HAL
open science

Les sels neutres de Guillaume-François Rouelle

Rémi Franckowiak

To cite this version:

Rémi Franckowiak. Les sels neutres de Guillaume-François Rouelle. Revue d'Histoire des Sciences, 2002, 10.3406/rhs.2002.2163 . halshs-01905519

HAL Id: halshs-01905519

https://shs.hal.science/halshs-01905519

Submitted on 25 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les sels neutres de Guillaume-François Rouelle

Rémi Franckowiak (*)

RESUME. – Guillaume-François Rouelle est l'auteur de trois communications sur les sels neutres faites à l'Académie royale des sciences à une époque où la chimie des corps salins représentait un aspect important de la science chimique sans pour autant avoir réussi à bien circonscrire son domaine d'étude. Durant les dix années sur lesquelles s'étalent les travaux de Rouelle sur ce sujet, deux approches différentes ont été adoptées par le chimiste pour saisir la nature des sels composés. Après une définition claire des substances salines et une tentative de taxinomie basée sur des considérations cristallographiques illustrée par l'étude de la formation des cristaux de sel marin, Rouelle franchît le pas qui le fît passer de l'« histoire » à la « chimie » des sels neutres par la mise en évidence du phénomène de surabondance d'acide dans ces êtres. Une interprétation moderne de la théorie de Rouelle fera apparaître la possibilité que son travail ait pu marquer une étape vers les lois de proportions définies et multiples formulées quelques décennies plus tard.

MOTS CLES. – Rouelle, sels neutres, cristallisation, sel marin, lois des proportions multiples et définies.

SUMMARY. – Guillaume-François Rouelle is the author of three papers on neutral salts presented at the Académie royale des sciences at the time when the chemistry of saline substances formed an important aspect of the chemical science, which did not necessarily manage to define its exact study field. Rouelle's works concerning this subject spread over ten years during which the chemist adopted two different approaches in order to understand the nature of composed salts. After giving a clear definition of saline substances and suggesting a taxonomy based on crystallographic considerations illustrated by the study of the marine salt crystals formation, Rouelle took a critical step by passing from "history" to neutral salts "chemistry", bringing to light the phenomenon of the acid excess in those substances. A modern interpretation of Rouelle's theory reveals that his work could have marked a step towards the laws of definite and multiple proportions formulated several decades later.

KEYWORDS. – Rouelle, neutral salts, crystallisation, marine salt, laws of multiple and definite proportions.

En 1744, Guillaume-François Rouelle (1703-1770), auréolé d'une flatteuse réputation professionnelle acquise entre autres par les cours publics et privés qu'il dispense à Paris (1), présente à l'Académie royale des sciences qu'il vient juste de rejoindre en tant qu'adjoint-chimiste, une communication intitulée *Mémoire sur les Sels Neutres*. Le terme