube, quittaient sensiblement le bord du tube en s'abaissant, j'enfonçais un peu le tube jusqu'à ce qu'il y eût de nouveau coïncidence entre les bords de la concavité du mercure et le bord du tube, ou bien j'évaluais à vue, lorsqu'il ne s'agissait que de quelques fractions de millimètre, l'abaissement qui avait eu lieu, et je notais l'élévation définitive qui en résultait pour le point du milieu de la concavité au dessus du niveau de la surface du mercure dans le vase, en ayant égard à la flèche de la concavité qui devait être, et qui paraissait en effet à l'œil peu différente du rayon du tube, savoir, $1^{\text{mm}}\frac{1}{3}$; je variaais ensuite l'expérience, en élevant d'abord le tube au point que le mercure y contenu quittât entièrement son bord supérieur et se trouvât de plusieurs millimètres au dessous; puis l'enfonçant de nouveau jusqu'à ce que les bords de la concavité du mercure fussent arrivés encore au bord du tube, en frappant toujours de temps en temps de petits coups sur l'appareil. L'élévation de la colonne au dessus du niveau extérieur dans le vase, déterminée dans cette circonstance, était en général un peu moindre que celle qui avait lieu, en élevant peu à peu le tube d'abord plongé en entier dans le mercure, le frottement

agissant maintenant en sens opposé, c'est-à-dire tendant à maintenir le mercure plus bas dans le tube, au lieu d'en favoriser l'élévation. La moyenne de toutes les expériences m'a donné $3^{\text{mm}},5$ pour l'élévation du mercure qui avait lieu dans ce tube amalgamé. J'ai dit que son diamètre intérieur, avant l'amalgamation, avait été trouvé de $2^{\text{mm}},70$, ou son rayon de $1^{\text{mm}},35$, l'amalgamation ne parut pas avoir changé sensiblement ce diamètre; cependant, comme on pouvait remarquer une petite corrosion dans son bord supérieur, qui avait été le plus constamment dans le mercure dans l'intervalle des expériences d'un jour à celles de l'autre, j'ai cru devoir évaluer à $1^{\text{mm}},4$ le rayon moyen du tube dans la partie où le mercure s'arrêtait. La température à laquelle toutes ces expériences ont été faites n'a varié qu'entre 10° et 14° centig.; en sorte qu'on peut les considérer comme se rapportant à environ 12° centig., température peu différente de celle à laquelle ont été faites les observations de M. Gay-Lussac, dont j'ai parlé plus haut. Cela posé, en appliquant à ce résultat présenté par le tube amalgamé la formule pour l'élévation des liquides dans les tubes capillaires qui en sont mouillés, on aura, pour déterminer la constante α^2 , relative à l'action du mercure sur soi-même, l'équation $3,5 = \frac{\alpha^2}{1,4} - 0,47$, de laquelle on tire $\alpha^2 = 5,56$, et par là $\alpha = 2,357$, ou avec deux décimales $2,36$, au lieu de $\alpha^2 = 6,53$, et $\alpha = 2,55$, valeurs à quoi se réduisent celles admises par M. Poisson, en les bornant à deux décimales, ou de $\alpha^2 = 6,56$, et $\alpha = 2,56$ que nous a données ci-dessus la combinaison des expériences de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure et sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires. Si l'on cherche par le calcul quelle est l'élévation que le mercure aurait dû présenter dans notre tube amalgamé, pour donner pour α^2 et pour α les unes ou les autres de ces valeurs, fort

peu différentes entre elles, on trouve $4\frac{1}{2}$ millimètres, valeur que mes observations paraissent absolument exclure comme excessive. Les expériences de Guyton de Morveau sur l'adhésion du disque des métaux susceptibles d'amalgamation, à la surface du mercure, calculée par la formule de M. Poisson pour ce genre de phénomènes, donneraient au contraire, comme on peut voir dans mon Mémoire, des valeurs de α^2 et de a encore inférieures à celles déduites de mes expériences sur les tubes amalgamés; mais Guyton ne paraît pas avoir eu soin de bien amalgamer ses disques, avant de les mettre en expérience, et ses résultats ont dû rester en conséquence au dessous du vrai.

VI. En supposant maintenant que la valeur $\alpha^2 = 5,56$, que les expériences sur les tubes amalgamés nous ont donnée, soit à peu près exacte, nous pouvons chercher à déterminer b ou le cosinus de l'angle ω qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire, en faisant entrer cette valeur dans la formule fournie par l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans le tube de verre de $0^{\text{mm}},9525$ de rayon, citée plus haut. Or, je trouve qu'on satisfait à cette équation en prenant $b = 0,8440$, ce qui répond à $\omega = 32^{\circ}\frac{1}{2}$ environ, au lieu de $45^{\circ}\frac{1}{2}$ admis par M. Poisson, ou près de 45° que j'avais déduit plus haut des expériences de M. Gay-Lussac sur le mercure en contact avec le verre.

D'après ces valeurs $\alpha^2 = 5,56$ et $b = 0,844$, la formule générale, pour la dépression du mercure dans un tube de verre de rayon α , deviendrait $h = \frac{4,6926}{\alpha} - 0,2470 \alpha$, au lieu de $h = \frac{4,5726}{\alpha} - 0,1932 \alpha$, formule de M. Poisson réduite à deux termes.

Cette détermination de la valeur de b , et par là de l'angle ω au contact du mercure avec le verre, en partant de la valeur de α^2 trouvée par les expériences sur les tubes amalgamés, est d'ailleurs

déduite, comme on a vu, de l'observation de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans un tube de verre. Pour avoir tous les résultats entièrement fondés sur mes expériences, j'ai cru devoir faire moi-même des observations sur la dépression du mercure dans les tubes de verre, d'autant plus que les observations d'autres physiciens à cet égard ne sont pas tout-à-fait conformes à celles de M. Gay-Lussac, et que le frottement du mercure avec le verre peut occasionner des altérations accidentelles assez considérables dans cette dépression. Ce phénomène ne pouvant être observé immédiatement, comme l'ascension des liquides à surface concave, dans des tubes simplement plongés dans le liquide, je me suis servi, pour ces expériences sur la dépression du mercure, ainsi que pour d'autres dont il sera parlé ci-après, d'un appareil qu'on peut appliquer également aux observations de dépression ou d'élévation dans des tubes de substance transparente, et qui consiste essentiellement dans un tube recourbé, communiquant avec un réservoir contenant le liquide, et disposé de manière à pouvoir mesurer exactement les différences de niveau du liquide dans le tube et dans le réservoir (fig. 2.^e) (a). Le

(a) Il est représenté dans la fig. 2.^e

ABCD est un vase cylindrique de verre assez grand pour pouvoir être considéré comme indéfini relativement à l'action capillaire; il est entièrement ouvert à sa partie supérieure, et pourvu inférieurement d'un goulot, auquel on peut appliquer un bouchon de liège *E*. Ce bouchon est percé dans son axe pour recevoir l'extrémité d'un tube de verre capillaire un peu épais, qui y entre bien serré pour communiquer avec la capacité intérieure du vase, sans que le liquide puisse se faire un passage entre le tube et le bouchon, non plus qu'entre le bouchon, et les parois du goulot. Ce tube se recourbe ensuite en *F'* vers le haut, et prend une direction verticale *KG* à côté, et à peu de distance de la paroi extérieure du vase *ABCD*. Le tout est fixé sur une monture en bois *DIML*, composée d'une planchette horizontale *LM* posée sur trois pieds, qui en forme le piédestal, d'un montant ou planchette verticale *DIQP*, et d'une traverse supérieure *DI*. La face antérieure de celle-ci répond à la section verticale passant par l'axe du vase dans

tube que j'ai appliqué à cet appareil, pour les expériences sur le mercure, avait, dans sa partie verticale, d'après le poids du mercure qui était contenu dans une portion déterminée de sa longueur, le diamètre de $1^{\text{mm}},60$, ou le rayon de $0^{\text{mm}},80$. Par un grand nombre d'observations faites, les unes en inclinant d'abord l'appareil de manière que le mercure descendît dans le tube, et observant ensuite le point auquel il montait, après le rétablissement dans la situation horizontale, les autres en l'inclinant au contraire de manière que le mercure montât dans le tube, puis le remettant doucement dans sa position naturelle, et frappant dans tous les cas de petits coups latéralement sur la monture de l'appareil, pour aider le mercure à vaincre les résistances accidentelles du frottement, etc., j'ai trouvé, par une moyenne entre toutes les observations, une dépression de $5^{\text{mm}} \frac{1}{8}$, ou soit $5^{\text{mm}},125$: la température était encore, pendant ces expériences, entre 10° et 14° centig.

Cette dépression de mercure $5^{\text{mm}},125$, dans un tube de $0^{\text{mm}},8$ de rayon, introduite avec la valeur $5,56$ de a^2 que j'ai trouvée par les

le plan de la figure. Le goulot du vase entre dans une échancrure demi-circulaire pratiquée dans cette traverse, et y est retenu par une autre pièce de bois échancrée de même et fixée par deux vis. A cette même traverse est aussi attachée par des vis, et latéralement au vase une plaque de laiton *BHIC* portant une échelle en millimètres, qui se trouve dans le même plan de la section verticale du vase, et en contact avec la paroi extérieure de celui-ci par un de ses côtés. La partie ascendante du tube recourbé s'applique à la face antérieure de cette plaque, en sorte qu'en lisant dans l'échelle la division à laquelle répond le niveau ab du liquide dans le vase, et celle à laquelle répond le sommet c du sommet de la colonne liquide dans le tube, on a la différence de niveau en millimètres, dont on peut aisément évaluer aussi les moitiés et les quarts, différence qui s'observe d'ailleurs immédiatement dans le petit intervalle dont le tube est distant du vase.

Par la disposition de l'appareil que je viens de décrire on peut détacher le vase de sa monture, en séparer le tube pour le nettoyer, le chauffer, le mouiller ou l'enduire intérieurement d'une substance quelconque, et substituer des tubes de différents diamètres intérieurs, de manière à varier à volonté les expériences.

expériences sur les tubes amalgamés, dans la formule générale de l'élévation ou de la dépression des liquides dans les tubes citée plus haut, donne pour la détermination de b une équation à laquelle je trouve qu'on satisfait en prenant $b = 0,7621$, ce qui répond à $\omega = 40^\circ 21$ ou environ $40^\circ \frac{4}{5}$. Tel serait donc l'angle de la surface du mercure avec le verre, donné par la combinaison de mes expériences sur l'élévation du mercure dans les tubes amalgamés et sur sa dépression dans le tube de verre, au lieu de $32^\circ \frac{1}{2}$ seulement qui résultait de la combinaison des premières de ces expériences avec celles de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. On voit que cette valeur s'approche beaucoup plus de celle qui résultait de la combinaison des observations de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure, et sur la dépression de ce liquide dans les tubes de verre et qui diffère peu elle-même de celle admise par M. Poisson, d'après d'autres considérations. Quant à la valeur adoptée par Laplace, dans la table citée ci dessus, celle que nous venons de trouver n'en diffère que de 3° environ.

En substituant ces valeurs de a^2 et de b , $a^2 = 5,56$, et $b = 0,7621$ dans la formule générale approché de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, elle fournit, pour la dépression du mercure dans un tube de rayon α , l'expression $h = \frac{4,2373}{\alpha} - 0,2146 \alpha$, qui donne en général des dépressions un peu moindres que celle adoptée par M. Poisson, et que celle que j'avais déduite ci-dessus des expériences de M. Gay-Lussac sur cette dépression, combinées avec les miennes sur l'ascension du mercure dans les tubes amalgamés.

VII. En supposant maintenant à la constante a^2 , dépendante de l'action du mercure sur soi-même, la valeur $5,56$ que mes expériences sur les tubes amalgamés lui assignent, nous pouvons aussi calculer

la valeur de l'angle ω , qui aurait lieu au contact de la surface du mercure avec une paroi d'eau, et dont nous n'avons pas cru pouvoir admettre *a priori* l'égalité avec celui qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire. Il ne faut pour cela qu'introduire cette valeur de α^2 dans la valeur de $\alpha^2 b$, fournie par l'observation de M. Gay-Lussac, relative à la dépression du mercure dans un tube capillaire mouillé d'eau, et où la colonne de mercure était couverte d'une couche d'eau, selon la formule de M. Poisson pour cet objet. Cette valeur, dont M. Poisson a déjà fait usage, est $\alpha^2 b = 4,5704$; on aura donc $5,56 b = 4,5704$, d'où $b = 0,8220$: ce serait là le cosinus de l'angle ω au contact entre le mercure et une paroi d'eau, ce qui répond à $34^\circ 43'$ pour la valeur de cet angle. Elle dépasserait, quoique de fort peu, celle de l'angle qui aurait eu lieu au contact entre le mercure et le verre, en le calculant par notre valeur de α^2 , combinée avec l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires, savoir, $32 \frac{1}{3}$; mais elle serait au contraire notablement moindre que $40 \frac{1}{3}$ que j'ai déduit pour cet angle au contact du verre, de la même valeur de α^2 , combinée avec les résultats de mes propres expériences sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. Mais encore ici, pour avoir une valeur de cet angle, au contact avec le mercure et l'eau déterminé entièrement par mes propres observations, et comparable aux autres résultats donnés par la réunion de celles-ci, j'ai cru devoir faire moi-même une observation du genre de celle de M. Gay-Lussac, dont je viens de parler, savoir, sur la dépression du mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube de verre mouillé.

Je me suis servi, pour les expériences sur ce point, du même appareil à tube recourbé dont j'ai parlé pour les observations de la dépression du mercure dans le verre sans eau. J'ai introduit pour

cela un peu d'eau dans la partie verticale du tube, puis j'ai versé le mercure dans le vase; ce liquide, passant dans le tube, chassa l'eau devant lui, mais en la traversant en partie; en sorte qu'il resta d'abord quelques globules d'eau interposés dans la colonne de mercure; je les en chassai en frappant doucement l'appareil, en sorte que la colonne de mercure se trouva enfin sans interruption dans le tube, et en contact avec la couche d'eau qui la recouvrait. J'avais soin, avant chaque observation, d'incliner l'appareil de part et d'autre, afin de faire bien mouiller d'eau les parois du tube, tant au dessus de la couche d'eau que dans la partie occupée par le mercure. J'observais d'ailleurs la position de la colonne composée, alternativement à la suite des inclinaisons en sens opposé, pour compenser les effets du frottement. Le résultat de la série des expériences de ce genre, qui me paraît mériter le plus de confiance, est que dans mon tube de 1^{mm},6 de diamètre intérieur ou 0^{mm},8 de rayon, et la colonne de mercure étant surmontée d'une couche d'eau de 8^{mm},3 d'épaisseur, prise entre le point le plus bas de la surface concave supérieure de l'eau, et le sommet de la colonne de mercure, la dépression était par une moyenne 5^{mm},195. La température, pendant ces expériences, était d'environ 12° centig.

En appliquant à ce résultat la formule de M. Poisson pour cet objet, on trouve $a^2 b = 3,849$, valeur un peu moindre que celle déduite de l'expérience de M. Gay-Lussac 4,5704. En faisant $a^2 = 5,56$, on aura, selon mon observation, $b = \cos \omega = \frac{3,849}{5,56} = 0,6923$, ce qui donne pour l'angle du mercure en contact avec une paroi d'eau, 46° 11', ou à peu près 46°, valeur notablement plus grande que celle que nous avons trouvée par notre détermination de a^2 pour le mercure, combinée avec mes expériences sur la dépression du mercure dans

les tubes capillaires, pour l'angle du mercure avec le verre, savoir, $40^{\circ} \frac{1}{3}$. Il s'ensuivrait donc de l'ensemble de mes expériences que la surface du mercure serait un peu moins convexe en contact avec une paroi d'eau qu'avec une paroi de verre, ou, en d'autres termes, que l'eau exercerait une action plus forte sur le mercure que n'exerce le verre. On se serait plutôt attendu au contraire, d'après la densité considérable du verre comparée à celle de l'eau; mais on verra ci-après quelques réflexions à cet égard.

VIII. Mais quel que soit l'angle que la surface du mercure fait avec le verre dans son état ordinaire et qui, combiné avec l'action du mercure sur lui-même, détermine la dépression du mercure dans les tubes capillaires, il reste maintenant à savoir, si cet angle est le résultat de l'action de la substance même du verre sur le mercure, ou s'il dépend en partie du moins de l'eau et de l'air, qu'on peut supposer adhérens à la surface du verre dans cet état, et si par conséquent cet angle et la dépression du mercure qui en est la suite, restent constans dans tous les états du verre, ou si cet angle et cette dépression changent, lorsqu'on cherche à dépouiller le verre de ce voile d'eau et d'air dont il peut être revêtu; d'autant plus que l'égalité approchée que quelques unes des combinaisons des expériences permettent encore d'admettre, comme on a vu, entre l'angle de la surface du mercure avec le verre dans son état ordinaire, et celui avec une paroi d'eau, paraîtrait pouvoir servir d'appui à la supposition, que c'est à une couche d'eau appliquée à la surface du verre et non à la substance même du verre que l'on doit attribuer le degré d'action que le verre exerce sur le mercure, dans son état ordinaire.

Les résultats de la comparaison que Cavendish a faite autrefois des indications d'un baromètre à large cuvette avec celles d'un baromètre à siphon, dans la supposition que l'action capillaire soit égale

dans les branches de ce dernier, s'accordent d'assez près avec les dépressions calculées d'après l'effet de la capillarité dans le verre à l'état ordinaire, soit par les données de Laplace, selon la table que Bouvard en a déduite, soit par la formule et les valeurs de a^2 et de b , admises par M. Poisson, pour porter à croire qu'il n'y a pas de différence notable dans l'action du verre sur le mercure, soit qu'il se trouve exposé à l'air, comme à l'ordinaire, soit qu'il soit placé dans le vide sec, tel qu'on doit le supposer au haut d'un baromètre; quoique, en ce cas, on ne puisse guère admettre, comme je l'ai déjà dit, que le verre retienne à sa surface le voile d'eau qu'on voudrait y supposer dans l'état ordinaire. Cependant, plusieurs physiciens ont cru remarquer que dans les baromètres à siphon, le mercure offre constamment une surface moins convexe dans la longue branche, au dessous du vide barométrique, que dans la courte, dont l'intérieur communique avec l'air libre; d'où il suivrait que la force de dépression doit y être moindre et que dans les baromètres à large cuvette l'effet de la capillarité ne doit pas être considéré comme égal à celui qui a lieu dans les tubes ouverts. Il paraît même que Lavoisier et Laplace ont réussi à obtenir un baromètre à surface plane, et par conséquent exempt de l'effet de la capillarité, et ont attribué ce fait à l'exclusion complète de l'humidité. On sait en outre que plus anciennement Casbois a publié des expériences par lesquelles il était parvenu à faire prendre au mercure une surface plane, et même concave, dans les tubes de verre, et cela en faisant bouillir le mercure dans ces tubes mêmes un grand nombre de fois: ce qui lui a fait penser que le voile d'eau adhérent à la surface du verre exposé à l'air, et qui empêche, selon lui, l'action propre de la substance du verre sur le mercure, ne peut être chassé que par ces longues ébullitions. M. Dulong a répété dernièrement ces expériences et en a obtenu les mêmes résultats, selon

ce qui est rapporté dans la *Théorie de l'action capillaire* de M. Poisson; mais il a remarqué que le mercure s'oxide en partie par ces ébullitions répétées, et il pense que c'est l'oxide ainsi formé, qui, se dissolvant dans le mercure même, en altère les propriétés, relativement à l'action capillaire, et lui fait prendre une surface concave et une élévation au contact du verre; et en effet, cette circonstance n'a plus lieu, selon ces expériences, lorsque l'ébullition du mercure se fait dans une atmosphère de gaz hydrogène, quelque long-temps qu'on la continue. Cependant on pourrait conserver des doutes sur cette explication et avoir quelque peine à croire qu'une aussi petite quantité d'oxide que celle qu'on pourrait admettre en solution dans le mercure liquide, pût changer à ce point l'action capillaire qui lui est propre.

IX. Il restait donc, dans tout cela, un nuage d'incertitude qu'on pouvait désirer d'écarter, soit par l'intérêt que présente pour la science en elle-même tout ce qui tient aux actions qu'exercent entre elles des substances aussi généralement employées dans nos expériences, que le verre, l'eau et le mercure, soit par l'application dont cet objet est susceptible relativement à la construction et à l'usage du baromètre.

Dans cette vue, j'ai cru devoir m'assurer d'abord, par des expériences directes, dans le vide sec, produit par la machine pneumatique, et à l'aide de l'acide sulfurique concentré, placé sous le récipient, et sans employer l'action de la chaleur sur le verre, si en effet la capillarité entre le verre et le mercure y était la même qu'à l'air libre: expérience très simple, et qui cependant n'avait pas encore été faite, que je sache, du moins avec le soin convenable (fig. 3.^e) (a).

(a) J'imaginai pour cela, et je fis construire l'appareil suivant, dont la figure 3.^e représente la coupe verticale.

Un tube de verre dont le diamètre intérieur était de 1^{mm},4 fût plié sous la forme marquée dans la figure en *ABCDEFG*; les deux extrémités en *A*, *G* restant

Je me suis servi encore, pour cette expérience, de l'appareil à tube recourbé dont j'ai parlé, par lequel j'avais déterminé la dépression du mercure dans un tube capillaire de verre de $0^{\text{mm}},8$ de rayon, exposé à l'air libre. Y ayant versé le mercure, ce liquide se fixa dans le tube, à très peu près au même point au dessous du niveau du mercure dans le vase, que j'avais trouvé dans les expériences citées, savoir, à $5^{\text{mm}}\frac{1}{8}$. Je plaçai l'appareil dans cet état sous le récipient d'une très bonne machine pneumatique, avec à côté un vase plat et assez large, contenant de l'acide sulfurique concentré. On fit le vide à 2 ou 3 millimètres de pression près, et on y laissa l'appareil pendant environ 24 heures, en faisant agir de nouveau les pistons de temps

ouvertes, les deux portions horizontales réunies parallèlement entr'elles, de G en F , furent mastiquées dans une entaille faite latéralement dans un cercle ou anneau plat de bois épais HI verni par dehors, et enduit intérieurement de cire, de manière que la portion $FCD E F$ pliée en forme de rectangle restât hors du cercle, et en position verticale, et que la portion AB s'élevât, aussi verticalement, dans l'intérieur du cercle. On fit entrer sur l'extrémité de cette portion AB du tube le goulot terminant inférieurement le vase de verre AL , entièrement ouvert à sa partie supérieure; ce goulot était garni d'un bouchon de liège percé dans son axe de manière que le tube y restât bien serré, comme dans mon appareil de la fig. 2.^e L'anneau de bois était bien dressé par ses deux surfaces, supérieure et inférieure, ensorte qu'en le plaçant sur le plateau VX de la machine pneumatique, y posant dessus par ses bords une cloche de verre, et fermant bien les joints avec de la graisse, on pût y faire exactement le vide. Mais avant d'y poser la cloche pour cette opération, après avoir ajusté l'anneau sur le plateau de la machine, on mit sur l'ouverture supérieure du vase AL un entonnoir de verre M , dans lequel était placé un sachet de boyau N contenant du mercure, lié à ses extrémités, de manière à ne pas laisser échapper le mercure, mais pourtant percé de quelques petites ouvertures dans sa partie qui restait en haut, soutenue par les parois de l'entonnoir, pour laisser une libre issue à l'air, lorsqu'on ferait le vide dans la cloche. Celle-ci était garnie à sa partie supérieure, terminée en goulot, d'une boîte à cuir traversée par la verge QR , à laquelle était fixée, au dedans de la cloche, une lancette R arrangée de manière, qu'en l'abaissant par le moyen de la verge, on pût percer le sachet, et faire écouler le mercure par le bec de l'entonnoir dans le vase LA . La quantité de mercure contenue dans le sachet était

en temps, pour maintenir toujours le vide au même degré. Au bout de ce temps, le mercure se maintenait encore dans le tube au même point qu'auparavant et y revenait toujours, après quelques oscillations, lorsqu'on en dérangeait l'équilibre par de petits mouvemens donnés à la machine. Dans tout le cours de l'expérience, le sommet de la colonne de mercure présenta toujours la convexité ordinaire qu'il avait dans le tube exposé à l'air.

Cette expérience me semble mettre hors de doute que le verre placé et retenu même long-temps dans le vide sec, n'éprouve à sa surface aucune modification qui change son action capillaire sur le mercure. Cependant, on aurait pu soutenir encore que l'exposition

réglée de manière, que le niveau qu'il prendrait dans le vase répondît à-peu-près au milieu de la partie ascendante CD du tube hors de la cloche.

Tout étant ainsi disposé, et la cloche posée sur l'anneau de bois de manière à couvrir le vase avec son entonnoir, et son sachet plein de mercure, ainsi qu'un vase plat de verre T contenant de l'acide sulfurique concentré placé à côté du vase, et les joints bien enduits de graisse, on fit le vide exact à quelques millimètres de pression près dans la cloche, et par conséquent dans le tube qui communiquait avec son intérieur par ses deux extrémités A, G . On ferma les robinets et on laissa les choses en cet état pendant quatre ou cinq heures, en faisant agir de nouveau quelque fois les pistons pendant cet intervalle, pour maintenir le vide au complet, et laisser le temps à l'acide d'absorber toute la vapeur qui aurait pu se former sous la cloche, et à l'air de se dégager de tous les interstices de l'appareil. Alors on échauffa la partie ascendante CD du tube hors de la cloche à l'aide d'une lampe à esprit de vin, en y soufflant la flamme tout autour, et tout au long, de manière à lui faire prendre dans tous ses points une chaleur qui devait être peu éloignée de la chaleur rouge. On ne le fit pas rougir complètement de peur que la pression extérieure de l'air ne vînt à aplatisir le tube en cet endroit. On laissa alors au tube le temps de se refroidir dans le vide sec même ainsi maintenu dans son intérieur comme dans tout l'intérieur de la cloche; puis on abaissa la verge du récipient, et on perça le sachet contenant le mercure; celui-ci s'écoula par le bec de l'entonnoir dans le vase et par là dans le tube, et remplit la partie $ABCP$ de ce dernier. On remarqua aussitôt que le sommet de la colonne présentait sa convexité ordinaire. Le niveau P du mercure était, autant qu'on pouvait en juger à la vue, à-peu-près abaissé au dessous du niveau ab dans le vase d'une quantité égale à celle dont il aurait dû

du verre au vide sec, à la température ordinaire, ne suffit pas pour le dépouiller du voile humide qu'on pourrait supposer adhérent à sa surface, et auquel on attribuerait le degré d'action sur le mercure qu'il montre à l'air libre, l'attraction du verre pour l'eau pouvant l'empêcher de se vaporiser, même après la suppression de toute pression de l'air et de la vapeur. Je résolus donc, pour ôter tous les doutes à cet égard, d'essayer l'action capillaire du verre sur le mercure, après qu'on l'aurait fortement chauffé dans le vide sec même, qu'on l'aurait laissé refroidir dans ce même vide et qu'on y aurait introduit alors le mercure, d'abord retenu lui-même longtemps dans ce vide sec et sans permettre à la surface intérieure du

l'être à l'air libre dans un tube d'égal diamètre; la disposition de l'appareil n'offrait pas le moyen de mesurer exactement cette dépression; mais cela n'était pas nécessaire pour mon but, puisqu'il ne s'agissait que de s'assurer si le mercure se tiendrait à la même hauteur dans ce tube ainsi desséché par une chaleur intense dans le vide sec, et dans ce même tube, lorsque sans aucun dérangement de l'appareil, on l'aurait laissé quelque temps ouvert et exposé à l'air libre. On marqua donc, dans cette vue, un point à l'encre sur le tube à l'extérieur dans l'endroit *P* du tube où le mercure s'était arrêté dans le vide, et où il se maintenait ou se fixait toujours même lorsqu'on frappait à petits coups la monture de la machine pour détruire l'effet des résistances accidentelles qui pouvaient s'opposer au mouvement du mercure. Alors on introduisit l'air sous la cloche, et par conséquent dans l'intérieur du tube; la colonne du mercure ne fit aucun mouvement. On enleva la cloche et le vase contenant l'acide, et on laissa ainsi à découvert le reste de l'appareil à la même place sur le plateau de la machine pneumatique; l'air à l'état ordinaire qui avait déjà pénétré dans le tube lorsqu'on l'avait laissé rentrer sous la cloche, se trouvait alors constamment en communication avec l'air extérieure par l'ouverture *G*. Après 48 heures de séjour, le mercure dans le tube correspondait toujours par son niveau au même point, quoique la surface de verre dans l'intérieur du tube eût eu ainsi tout le temps de reprendre le voile humide dont on l'eût supposé revêtu dans l'état ordinaire, et que la chaleur y appliquée dans le vide aurait dû en chasser, et de repasser ainsi à son état ordinaire dans lequel il se trouve à l'air libre; d'autant plus que j'avais l'attention de donner de temps en temps à l'appareil de petits mouvements sans le déplacer, pour découvrir les points de la surface du verre avec lesquels le sommet de la colonne était en contact immédiat.

tube de venir en contact avec l'air libre, ni avant, ni pendant l'observation. Je ne voulais pas échauffer le verre en contact avec le mercure même, quoique dans le vide, où on aurait pu craindre l'oxidation du mercure, pour éviter encore toute altération que le mercure chauffé, ou sa vapeur, eût pu occasionner à la surface du verre même. J'imaginai pour cela, et je fis construire un appareil disposé comme il suit.

Un tube capillaire de verre adapté au goulot dont était garni inférieurement un vase ouvert par en haut, et qu'on pouvait placer sous le récipient de la machine pneumatique, sortait en direction horizontale par une ouverture latérale, pratiquée au dessous du récipient, et dans laquelle il était mastiqué; à une certaine distance des parois extérieurs du récipient ce tube se courbait vers le haut et présentait une portion de sa longueur verticale et rectiligne, au haut de laquelle il se repliait de nouveau en bas, pour venir rentrer sous le récipient; en sorte que ce tube avait ses deux extrémités ouvertes sous le récipient, tandis qu'une grande partie de sa longueur restait au dehors. Dans un entonnoir de verre, placé sur l'orifice du vase avec lequel ce tube communiquait, était posé un sachet de boyau, contenant du mercure, mais dans la partie supérieure duquel on avait pratiqué quelques ouvertures pour laisser une libre issue à l'air; et à l'extrémité inférieure de la verge métallique, passant par une boîte à air, au sommet du récipient, était jointe une lancette disposée de manière qu'en abaissant la verge, cette lancette devait percer le boyau et laisser écouler le mercure dans le vase, et par là dans la partie horizontale et verticale du tube. Tout étant ainsi disposé, et un vase plat, contenant de l'acide sulfurique concentré étant placé sous le récipient, à côté du vase dont j'ai parlé, on fit le vide, à quelques millimètres près de pression, dans le récipient et par consé-

quent dans tout l'intérieur du tube, et après plusieurs heures pendant lesquelles on maintint le vide au même degré d'exactitude, on chauffa fortement la partie verticale du tube, au dehors du récipient, à l'aide d'une lampe à esprit de vin, dont on souffla la flamme contre elle, dans toute sa longueur et tout autour d'elle. Alors on laissa refroidir le tube, et perçant ensuite le sachet contenant le mercure, celui-ci s'écoula dans le vase, et passa aussi dans le tube, dont l'intérieur avait été ainsi séché à une chaleur intense dans le vide sec. Le mercure se fixa dans le tube à un point visiblement au dessous du niveau du mercure dans le vase ; et ce point resta le même lorsqu'on introduisit ensuite l'air dans le récipient et qu'on enleva celui-ci, et le vase rempli d'acide sulfurique, et même après qu'on eût laissé l'appareil exposé à l'air pendant 48 heures, en l'agitant de temps en temps pour faciliter le contact de la surface intérieure du tube de verre avec l'air qui y avait pénétré.

Il paraît bien démontré par cette expérience que le verre a naturellement, et abstraction faite de tout voile humide qui puisse être adhérent à sa surface exposée à l'air libre, la propriété de laisser déprimer le mercure au dessous du niveau dans les tubes capillaires, de la même quantité qui s'observe dans l'état ordinaire, ce voile, s'il existe dans ce dernier état, n'ayant pas probablement assez d'épaisseur et de continuité, eu égard aussi au degré d'action de l'eau sur le mercure, pour changer sensiblement l'action qu'exerce par lui-même le verre dépouillé de ce voile. En effet, il n'y a aucune apparence que le verre puisse retenir un tel voile à une température approchant de la chaleur rouge dans le vide sec, et ce voile une fois chassé, sa surface ne pouvait le reprendre dans le cas de notre expérience, continuant à rester dans le vide sec, où elle ne trouvait aucune vapeur aqueuse à attirer. D'un autre côté, cette surface intérieure du tube

aurait repris ensuite ce voile, lorsqu'elle fût restée en contact, pendant un temps considérable, avec l'air à l'état ordinaire, et si ce voile eût eu quelque influence, la dépression eût été différente d'un cas à l'autre, ce qui n'a pas eu lieu.

D'après cela, si Casbois est parvenu, par une longue ébullition du mercure dans les tubes de verre, à faire que la surface du mercure y devînt plane ou concave, et que ce liquide s'y élevât au lieu de s'y déprimer par l'effet de la capillarité, on peut l'attribuer ou à l'altération du mercure même par une petite quantité d'oxide qui s'y soit formé et dissous, comme le pense M. Dulong, ou peut-être, plus probablement, à des particules imperceptibles de mercure qui se soient insinuées, pendant ces longues ébullitions, dans les petites cavités de la surface du verre et y soient restées adhérentes, de manière à présenter comme une paroi formée en partie de mercure même, laquelle aurait agi sur le mercure pour l'élever, comme dans les tubes amalgamés; et en effet, Casbois et M. Dulong ont remarqué eux-mêmes que la surface du verre en était salie et rendue opaque. La décision de ce point est d'ailleurs étrangère à l'objet de mes expériences, qui était seulement de prouver que le verre, dépouillé de tout voile humide, exerce sur le mercure sensiblement la même action que le verre dans son état ordinaire, lorsque toute cause accidentelle est écartée.

X. Au reste, je penche à croire que l'angle que la surface des liquides fait avec les surfaces des corps solides qu'ils ne mouillent pas, et la dépression ou élévation qui en résulte dans les tubes, d'après l'intensité d'action que ces liquides exercent d'ailleurs sur leurs propres molécules, ne fournit pas une mesure de l'action que les corps solides exercent sur ces liquides, comparable à celle de l'action des corps liquides sur eux-mêmes fournie par l'élévation de

ces liquides dans les tubes qui en sont complètement mouillés, ou ce qui revient au même dans des tubes qui seraient formés de ces mêmes liquides. En effet, puisque les liquides susceptibles de mouiller complètement un tube, ne prennent la concavité et l'élévation qui leur convient, d'après leur action sur eux-mêmes, que lorsque le mouillage a eu effectivement lieu, quoique la substance du tube doive exercer en ce cas sur le liquide une action plus forte que celle du liquide sur lui-même, il paraît s'en suivre que lorsque le mouillage ne pourra s'effectuer faute d'action suffisante de la substance du tube sur le liquide, on n'aura aucun moyen de faire exercer à cette substance, sur le liquide même, le degré d'action qui lui appartiendrait, si le tube était à l'état liquide; et que ce contact intime, qui permet à l'action capillaire d'un corps sur l'autre de s'exercer complètement, ne peut réellement avoir lieu qu'entre des corps liquides, ou peut-être même qu'entre les parties d'un même liquide.

Ainsi, quoique les expériences nous aient montré l'action du verre sur le mercure, relativement aux phénomènes capillaires, peu différente et même inférieure à celle de l'eau pour le mercure, telle que cette dernière a été déterminée par la dépression du mercure, surmonté d'une couche d'eau, dans un tube mouillé, il se pourrait que cette action du verre sur le mercure, théoriquement parlant, et telle que le verre l'exercerait, s'il était liquide lui-même, fût réellement beaucoup plus grande que celle de l'eau sur le mercure, et même capable de produire une élévation au lieu d'une dépression, que les observations nous présentent.

Mais ces réflexions ne tendent qu'à modifier nos idées sur les conséquences théoriques qu'on peut déduire du phénomène de la capillarité, et n'empêchent pas qu'on détermine l'action des solides

et des liquides entre eux, telle qu'elle résulte de ces phénomènes mêmes, soit que ceux-ci tiennent à l'action intime entre ces corps, soit qu'ils soient modifiés par l'état d'agrégation où ces mêmes corps se trouvent. C'est sous ce rapport que la détermination de l'action que les métaux non susceptibles d'être amalgamés avec le mercure, exercent sur ce liquide, d'après les phénomènes de capillarité qu'ils présentent avec lui et sur laquelle j'ai fait aussi quelques expériences, ainsi que je l'ai déjà annoncé, ne laisse pas d'avoir quelque intérêt pour la science: je vais donc en exposer ici les résultats.

XI. J'ai fait des expériences de ce genre sur des tubes de fer et de platine (fig. 4.^e) (a). J'attachai pour cela ces tubes à mon appareil

(a) J'adaptai pour cela à un bout de tube de verre $ABCD$ (fig. 4.^e) de 2 centimètres environ de diamètre et de 4 ou 5 centimètres de longueur, un bouchon de liège CGD percé dans son axe pour laisser passer à force le tube métallique GH de 20 millimètres environ de longueur, sur lequel je voulais expérimenter. L'orifice G de ce tube qui se trouvait au dedans du large tube s'élevait un peu au dessus du bouchon, et je traçai sur la surface extérieure de ce large tube une division en millimètres dont le zéro répondait au niveau de cet orifice G du tube métallique, et s'étendait longitudinalement vers le bord du grand tube opposé à celui auquel le bouchon avec le petit tube était appliqué. J'attachai verticalement avec un peu de mastic l'assemblage des deux tubes ainsi ajustés à la branche I de mon instrument à vis de la figure 1.^e, le petit tube métallique en bas, de manière que je pouvais l'enfoncer plus ou moins, et lentement, dans un vase contenant du mercure, placé au dessous, en faisant monter ou descendre, à l'aide de la vis, le curseur auquel la branche I était attachée. Je l'enfonçais ainsi dans le mercure jusqu'à ce que je voyais paraître le sommet de la colonne de mercure dans le tube, et que je jugeais ce sommet répondant au bord même du tube métallique par son point le plus élevé, en regardant pour cela à travers et par dessus la partie du grand tube qui restait au dehors du mercure. Le niveau du mercure EF dans le vase se trouvait alors au dessus de l'orifice G , et par conséquent du sommet de la colonne dans le tube, d'un certain nombre de millimètres qu'on comptait sur la division tracée le long du grand tube, en faisant passer le rayon visuel bien horizontalement, rasant la surface plane du mercure dans le vase, et observant à quelle division de l'échelle le plan de cette surface répondait; on évaluait à vue les moitiés et les quarts de millimètre. Dans cette manière d'opérer

à vis, dont j'ai parlé pour les expériences d'ascension du mercure dans les tubes amalgamés; mais comme il s'agissait ici d'observer une dépression, j'ai dû y apporter une modification qui permettait d'enfoncer le tube métallique dans le mercure, au point que son bord fût au dessous du niveau du mercure dans le vase et que le sommet de la colonne de mercure pût arriver par là jusqu'au bord même du tube, comme cela s'obtenait par l'élévation du tube dans le cas d'ascension, et de mesurer l'enfoncement où le bord du tube se trouvait alors

le frottement du mercure avec les parois du tube tendait à empêcher le mercure de monter dans le tube, et par là à augmenter la dépression. On pouvait ensuite élever de nouveau le tube pour voir jusqu'à quel point le sommet de la colonne suivait alors les bords du tube, le frottement s'opposant dans ce cas à sa descente, et tendant à diminuer la dépression. On frappait de temps en temps de petits coups sur le côté de l'appareil pour aider le mercure autant que possible à vaincre les résistances accidentelles qui pouvaient influer sur sa position dans le tube.

Cette disposition de l'appareil est, comme on voit, pour les tubes opaques dans lesquels il y a dépression, l'analogue de celle décrite plus haut pour les tubes opaques où a lieu une élévation, l'une et l'autre portant l'observation au bord même du tube opaque, auquel seul il est possible de la faire immédiatement (*).

(*) Pour mettre cette méthode de déterminer la dépression dans un tube opaque à l'épreuve de la comparaison avec celle où l'on observe la dépression par transparence, et confirmer en même temps mon résultat précédemment obtenu sur la dépression du mercure dans un tube de verre, j'ai essayé de déterminer cette dépression dans un bout de tube de verre que j'adaptai à mon appareil ici décrit; ce tube avait 0,7 de millimètre de rayon; je trouvai par une moyenne, et toujours réunissant les observations faites dans les deux circonstances, où le frottement agit en sens contraire, la dépression dans ce tube de 5,87 millimètres; la formule:

$$h = \frac{4,2373}{\alpha} - 0,2146. \sigma,$$

que j'ai déduite ci-dessus de mes observations sur la dépression du mercure, par transparence, donnerait pour un tube de 0,7 de millim. de rayon la dépression 5,90 millim., ce qui offre un accord satisfaisant entre les résultats obtenus par les deux modes d'observation.

au dessous du niveau, enfoncement qui devait donner ainsi immédiatement la dépression de la colonne de mercure dans le tube, au dessous du même niveau. Dans cette vue, j'entourai le tube métallique sur lequel je voulais expérimenter, d'environ 20 millimètres de longueur, d'une espèce de rebord beaucoup plus large que lui, formé par un bout du tube de verre, par la partie inférieure duquel je faisais entrer à force le petit tube, à travers un bouchon de liége. Je fixai sur la surface extérieure du large tube, une division en millimètres, dont le zéro répondait au niveau de l'orifice supérieur du tube métallique, au dedans du large tube, et qui s'étendait vers la partie supérieure de ce dernier. Je fixai verticalement, avec un peu de mastic, l'assemblage des deux tubes ainsi ajoutés au bras horizontal de mon appareil à vis, de manière que je pouvais l'enfoncer plus ou moins dans un vase contenant du mercure placé au dessous; je l'enfonçais ainsi dans le mercure jusqu'à ce que je voyais paraître le sommet de la colonne de mercure dans le tube, et que je jugeais ce sommet répondant au bord même du tube métallique par son point le plus élevé, en regardant pour cela à travers et par dessus la partie du grand tube qui restait au dehors du mercure. Le niveau du mercure dans le vase se trouvait alors au dessus de l'orifice du petit tube, et par conséquent du sommet de la colonne dans ce tube, d'un certain nombre de millimètres, qu'on comptait sur la division tracée le long du grand tube. On faisait, au reste, ces observations à la suite d'un enfoncement ou à la suite d'une élévation du tube composé, circonstances dans lesquelles le frottement du mercure contre les parois devait s'exercer en sens contraire.

Le tube de fer sur lequel j'ai fait ces expériences avait $2^{\text{mm}},57$ de diamètre intérieur, ou $1^{\text{mm}},285$ de rayon, d'après le poids du mercure qu'il contenait sous une longueur de 20 millimètres; je m'assurai,

avant de le mettre en expérience, que sa surface métallique intérieure, et surtout près des bords, était bien nette et sans aucune trace d'oxydation. En prenant une moyenne entre toutes les observations, je trouvai $3^{\text{mm}},25$ pour la dépression du mercure dans ce tube. Ce résultat, en y joignant la valeur $\alpha^2 = 5,56$, que j'ai trouvée ci-dessus, pour la constante de l'action du mercure sur lui-même, par les observations sur les tubes amalgamés, donne pour la détermination de b , ou $\cos \omega$, relativement au mercure en contact avec le fer, d'après la formule générale de M. Poisson, citée plus haut, de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, une équation à laquelle on satisfait en prenant $b = 0,8217$, et par là $\omega = 34^\circ 45'$. Cet angle est un peu moindre que celui que le mercure présente en contact avec le verre, selon mes expériences, en sorte que l'action du fer sur le mercure serait aussi un peu moindre que celle du verre.

Le tube de platine que j'ai employé pour des expériences semblables, avait, d'après le poids du mercure qu'il contenait, $3^{\text{mm}},22$ de diamètre ou $1^{\text{mm}},61$ de rayon. Par une moyenne entre les différents résultats, je trouvai la dépression du mercure dans ce tube, au dessous du niveau extérieur, de $2^{\text{mm}},05$; l'équation qu'on en tire, en y joignant la valeur $\alpha^2 = 5,56$, donne pour la valeur de b , ou $\cos \omega$, dans le contact du mercure avec le platine, $b = 0,6795$, et $\omega = 47^\circ 12'$. C'est un angle plus grand que celui qui a lieu au contact du verre, déduit tant de mes observations que de celles de M. Gay-Lussac. Le platine a, d'après cela, sur le mercure une action plus forte que le verre et que le fer. Ce résultat expliquerait l'avantage que M. Daniell a trouvé à garnir intérieurement l'orifice inférieur des tubes des baromètres, d'un anneau de platine pour empêcher que l'air ne s'insinuât entre les parois du tube et la colonne barométrique, de manière à détériorer à la longue le vide qui se trouve au dessus de la colonne,

avantage qu'un anneau de fer ne pouvait procurer; car on conçoit que la supériorité d'action dont il s'agit doit produire un contact plus intime entre la surface du platine et le mercure, et par là opposer un plus grand obstacle au passage de l'air entre les deux surfaces.

Au reste, si les réflexions que j'ai proposées ci-dessus, sur l'action capillaire des corps solides, comparativement à celles que les liquides exercent, soit sur eux-mêmes, soit sur d'autres liquides, sont fondées, les résultats que les expériences nous ont donnés sur l'angle de contact du mercure avec le fer et le platine, ne doivent pas être regardés comme la véritable mesure de leur action sur le mercure, telle qu'ils l'exerceraient, s'ils étaient liquides eux-mêmes. Et en effet, il ne paraît pas probable, *a priori*, que ces deux substances métalliques comme le mercure, et surtout le platine, plus dense que le mercure même, exercent sur lui une action si inférieure à celle que le mercure exerce sur lui-même, qu'au lieu qu'une paroi formée par ce liquide métallique, comme dans les tubes amalgamés, fait prendre au mercure en contact avec elle une surface concave, et en conséquence une élévation au dessus du niveau; ces métaux, au contraire, laissent prendre au mercure, en contact avec eux une surface convexe, en vertu de laquelle le mercure se déprime dans les tubes capillaires qui en sont formés.

On peut donc penser que c'est la qualité solide et l'obstacle que ces métaux opposent d'ailleurs, par leur grande cohésion, à l'amalgamation, qui les empêche de faire prendre au mercure, en leur contact, une surface concave et une élévation au dessus du niveau, comme ils seraient capables de le faire par la nature de leur substance. Et ce qui vient encore à l'appui de cette idée, c'est de voir que les métaux mêmes susceptibles de s'amalgamer avec le mercure,

et qui s'y amalgament en effet par un contact prolongé, et élèvent alors le mercure auprès de leurs parois, lui laissent cependant prendre une surface convexe et une dépression, lorsqu'on les met simplement en contact avec lui, et avant qu'ils aient eu le temps de s'y amalgamer à leur surface, comme on l'a vu pour le tube de cuivre, et comme je l'ai aussi remarqué sur des tubes de laiton et d'étain (*a*).

XII. J'ai annoncé qu'à l'occasion de ces recherches, relatives à l'action capillaire du mercure, de l'eau et du verre, je m'étais aussi occupé de quelques expériences sur l'action entre les corps gras ou huileux et l'eau. Pour cet objet, je crus, d'après les réflexions ci-dessus, devoir commencer par examiner celle relative à un corps huileux liquide, et je choisis l'huile d'olive; j'ai fait sur cette huile avec l'eau des expériences analogues à celles de M. Gay-Lussac, sur le mercure et l'eau, dans un tube de verre, savoir: j'ai observé l'élévation de l'eau dans un tube de verre, d'abord bien mouillé d'huile et dans lequel l'eau restait couverte d'une couche d'huile; la pesanteur spécifique de l'huile que j'ai employée était 0,908, à la température de 12° centigr., à laquelle j'ai opéré. En calculant le résultat moyen des expériences par la formule de M. Poisson, relative à ce phénomène, j'ai trouvé, pour l'huile et l'eau, $a^2 b = - 5,338$; d'après cela, si l'on adopte la valeur de a^2 , relative à l'action de l'eau sur elle-même, déduite des expériences de M. Gay-Lussac, savoir: 15,13, on aura pour la valeur de b , au contact de la surface de l'eau avec une paroi

(*a*) D'après des expériences récentes de M. Degen (Annales de Poggendorff, 1836, n° 6), il paraîtrait que ce qui empêche en partie les corps solides d'exercer sur les liquides l'action capillaire qui leur appartiendrait, c'est un voile d'air qui adhère à leur surface, et qu'on peut en chasser par la chaleur; mais cela mériterait un examen ultérieur, et on a vu que ce n'est pas là le cas pour le verre et le mercure.

d'huile, $b = -0,3528$, ce qui donne $\omega = 110^\circ 39'$, ou environ 111° pour l'angle que ferait la surface de l'eau avec la partie supérieure de la paroi verticale d'un tube d'huile, et par conséquent environ 69° pour l'angle que la même surface ferait avec la partie inférieure de cette paroi. Cette surface serait donc concave et l'eau s'élèverait dans un tube d'huile, quoique le dernier des angles dont on vient de parler ne soit pas nul et que la paroi huileuse ne soit pas par conséquent susceptible d'être mouillée par l'eau. C'est là, je crois, le premier exemple bien constaté d'un tel cas, d'ailleurs prévu par la théorie, savoir, d'un liquide qui prend une surface concave au contact d'un autre corps, sans que les derniers élémens de sa concavité deviennent parallèles aux parois de celui-ci, c'est-à-dire sans le mouiller complètement. Quant à la valeur précise de l'angle au contact entre l'eau et l'huile, elle dépend, comme on voit, de celle qu'on attribue à α^2 , dans l'action de l'eau sur elle-même; j'ai fait aussi à cette occasion quelques expériences, moi-même, sur l'élévation de l'eau dans les tubes capillaires bien mouillés par ce liquide, desquelles on déduirait pour α^2 une valeur un peu moindre que d'après les expériences de M. Gay-Lussac, savoir, 13,62, au lieu de 15,13. Si, pour avoir un résultat entièrement fondé sur mes expériences, on introduisait cette valeur dans celle de $\alpha^2 b$ ci-dessus, on trouverait $b = -0,3919$, qui répond à $\omega = 113^\circ$ environ, au lieu de 111° . J'ai trouvé, d'un autre côté, par l'élévation que l'huile que j'ai employée prenait, dans un tube mouillé de la même huile, que la valeur de α^2 , pour l'action de cette huile sur elle-même, était 7,62; d'où il suit que son élévation dans un tube de rayon α serait $h = \frac{7,62}{\alpha} - \frac{1}{3}\alpha$.

J'ai fait aussi des expériences sur la dépression du mercure dans un tube mouillé de la même huile, avec une couche d'huile par

dessus; j'en déduisis $\alpha^2 b = 3,61$, ce qui, avec la valeur $\alpha^2 = 5,56$ donnée par mes expériences pour l'action du mercure sur lui-même, conduit à $b = 0,6485$, et par là $\omega = 49^\circ \frac{1}{2}$ environ pour l'angle au contact du mercure avec une paroi d'huile.

Pour essayer aussi l'action d'un corps huileux solide sur l'eau, j'employais un tube de verre revêtu intérieurement d'une couche de cire très mince, que j'avais obtenue en le mouillant tout chaud de cire fondue; d'après l'élévation que l'eau y prit, en calculant par la formule générale de l'élévation des liquides dans les tubes, et en admettant pour l'eau $\alpha^2 = 15,13$, j'ai trouvé, pour la valeur de b , au contact de l'eau avec la cire, $b = -0,56$, ce qui répond à $\omega = 124^\circ$; si l'on prenait pour l'eau $\alpha^2 = 13,62$, on aurait $b = -0,624$ et $\omega = 128 \frac{1}{2}$; ces valeurs sont peu différentes de celles trouvées pour le contact de l'eau avec l'huile. Il est donc bien constaté que l'eau, sans mouiller complètement les substances huileuses, prend au contact avec elles une surface concave: aussi, ai-je trouvé qu'un corps gras, flottant dans l'eau, offre l'attraction apparente avec une paroi mouillée par l'eau, au lieu d'une répulsion qu'on a avancé avoir lieu dans ce cas. Le mercure, dans le tube de cire, m'a offert une dépression, d'après laquelle on aurait, au contact du mercure avec la cire, $b = 0,678$, ou $\omega = 47^\circ 19'$.

ANNOTAZIONI

Avogadro nel 1836 presentò alla R. Accademia delle Scienze di Torino una lunga Memoria: *Expériences sur quelques points douteux relativement à l'action capillaire*, che venne pubblicata solamente nel 1838 nelle *Mem. della R. Accademia delle Scienze di Torino*, vol. XL, pag. 191-280, con 1 tavola.

L'Avogadro discorre a lungo della capillarità, della viscosità, nel suo *Trattato o Fisica dei corpi ponderabili*, vol. II.

Vista l'importanza storica anche di queste ricerche di Avogadro, abbiamo creduto utile pubblicare la Memoria: *Expériences sur quelques points douteux relatifs à l'action capillaire*, tolta dagli *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], 1837 [2], t. LXIV, pag. 409-443, che è un ampio riassunto fatto dall'Avogadro stesso della sua lunga Memoria che si stava pubblicando nelle *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*. Vi abbiamo aggiunto la descrizione degli apparecchi usati, tolta dalla sua Memoria più estesa.

La Memoria degli *Ann. de Chimie et de Physique* non ha figure, però in parte sono in essa descritti gli apparecchi e perciò si noterà qualche ripetizione nella descrizione di questi quale è tolta dalla Memoria più estesa.

Ecco quanto egli scriveva nella Prefazione o Avvertimento del vol. II della sua *Fisica dei corpi ponderabili*, pag. V:

« La costituzione dei liquidi ci offre principalmente a considerare i fenomeni
 « dell'azione capillare, provenienti dalla mutua azione delle loro molecole e da
 « quella che i corpi solidi su di essi esercitano. Di questi fenomeni dopo alcune
 « generalità sulle forze molecolari che nei corpi liquidi si manifestano, espongo nel
 « Libro III, assai distesamente la teoria matematica, quale il signor Poisson l'ha svi-
 « lupata nella sua opera su quest'oggetto (*Nouvelle théorie de l'action capillaire*,
 « Paris 1831); se non che, dopo aver stabilito, dietro alle sue considerazioni, i prin-
 « cipii fondamentali di questa teoria, nel riferirne poi i risultati dell'applicazione
 « ai diversi casi particolari, mi dispenso il più sovente dal seguire l'andamento
 « delle trasformazioni analitiche per cui questi risultati se ne deducono, come
 « quelle di cui le particolarità sarebbero troppo estranee all'oggetto della mia opera.
 « Quindi il Capo II di questo Libro in cui si contiene la mentovata teoria, può
 « riguardarsi come un sunto, o se si vuole come una porzione dell'opera stessa del
 « Poisson, posta sotto una forma conveniente al nostro scopo. L'ommissione accen-
 « nata di quelle parti del calcolo, che sebbene importantissime agli occhi del
 « geometra, si riferiscono però meno da vicino alla natura delle forze che il Fisico

« dee considerare nei fenomeni di cui si tratta, renderà forse a taluno più facile il « seguire il filo dei ragionamenti e abbracciare il complesso della teoria..... ».

A pag. 161 e segg. della stessa opera riassume e discute le proprie esperienze.

È assai interessante il capo 2º, § 6, del vol. II, p. 345: *Del moto dei liquidi nei tubi capillari, e di quello dei piccoli corpi nei liquidi*. Le prime 402 pagine del vol. II della sua *Fisica* trattano unicamente della capillarità e della viscosità. E tutto ciò, come mi fece osservare un distinto fisico-chimico, prima delle ricerche di Poiseuille (1846-1847).

L'importanza dei lavori di Avogadro sulla capillarità era riconosciuta dai fisici del suo tempo e anche dopo, dai trattatisti imparziali. Il Daguin, ad esempio, nel suo *Traité de Physique*, 3ª ediz., 1867, t. I, pag. 192, e anche nell'edizione del 1878, a proposito della depressione dei liquidi nei tubi non bagnati scriveva:

« M. Avogadro employait une autre méthode. Le tube capillaire traversait, par « l'intermédiaire d'un bouchon, le fond d'un gros tube vertical, de manière que son « extrémité supérieure répondît au zéro d'une échelle tracée extérieurement sur une « arête du gros tube. Ce dernier était fixé à un curseur pouvant se déplacer le « long d'un support vertical, au moyen d'une vis de rappel. On enfonçait le gros « tube dans un vase plein de mercure, jusqu'à ce que l'on vît apparaître le sommet « du ménisque de mercure à l'extrémité supérieure du tube capillaire: la division de « l'échelle extérieure, qui correspondait au niveau du mercure dans le vase, faisait « alors connaître la dépression. Cette méthode permet d'opérer sur des tubes « capillaires non transparents ».

E più avanti:

« La nature du tube paraît avoir une influence marquée sur la dépression. Ainsi, « M. Avogadro a trouvée, dans un tube de fer de 1 mm. de diamètre, une dépression « de mm. 1,226; tandis que, dans un tube de platine, elle n'était que de mm. 0,635 ».

E più avanti ricorda altre ricerche del nostro Avogadro.

Fig 1

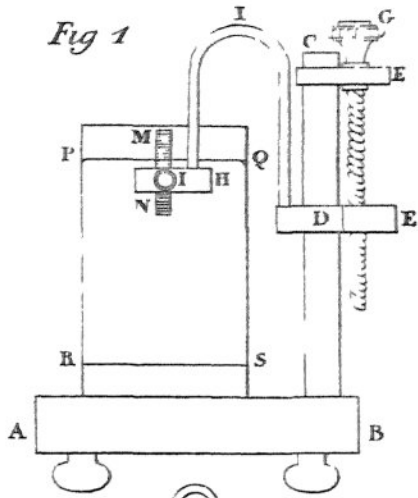


Fig 2.

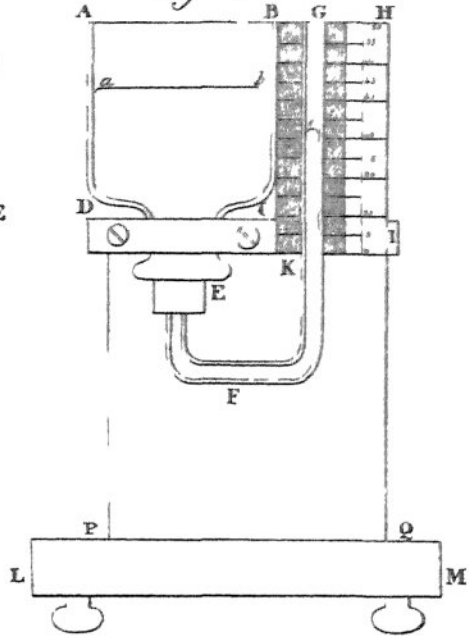


Fig 3

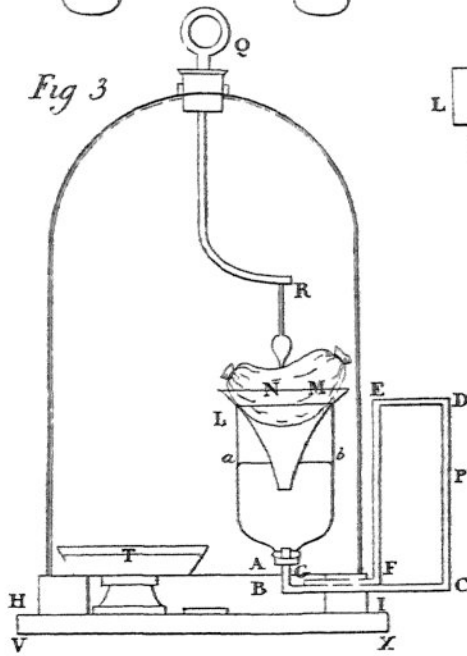
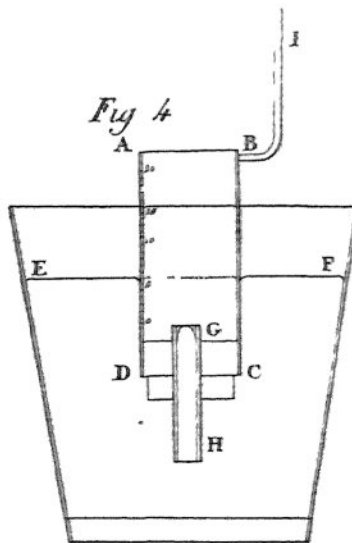


Fig 4



BIBLIOGRAFIA

1. *Essai analytique sur l'électricité* (col fratello FELICE).

1803 — Manoscritto.

Questa, e la seguente Memoria, si conservano manoscritte negli Archivi della R. Accademia delle Scienze di Torino. Di esse ne venne pubblicato un riassunto nel volume XIV delle *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*.

2. *Considérations sur la nature des substances connues sous le nom de sels métalliques et sur l'ordre de combinaisons auquel il paraît le plus convenable de les rapporter* (avec le frère FÉLIX), 1804.

Queste due Memorie si conservano manoscritte negli Archivi della R. Accademia delle Scienze di Torino.

Di questa seconda Memoria fu relatore il Giobert.

Di tutte due ne fu pubblicato un riassunto nel volume XIV delle *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, a pag. LXXX e CXVIII.

3. *Considérations sur l'état dans lequel doit se trouver une couche d'un corps non-conducteur de l'électricité, lorsqu'elle est interposée entre deux surfaces douées d'électricités de différente espèce.*

(Les réflexions contenues dans ce Mémoire forment partie d'un ouvrage manuscrit que nous avons présenté à l'Académie de Turin, mon frère et moi, sur la *Théorie de l'Électricité*, et dont il fait mention dans le dernier volume des *Mémoires* de cette Académie, imprimé en 1805, *Hist.*, pag. 79). (Nota di Avogadro).

Journ. d. Phys. di DELAMÉTHÉRIE, 1806, t. LXIII, pag. 450-462.

Nicholson's Journ., 1808, XXI, pag. 278-290.

Gehlen's Journ., 1808, VI, pag. 53-83.

N.B. — Allora l'Avogadro aveva il titolo di « Correspondant de l'Académie des Sciences de Turin ».

Nel giornale inglese *Nicholson's Journal* questa Memoria è ampiamente riassunta, quasi tradotta.

4. *Second mémoire sur l'électricité, ou suite des considérations sur l'état où se trouve une couche de corps isolateurs interposée entre deux surfaces douées d'électricités d'espèce contraire*, par A. AVOGADRO, Correspondant de l'Académie des Sciences de Turin.

(Ce second Mémoire est encore extrait du travail présenté à l'Académie de Turin, dont j'ai parlé en donnant le premier) (*Journ. de Phys.*, cahier de décemb. 1806). (Nota di A.).

Journ. de Phys., 1807, t. LXV, pag. 130-145.

Queste due Memorie le abbiamo integralmente riprodotte in questo volume.

5. *Idées sur l'acidité et l'alcalinité* (par A. AVOGADRO, Répétiteur de Physique au Pensionnat de l'Académie de Turin).

Journ. de Phys., 1809, t. LXIX, pag. 142-148.

Gilbert Ann., 1810, XXXIV, pag. 64-76.

Questa memoria è riassunta nel *Giornale di Brugnatelli*, 1824, VII, pag. 427.

Si vegga la Memoria di GAY-LUSSAC, *Sur le Iode* (*A. Ch.* [1], 1814, t. XCI, pag. 150 e seguenti), in cui esprime idee analoghe sull'acidità e sull'alcalinità. Ma cinque anni dopo. Anche questa Memoria fu riprodotta in questo volume.

6. *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons.*

(*Saggio di un modo di determinare le masse relative delle molecole elementari dei corpi e le proporzioni secondo cui esse entrano in queste combinazioni*).

Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle di DELAMÉTHÉRIE, 1811 (luglio), t. LXXIII, pag. 58-76.

È la classica Memoria del 1811 che abbiamo ristampato nel presente volume e datane anche la traduzione italiana.

Questa Memoria fu riprodotta dal GRIMAUX nel suo libro: *Théories et Notations chimiques*, 1884; fu tradotta in tedesco nel 1889 dall'OSTWALD nella sua collezione: *Klassiker der exakten Wissenschaften*, n. 8; tradotta in inglese nell'*Alembic Club Reprints*, n. 4; tradotta in italiano da MARIA GUARESCHI nell'opuscolo: I. GUARESCHI, *Amedeo Avogadro e la teoria molecolare*, Unione Tip.-Edit. Torinese, 1901.

7. *Réflexions sur la théorie électro-chimique de M. Berzelius.*

A. Ch. [1], 1813, t. LXXXVIII, pag. 286-292.

Gilbert Ann., 1814, XLVI, pag. 248-253.

Questa Memoria è riassunta poi nel *Giornale di Brugnatelli*, 1824, t. VII, pag. 427. L'abbiamo riprodotta.

8. « *Mémoire sur les masses relatives des molécules des corps simples* » ou densités présumées des gaz, et sur la constitution de quelques-uns de leurs composés, pour servir de suite à l'« *Essai* » sur le même sujet. (Comunicata al Delamétherie in gennaio 1814).

Journ. de Phys. di DELAMÉTHÉRIE, 1814, t. LXXVIII, pag. 131-156.

Anche questa Memoria del 1814 abbiamo riprodotto.

9. *Memoria sul calorico specifico de' gaz composti paragonato a quello de' loro gaz componenti*, del Cav. AVOGADRO, Prof. di Fisica a Vercelli.

Biblioteca Italiana ossia *Giornale di Letteratura, Scienze ed Arti*, compilato da una Società di letterati. Milano, anno I, vol. IV, dicembre 1816, pag. 478-491.

10. *Continuazione e fine della Memoria sul calorico specifico de' gaz composti paragonato a quello de' loro gaz componenti*, del Cav. AVOGADRO, Prof. di Fisica a Vercelli.

Biblioteca Italiana, anno II, vol. V, gennaio 1817, pag. 73-87.

È scritta anche questa Memoria in buona lingua italiana.

Questa Memoria intera 1816-1817 fu da noi ristampata.

11. *Osservazioni sulla legge di dilatazione dell'acqua pel calore.*

Giornale di Brugnatelli, 1818, 5° bimestre, t. I, pag. 351-377.

E in estratto col titolo: *Observations sur la dilatation de l'eau par la chaleur*, trovansi in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1827, t. XXXI, pag. 42-59.

12. *Memoria sopra la relazione che esiste tra i calorici specifici e i poteri refringenti delle sostanze gasose* (ric. il 14 ottobre 1817).

Mem. Soc. Ital. Mod., 1820, t. XVIII, pag. 153-173.

Anche in questa Memoria (pag. 156) ricorda la sua ipotesi.

In questa Memoria Avogadro crede di trovare delle correlazioni numeriche fra i calorici specifici dei corpi gasosi ed il loro potere rifrangente. Ed invero arriva a certi risultati che meritano attenzione.

13. *Memoria sulla determinazione delle quantità di calorico che si sviluppano nelle combinazioni, per mezzo dei poteri refringenti dei componenti e de' composti.*

Mem. Soc. Ital. Mod., 1820, t. XVIII, pag. 174-182 (presentata il 14 ottobre 1817).

Anche questa Memoria non è priva di interesse.

14. *Osservazioni sulla forza elastica del vapore acqueo a diverse temperature*, di A. AVOGADRO, Prof. di Fisica a Vercelli.

Giornale di Brugnatelli, 1819, 3° bimestre, t. II, pag. 187-199.

In una nota a pag. 198-199 discorre di una nota di Volta sulla dilatazione del vapore d'acqua pubblicata nel 1793.

E in estratto col titolo: *Observations sur la force élastique de la vapeur aqueuse à différentes températures*, in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1827, t. XXXI, pag. 59-69.

15. *Memoria sulle leggi della dilatazione de' diversi liquidi pel calore*, del Prof. Cav. AMEDEO AVOGADRO.
Giornale di Brugnatelli, 1819, 5° bimestre, t. II, pag. 416-427.
Ed in estratto col titolo: *Mémoire sur la dilatation des différents liquides par la chaleur*, in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1827, t. XXX, pag. 69-78.
16. *Memoria sopra lo stabilimento d'una relazione tra la densità e la dilatabilità de' liquidi e la densità de' vapori che essi formano*.
Giornale di Brugnatelli, 1819, 6° bimestre, t. II, pag. 443-456.
Ed in estratto col titolo: *Mémoire sur l'établissement d'une relation entre les densités et les dilatabilités des liquides, et la densité de leurs vapeurs*, in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1827, t. XXXI, pag. 78-86 (presentata nel 1824).
Qui a pag. 80 (e a pag. 444 dell'ediz. italiana 1819) ricorda ancora la sua legge.
Vi è in fine di questa Memoria qualche cosa riguardo i liquidi al loro punto di ebollizione che merita di essere tenuto in considerazione.
17. *Memoria sulla legge della dilatazione del mercurio per il calore*.
Giornale di Brugnatelli, 1820, 1° bimestre, t. III, pag. 24-38.
Ed in estratto col titolo: *Mémoire sur la dilatation du mercure par la chaleur*, in *Mém. de l'Acad. de Turin*, 1827, t. XXXI, pag. 87-94 (pres. nel 1824).
18. *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps* (letta alla R. Accad. di Torino il 14 febbraio 1821).
Mem. della R. Accad. di Torino, 1821, t. XXVI, pag. 1-162.
Bull. de Férussac, 1826, t. V, pag. 39.
È la sua celebre 4ª Memoria che abbiamo riprodotta.
19. *Mémoire sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées* (lu à la Séance du 9 déc. 1821).
Mem. della R. Accad. di Torino, t. XXVI, pag. 440-506.
In questa Memoria dimostra che anche i composti organici seguono le stesse leggi delle combinazioni de' corpi inorganici. Sotto questo aspetto è una memoria importantissima in quanto egli arriva alla composizione esatta di molti composti organici quali l'essenza di trementina, l'alcol, l'etere, l'urea, ecc. e di questa parte ne abbiamo trattato nel *Discorso storico-critico* nel Cap. I. È una memoria molto lunga, la maggior parte della quale però non ha più una reale importanza. Sotto il riguardo storico avrebbe meritato di essere riprodotta per intero.
20. *Nuove considerazioni sulle affinità dei corpi pel calorico, calcolate per mezzo dei loro calori specifici e dei loro poteri rifrangenti allo stato gassoso* (pres. all'Accad. il 17 gennaio 1822).
Mem. Soc. Ital. Mod., 1823, t. XIX, pag. 83-137.

Qui ricorda ancora la sua legge e dice:

« Io sono partito dalla mia ipotesi dell'uguaglianza di distanza delle molecole di tutti i gas a pressione e temperatura uguale (*Journ. de Phys.*, 1811 e 1814), senza la quale non veggio alcun mezzo di spiegare la semplicità de' rapporti de' volumi nelle combinazioni de' fluidi aeriformi, ed ecco come ho ragionato. Poichè secondo questa ipotesi il numero delle molecole a ugual pressione e temperatura è lo stesso in un dato volume per tutti i gas, i calori specifici dei diversi gas a volume uguale rappresentano le quantità di calorico che un uguale numero di molecole de' medesimi deve prendere intorno a sè ».

In questa Memoria ritorna sulla sua legge che *il calorico specifico de' gas composti a volume uguale è espresso dalla radice quadrata del numero intero o frazionario del volume dei gas semplici che entrano nella formazione d'un volume di gas composto, prendendo per unità dei calorigi specifici quella d'un volume eguale d'uno qualunque dei gas semplici.*

Se poi si ammette la corrispondenza tra i volumi dei corpi gassosi sotto la stessa pressione, e loro atomi, la legge precedente può enunciarsi più semplicemente: *il calorico specifico d'un atomo gasoso composto è espresso dalla radice quadrata del numero intero o frazionario degli atomi gassosi semplici che concorrono alla formazione di questo atomo composto* » (citato tutto ciò nella 2ª Memoria di REGNAULT del 1841).

Secondo DULONG (*A. Ch.* [2], t. XXXI, e *Pogg. Ann.*, 1826, VI, pag. 419) non vi sarebbe una esatta relazione fra le affinità dei corpi dedotte dai calorigi specifici ed i poteri rifrangenti. I calorigi specifici e i poteri rifrangenti non appartengono allo stesso ordine di cause.

21. *Sur la construction d'un voltimètre multiplicateur, et sur son application à la détermination de l'ordre des métaux relativement à leur électricité par contact* (lu à la Séance du 21 avril 1822).

Mem. della R. Acc. di Torino, 1823, t. XXVII, pag. 43-82, con 3 figure.

Giornale di Brugnatelli, 1824 [2], t. VII, pag. 15 (brevis.).

(Dice che è costruito secondo il principio di Schweigger).

Il 20 gennaio 1822 l'aveva presentata col titolo: *Nota sulla costruzione di uno stromento atto ad indicare l'esistenza, e misurare la forza delle più deboli correnti voltiane* (*V. Mem. Acc. Tor.*, t. XXVII, pag. XLVI).

In questa Memoria vi sono le prime esperienze elettrochimiche importantissime per la teoria chimica della pila. L'abbiamo integralmente riprodotta.

22. *1^{er} Mémoire sur l'affinité des corps pour le calorique, et sur les rapports d'affinité qui en résultent entre eux.*

Mem. R. Accad. Torino, 1824, XXVIII, pag. 1-122.

Giornale di Brugnatelli, 5° bimestre, 1825.

Bull. de Férussac, février 1827.

Discorre per la prima volta dei numeri affinitari.

23. *Estratto di diverse Memorie sulle affinità de' corpi pel calorico, e sulle relazioni d'affinità che ne risultano tra loro, dedotte dalle osservazioni*

de' calorici specifici e de' poteri refringenti delle sostanze gazoze, congiunte alle considerazioni chimiche.

Giornale di Brugnatelli, 1824 [2], t. VII, pag. 427-437.

È un sunto della Memoria: *Idee sull'acidità e l'alcalinità* (*Journ. de Phys.*, 1809, t. LXIX), della Memoria in *A. Ch.*, 1813, e della Memoria del 1823, vol. XXVIII.

Egli insiste sulla sua scala unica elettro-negativa ed elettro-positiva dal O al K stata poi adottata dal Berzelius. « Queste mie idee, egli scrive a pag. 430, sulle relazioni d'affinità de' corpi sono state adottate dappoi generalmente, astrazion fatta di alcune modificazioni, dalla maggior parte de' chimici. Il sig. Berzelius, in particolare, ne ha fatto la base delle sue importanti considerazioni teoriche sulle forze che presiedono alle combinazioni; si è però astenuto dall'indicare con un nome generale la proprietà che io avevo chiamata *ossigenicità*, e si è contentato di considerare come *elettro-negativa* nelle combinazioni la sostanza più ossigenica, e come *elettro-positiva* la meno ossigenica, ossia la più basica ».

24.. *2^{me} Mémoire sur l'affinité des corps pour le calorique et sur les rapports d'affinité qui en résultent entre eux* (lu dans la Séance du 4 mai 1823).

Mem. R. Accad. Torino, 1825, t. XXIX, pag. 79-162.

Giornale di Brugnatelli, t. VIII, pag. 1-9; 108-117, 160-166 e 313-330.

Discorre dei numeri affinitari.

25. *Osservazioni sopra un articolo del Bollettino delle Scienze del signor B. DI FÉRUSSAC, relativo alle Memorie sull'affinità de' corpi pel calorico e sui rapporti di affinità che ne risultano tra loro.*

Giornale di Brugnatelli, 1825, t. VIII, pag. 432-438.

26. *Mémoire sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules, et avec leurs nombres affinitaires* (1^{er} Mémoire lu dans la Séance du 7 mars 1824).

Mem. Accad. Torino, 1826, XXX, pag. 81-154.

Bull. de Férussac, 1828, IX, pag. 33-48. In questo giornale ha il titolo: *Sur la densité des corps solides, et sur la détermination approchée qu'on en peut déduire des nombres affinitaires de plusieurs substances.*

Nel riassunto che l'Avogadro stesso ha fatto sul *Bull. de Férussac* vi sono delle note con osservazioni interessanti che non sono nelle *Mem. dell'Accad. di Torino*.

Edimb. Journ. Scien., 1826, V, pag. 288-297.

Giorn. di Brugn., 1826, t. IX, pag. 16-24; 85-94; 274-280; 395-403.

N.B. — Il *Giornale di Brugnatelli* era anche conosciuto col nome di *Giornale di Fisica di Pavia*, come lo cita l'Avogadro.

Questa Memoria contiene delle considerazioni interessanti la costituzione atomica del carbonio.

Discute sulla costituzione delle molecole gazoze.

27. *Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires* (2^{me} Mémoire lu dans la Séance du 20 juin 1824).

Mem. R. Accad. Torino, 1827, XXXI, pag. 1-94 da 1 a 42.

A pag. 42 vi è una *Note additionnelle au Mémoire précédent* che comprende gli *Extraits des différents Mémoires sur la dilatation des liquides et la force de leurs vapeurs publiés dans le « Journal de Physique de Pavie »* nel 1818, 1819 e 1820. È un lungo riassunto di 5 Memorie. V. n. 11, 14, 15, 16 e 17.

Bull. de Férussac, mai 1828, IX, pag. 33-48, 327-339.

28. *Comparaison des observations de M. Dulong sur les pouvoirs réfringens des corps gazeux, avec les formules de relation entre ces pouvoirs et les affinités pour le calorique, déduites des chaleurs spécifiques* (presentata il 26 novembre 1826).

Mem. R. Accad. Torino, 1829, t. XXXIII, pag. 49-112.

Bull. de Férussac, XIII, 1830, pag. 211-217.

In questa Memoria dimostra che sono abbastanza esatte le relazioni da lui trovate (V. n. 20 di questa *Bibliografia*) fra le affinità pel calorico, dedotte dai calorici specifici, ed i poteri rifrangenti, contrariamente alle osservazioni fatte dal Dulong nel 1826 (*A. Ch.* [2], t. XXXI, pag. 177).

29. *Sur les nombres affinitaires ou détermination des rapports électro-chimiques des corps.*

Bull. de Férussac, 1827, VII, pag. 129-142.

Anche qui ritorna sulla sua ipotesi (pag. 130).

30. *Remarques sur la loi de la force élastique de l'air par rapport à sa densité dans le cas de compression sans perte de calorique, et sur celle de la chaleur spécifique de l'air par rapport à la température et à la pression* (lu le 6 janvier 1828).

Mem. R. Accad. Torino, 1829, XXXIII, pag. 237-274.

Bull. de Férussac, 1828, X, pag. 291-301.

N.B. — Questa stessa Memoria con qualche differenza è due volte riassunta nel *Bull. de Férussac*, cioè 1828 e 1829, t. XI, pag. 115-121.

In questa Memoria discute specialmente le ricerche fisico-matematiche di Ivory e trova inesatte le formole da questi proposte.

31. *Note sur la relation entre les chaleurs spécifiques des gaz composés, et celles de leurs gaz composants, qui résulte des observations de M. Dulong.*

Bull. de Férussac, 1830, t. XIII, pag. 211-217.

Qui ricorda la sua Memoria pubblicata nella *Biblioteca Italiana*, dicembre 1816 e gennaio 1817.

32. *Mémoire sur les pouvoirs neutralisants des différents corps simples, déduits de leurs proportions en poids dans les composés neutres qui en sont formés* (lu le 7 décembre 1828).

Mem. R. Accad. Torino, 1830, XXXIV, pag. 146-216.

Bull. de Férussac, juillet 1829, XII, pag. 42-48.

33. *Mémoire sur la force élastique de la vapeur de mercure à différentes températures* (lu aux Séances du 12 et du 26 juin et 10 juillet 1831).

Mem. R. Accad. Torino, 1833, XXXVI, pag. 215-285 con una tavola.

A. Ch. [2], t. XLIX, 1832, pag. 369-392.

Sillim. Journal, 1833, XXIV, pag. 286-297.

Pogg. Ann., 1833, t. XXVII, pag. 60-79.

Jahresb. f. Chem., 1832-33, pag. 32.

Sono le prime esperienze fatte su questo argomento per temperat. da 230° a 300° (V. *Trattato*, IV, pag. 387). Si vegga il *Discorso storico-critico*, Cap. XXIII.

34. *Memoria sui calorici specifici dei corpi solidi e liquidi* (ricevuta a dì 8 maggio 1832).

Mem. Soc. Ital. Mod., 1832, t. XX, pag. 451-486, con 1 tavola.

A. Ch. [2], 1833, t. LX, pag. 80-111.

Jahresb. f. Chem., 1834-35, pag. 59.

Negli *A. Ch.* ha lo stesso titolo: *Mémoire sur les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides*, ma riassunta e senza figure.

Avendo riassunto questa Memoria nel *Discorso storico-critico*, Cap. XVIII, ed avendo trascritto i principali dati numerici, abbiamo creduto inutile ristampare la Memoria intera.

35. *Nouvelles recherches sur la chaleur spécifique des corps solides et liquides.*

A. Ch. [2], 1834, t. LVII, pag. 113-148.

36. *Nouvelles recherches sur le pouvoir neutralisant de quelques corps simples* (lu à la Séance du 13 décembre 1835).

Mem. R. Accad. Torino, 1836, XXXIX, pag. 57-154.

A. Ch. [2], t. LXI, pag. 419-432.

37. *Expériences sur quelques points douteux relativement à l'action capillaire* (lu à la Séance du 10 juillet 1836).

Mem. R. Accad. Torino, 1838, t. XL, pag. 191-280 con 1 tavola.

Fisica de' corpi ponderabili, vol. II, Lib. III, Cap. II.

A. Ch. [2], 1837, t. LXIV, pag. 409-443.

Abbiamo ristampato il sunto fatto dall'autore stesso quale fu pubblicato negli *A. Ch.* e vi abbiamo aggiunto la descrizione degli apparecchi quale si trova nella Memoria principale. È una Memoria importante.

Relativa alla capillarità ed alla miscela di gocce d'olio e d'acqua reciprocamente, è una lunga lettera inedita di Xavier de Maistre ad Avogadro da Paris le 19 Déc. 1838.

38. *Mémoire sur les rapports entre le pouvoir conducteur des liquides pour les courants électriques et la décomposition chimique qu'ils en éprouvent* (insieme col Prof. BOTTO) (lu dans la Séance du 11 février 1838).

Mem. R. Accad. Torino, 1839 (2^a serie), I, pag. 179-217.

A. Ch. [2], t. LXXI, pag. 5-20.

Ann. di Majocchi, 1841, vol. I, pag. 71-74.

Questa Memoria fu pubblicata insieme da Botto e Avogadro. Il Botto aveva già nel 1834 pubblicato una Memoria: *Esperienze sull'azione chimica delle correnti, ecc.* in estratto. *V. Bibl. Univ.*, N. Serie, I, pag. 205.

Il Botto aveva notato un rapporto reale fra l'intensità e gli effetti elettro-chimici.

Le conclusioni di questo lavoro sono: « 1° che l'intensità è in generale minore nelle correnti indotte dalle calamite che nelle correnti voltaiche prodotte anche da una sola coppia formata di platino e zinco e d'acqua debolmente acidulata; il che importa per provare, dalla combinazione di questo risultato con quelli della prima sezione, che vi ha decomposizione dell'acqua o modificazione d'un genere analogo, in virtù delle correnti trasmesse a traverso un conduttore umido, per quanto deboli queste correnti sieno in intensità; 2° che questa intensità si accresce col numero delle spirali avvolte attorno all'ancora, e sulle quali viene esercitata la forza induttrice delle calamite; 3° Che questa intensità non sembra dipendere dalla forza più o meno grande dell'azione magnetica da cui sono prodotte le correnti d'induzione, quantunque questa forza aumenti quella galvanometrica delle correnti ».

39. *Relazione della densità dei fluidi aeriformi colla loro costituzione.*

Fisica de' corpi ponderabili ossia *Trattato della costituzione generale de' corpi.* Torino 1838, vol. II, Libro IV, Cap. III, pag. 842-879.

Questo capitolo del suo *Trattato* noi abbiamo riprodotto quasi intero in questo volume. Può riguardarsi come una memoria originale.

40. *Note sur la chaleur spécifique des différents corps, principalement à l'état gazeux.* (Communiqué par l'Auteur).

Bibl. Univ., 1840, XXIX, pag. 142-152.

Insiste nella sua legge:

« La chaleur spécifique d'un gaz composé maintenu sous volume constant, et en prenant pour unité celle d'un volume égal d'air ou d'un gaz simple sous la même température et la même pression, et dans la même circonstance de volume constant, est exprimée par la racine carrée de la somme des nombres entiers ou fractionnaires des volumes des gaz simples qui entrent dans la formation d'un volume du gaz composé ».

Così l'espone anche nel suo *Trattato*, vol. III, pag. 212-215.

41. *Sui diversi gradi della facoltà elettro-negativa ed elettro-positiva de' corpi semplici.*

Atti Congr. Sc. Ital., 1840, pag. 64-65.

Ann. Fis. Chim. di Majocchi, 1841, I, pag. 157-162.

42. *Sul calorico specifico del carbonio.*

Atti Congr. Sc. Ital., 1840, pag. 16.

Legge una Nota sul calorico specifico dei corpi liquidi e solidi. Versa principalmente sull'anomalia che presenta il carbonio rispetto alla legge del calorico specifico delle sostanze semplici trovate da Dulong e Petit.

43. *Sul principio che volumi eguali di gaz contengono egual numero di atomi.*

Atti Congr. Sc. Ital., 1840, pag. 13.

Ricorda anche qui la sua legge.

44. *Sulla legge relativa al calorico specifico de' gaz composti, e de' liquidi e de' solidi.*

Atti Congr. Sc. Ital., in Torino, 1840, pag. 13 e 16.

È un brevissimo cenno.

È la stessa Nota pubblicata negli *Arch. de Genève* (V. n. 41).

45. *Note sur la nature de la charge électrique.*

Arch. de l'Électr., 1842, II, pag. 102-110.

46. *Maniera di misurare l'umidità dell'atmosfera.*

Ann. Fis. Chim. di Majocchi, 1843, IX, pag. 59-69.

Relativamente alla meteorologia si riferisce una lunga lettera inedita di Xavier de Maistre scritta all'Avogadro da St. Pétersbourg le 13 Novembre 1842.

47. *Saggio di teoria matematica della distribuzione dell'elettricità sulla superficie dei corpi conduttori nell'ipotesi dell'azione induttiva esercitata dalla medesima sui corpi circostanti, per mezzo delle particelle dell'aria frapposta* (ricevuta li 28 giugno 1842).

Mem. Soc. Ital. Mod., 1844, t. XXIII, pag. 156-184 con 1 tavola.

Qui ricorda il suo primo lavoro pubblicato nel *Journal de Physique*, 1806-1807, t. LXIII e LXV.

Questa Memoria fu scritta dopo che Faraday nel 1838 ebbe pubblicato il suo lavoro sui dielettrici; nelle prime pagine l'Avogadro accenna alle ricerche di Faraday e ricorda come egli sino dal 1806-1807 nelle due Memorie: *Considérations sur l'état etc.* (Vedi questa *Bibliografia*, n. 3 e 4), che noi abbiamo ripro-

dotta in questo volume, aveva emesso le stesse idee riguardo la polarizzazione dei dielettrici. E perciò egli fece seguire a quelle due Memorie questo *Saggio di calcolo*, che per quanto non privo di interesse crediamo per brevità di non riprodurre.

48. *Proposizione di un nuovo sistema di nomenclatura chimica* (ricevuta li 8 aprile 1843).

Mem. Soc. Ital. Mod., 1844, t. XXIII, pag. 260-304.

49. *Sur les volumes atomiques et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique* (letta il 17 dicembre 1843).

Mem. R. Accad. Torino [2], 1846, VIII, pag. 129-193.

Bibl. Univ., 1845, t. LVII, pag. 182-191.

A. Ch. [3], 1845, t. XIV, pag. 330-368.

Jahresb. f. Chem., 1846.

Sillim. Journ., 1846, I, pag. 114-115.

Questa è la sua prima Memoria sui volumi atomici.

A proposito di questa Memoria Berzelius nel suo *Jahresb. f. Chem.*, 1846, dice *Avogadro hat darüber eine sehr lesenswerthe Abhandlung mitgetheilt.*

« Avogadro a publié sur ce sujet (sur les volumes atomiques) un Mémoire fort intéressant. Il part directement du principe que, relativement au volume des atomes des éléments, on ne peut arriver à aucune conclusion à l'égard des volumes des molécules, c'est-à-dire d'un assemblage d'atomes élémentaires qui constituent la forme liquide ou solide d'un élément, mais qu'il faut chercher leur volumes atomiques dans des combinaisons, etc. ».

In principio di questa sua prima Memoria sui volumi atomici, Avogadro in modo molto chiaro espone la sua ipotesi (V. pag. XXI del *Discorso storico-critico*).

50. *Mémoire sur les volumes atomiques des corps composés* (letta il 13 aprile 1845).

È la 2^a Memoria sui volumi atomici.

Mem. Accad. Sc. Torino [2], 1846, VIII, pag. 293-532.

Bibl. Univ. Arch., 1846, I, pag. 268-277.

A. Ch. [3], t. XXIX, pag. 248-252.

51. *Troisième Mémoire sur les volumes atomiques. Détermination des nombres affinitaires des différents corps élémentaires par la seule considération de leur volume atomique et de celui de leurs composés* (lu dans la Séance du 25 février 1849).

Mem. R. Accad. Torino, 1850, XI, pag. 231-355.

Bibl. Univ. Arch., 1850, XIII, pag. 17-23.

Jahresb. f. Chem., 1850, pag. 29.

52. *Note sur la nécessité de distinguer les molécules intégrantes des corps de leurs équivalents chimiques dans la détermination de leurs volumes atomiques.*

Bibl. Univ. Arch., 1849, t. XI, pag. 285-298.
Jahresb. f. Chem., 1849, pag. 21.

Questa Memoria è stata da noi riprodotta. In essa Avogadro espone chiaramente le sue idee relativamente alla divisibilità delle molecole ed alla costituzione biatomica delle molecole di cloro, idrogeno, ossigeno, ecc. Nessun libro di chimica, credo, sino al 1901, ha ricordato mai questa bella Memoria di Avogadro.

53. *Sopra un sistema di nomenclatura chimica* (ricevuta nel 1847).

Mem. Soc. Ital. Mod., 1850, XXIV (2^a p.), pag. 166-211.

54. *Quatrième Mémoire sur les volumes atomiques. Détermination des volumes atomiques des corps liquides à leur température d'ébullition; nombres affinitaires qui s'en déduisent pour quelques-uns des corps élémentaires* (lu dans la Séance du 2 juin 1850).

Mem. R. Accad. Torino [2], 1852, XII, pag. 39-122.

Bibl. Univ. Arch., 1851, XVII, pag. 314-324.

A. Ch., 1852, XXXVI, pag. 96-102.

Jahresb. f. Chem., 1851, pag. 22.

Intorno alle quattro Memorie sui volumi atomici si vegga il *Discorso storico critico*, cap. X.

55. *Mémoire sur les conséquences qu'on peut déduire des expériences de M. Regnault sur la loi de compressibilité des gaz* (lu dans la Séance du 22 juin 1851).

Mem. R. Accad. Torino [2], 1853, XIII, pag. 171-242.

Bibl. Univ. Arch., 1852, t. XX, pag. 126-135.

A. Ch. [3], 1853, XXXIX, pag. 140-162.

Institut, 1853, pag. 29.

Jahresb. f. Chem., 1852, pag. 95-97.

Nel *Jahresb. f. Chem.* il sunto occupa 3 pagine intere. È una Memoria non priva di importanza.

56. *Fisica de' corpi ponderabili* ossia *Trattato della costituzione generale de' corpi* (4 vol. in-8° gr., Torino, Stamperia Reale, 1837-1841).

57. *Trattato di Cristallografia*.

Come tale può riguardarsi tutto ciò che riguarda la cristallografia, contenuto nel vol. II della sua *Fisica de' corpi ponderabili*. Sono 572 pagine.

58. All'Avogadro si debbono inoltre numerose relazioni o rapporti fatti insieme a Botto e ad altri suoi colleghi intorno a lavori e memorie presentati alla R. Accademia delle Scienze di Torino, da varî autori.

SOMMARIO

PAROLE DI S. E. L'ON. PROF. PAOLO BOSELLI, PRESIDENTE DELLA R. ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO.	
DISCORSO STORICO-CRITICO DEL PROF. I. GUARESCHI.	Pag. I
Biografia	» I-XI
Lettera riguardante la soppressione della cattedra	» III
<i>Fac-simile</i> di manoscritto su un progetto di laboratorio.	» IV
Parole di Felice Romani e di Benedetto Trompeo	» VI
Lettera di C. Matteucci.	» X
I. Legge di Avogadro. — Enunciata da lui nel 1811 e 1814 e molte altre volte dopo. — Le due Memorie del 1821. — Conseguenze che ne trae nel 1821 per i corpi inorganici ed organici	» XI
<i>Fac-simile</i> della prima pagina della Memoria del 1811.	» XIII
Ampère	» XII-XIV
Adriaan van Vleuten.	» XIV
Formole dell'alcol, dell'etere, dell'urea, ecc.	» XIX-XX
II. Avogadro apprezza le leggi di Gay-Lussac sulle combinazioni dei gas. — Generalizza queste leggi. — Erronea credenza che egli abbia preso come punto di partenza le leggi fisiche sulla compressibilità e la dilatazione dei gas anzichè le leggi chimiche delle combinazioni gaseose	» XXIII
III. Distinzione degli atomi e delle molecole. — Divisibilità delle molecole. — Doppia decomposizione	» XXVI
IV. Atomicità delle molecole	» XXX
V. Equivalenza degli elementi. — Teoria molecolare di Avogadro	» XXXI
VI. Avogadro dimenticato. — « Nuovo Cimento ». — H. Kopp. — Perchè la sua ipotesi ed altri suoi lavori non furono apprezzati. — L. Micé (1854). — G. D. Botto (1857). — F. Chiò (1857)	» XXXV
Maxwell	» XXXVIII
Andler e Chavannes	» XXXIX
Gaudin	» XLVII

VII. Confusione fra atomo e molecola	Pag.	LI
VIII. Gerhardt e Laurent. — Adozione della legge d'Avogadro . . . »		LVIII
L'opera di Ad. Wurtz in Francia		LXIX-LXXI
IX. Conseguenze ed estensione della legge di Avogadro. — van't Hoff.		
— W. Ramsay. — J. Perrin, ecc. »		LXXI
Dissociazione elettrolitica di Arrhenius »		LXXVI
X. Ricerche sui volumi atomici »		LXXX
XI. Numeri affinitari »		»
XII. Sui composti di silicio e di boro. — Analogie fra i composti di silicio, carbonio, stagno, zirconio e titanio »		LXXXI
Memoria di Marignac del 1858. »		XC
XIII. Peso atomico e molecolare del carbonio. — Costituzione poliatomica »		XCVI
XIV. Sul fluore e suoi composti »		XCVIII
XV. Peso atomico dell'argento e dei metalli alcalini e formole dei loro composti »		»
Memoria di H. Rose del 1857 »		CI
XVI. Formole uniformi, e moderne, usate sempre da Avogadro tanto per i corpi inorganici quanto per gli organici »		CII
XVII. Combinazioni a proporzioni variabili. Degli stati liquido e solido. Delle soluzioni dei solidi nei liquidi e dei solidi nei solidi fusi, e specialmente delle leghe »		CVIII
Lunghi brani della sua <i>Fisica de' corpi ponderabili</i> , tolti dal vol. IV »		»
XVIII. Ricerche sui calorici specifici »		CXIV
Aspramente e ingiustamente criticate »		CXV
XIX. Ipotesi della polarizzazione dei dielettrici. — L'idea fondamentale è di Avogadro »		CXIX
XX. Ricerche elettrochimiche. — Galvanometro o voltmetro multipli- catore »		CXX
XXI. Idee sull'acidità e sull'alcalinità »		»
XXII. Ricerche sull'azione capillare »		CXXIII
XXIII. Varie. — Sulla tensione di vapore del mercurio. »		CXXIV
XXIV. Trattato. — Cristallografia »		CXXV
XXV. Manoscritti. Quasi tutti conservati nella Biblioteca Civica di Torino »		CXXVII
DOCUMENTI:		
A) <i>Atto di nascita</i> »		CXXX
B) <i>Nomina a Professore in Vercelli</i> »		CXXXI
C) <i>Nomina a Professore nell'Università di Torino. — Proposte di Avogadro pel nuovo insegnamento</i> (da manoscritto inedito) . . . »		»
D) <i>Soppressione della Cattedra dopo i moti politici del 1821</i> . . . »		CXXXVI
E) <i>Reintegrazione nell'ufficio di Professore nella R. Università</i> . . . »		CXXXVII
F) <i>Corrispondenza</i> »		»

MEMORIE ED ALTRI SCRITTI DI AMEDEO AVOGADRO:

Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons	Pag.	1
Saggio di un modo di determinare le masse relative delle molecole elementari dei corpi e le proporzioni secondo cui esse entrano in queste combinazioni (traduzione della Memoria precedente con Annotazioni)	»	27
Annotazioni	»	53
Mémoire sur les masses relatives des molécules des corps simples ou densités présumées de leurs gaz, et sur la constitution de quelques-uns de leurs composés, pour servir de suite à l'Essai sur le même sujet, publié dans le <i>Journal de Physique</i> , juillet 1811. Communiqué à M. Delamétherie, en janvier 1814	»	57
Annotazioni	»	92
Memoria sul calore specifico dei gas composti paragonato a quello dei loro gas componenti	»	93
Annotazioni	»	119
Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps (février 1821)	»	121
I. ^{ère} Partie. Considérations générales	»	126
Ricorda chiaramente ancora la sua legge, ne trae le conseguenze; delle molecole integranti, della divisibilità, ecc.		130
Le considerazioni pei corpi inorganici estese ai corpi organici		143-151
II. ^e Partie. Application des principes généraux aux substances particulières et à leurs combinaisons principalement binaires	»	158
1. De l'oxigène et de l'hydrogène et de leurs combinaisons.	»	159
2. De l'azote, et de ses combinaisons avec l'oxigène, et l'hydrogène	»	163
3. Du chlore, et de ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxigène, et l'azote	»	171
4. Du carbone et de ses combinaisons avec les substances précédentes	»	182
5. Du soufre, et de ses combinaisons avec les substances précédentes	»	189
6. Du phosphore et de ses combinaisons avec les substances précédentes	»	195
7. Du fluorium, et de ses combinaisons	»	204
8. Du bore, et de ses combinaisons	»	209
9. Du potassium, et de ses combinaisons	»	212
10. Du sodium, et de ses combinaisons	»	214
11. Du calcium, et de ses combinaisons	»	»

12. Du magnesium ou Magnium, et de ses combinaisons	Pag.	215
13. Du barium, et de ses combinaisons	»	215
14. Du strontium, et de ses combinaisons	»	216
15. Du silicium, et de ses combinaisons	»	217
16. De l'aluminium, et de ses combinaisons	»	221
17. Du mercure, et de ses combinaisons	»	222
18. De l'argent, et de ses combinaisons	»	223
19. De l'or, et de ses combinaisons	»	225
20. Du platine, et de ses combinaisons	»	226
21. Du plomb, et de ses combinaisons	»	227
22. Du fer, et de ses combinaisons	»	228
23. Du cuivre, et de ses combinaisons	»	232
24. Du manganèse, et de ses combinaisons	»	233
25. Du tungstène, et de ses combinaisons	»	234
26. De l'étain, et de ses combinaisons	»	235
27. Du zinc, et de ses combinaisons	»	236
28. Du molybdène, et de ses combinaisons	»	238
29. De l'antimoine, et de ses combinaisons	»	»
30. De l'arsenic, et de ses combinaisons	»	243
31. Résumé de cette 2. ^e partie	»	248
Annotazioni	»	251
Note sur la nécessité de distinguer les molécules intégrantes des corps de leurs équivalents chimiques dans la détermination de leurs volumes atomiques (1849)	»	257
Annotazioni	»	272
Relazione della densità de' fluidi aeriformi colla loro costituzione (1838)	»	273
Annotazioni, con frammenti sulla teoria molecolare tolti dalla <i>Fisica de' corpi ponderabili</i>	»	320
Delle molecole di cui i corpi son composti e delle forze da cui sono animate. — Stati di aggregazione	»	»
Delle relazioni tra la distanza e la grossezza delle molecole dei corpi solidi, e la loro densità	»	322
Ricerche sui volumi atomici (Frammenti e Annotazioni)	»	327
Considérations sur l'état dans lequel doit se trouver une couche d'un corps non-conducteur de l'électricité, lorsqu'elle est interposée entre deux surfaces douées d'électricités de différente espèce (1806)	»	335
Second mémoire sur l'électricité ou suite des considérations sur l'état où se trouve une couche de corps isolateurs interposée entre deux surfaces douées d'électricités d'espèce contraire (1807)	»	353
Annotazioni	»	375
Idées sur l'acidité et l'alcalinité (1809)	»	379
Annotazioni	»	389

Réflexions sur la théorie électro-chimique de M. Berzelius (1813) . . .	Pag.	391
Mémoire sur la construction d'un voltimètre multiplicateur, et sur son appli- cation à la détermination de l'ordre des métaux relativement à leur électricité par contact (1892) con 1 tavola) »		397
Annotazioni »		430
Riassunto delle esperienze di Avogadro fatto da Ersted (1823) . . . »		432
Expériences sur quelques points douteux relatifs à l'action capillaire (1837) con 1 tavola »		435
Annotazioni »		472
<i>Bibliografia</i> »		475

ERRATA-CORRIGE

nelle "Annotazioni", della pagina 389.

	<i>Errata:</i>	<i>Corrige:</i>
Linea 1 ^a	(1) [Pag. 415]	(1) [Pag. 381]
» 28	(2) [Pag. 422]	(2) [Pag. 388]

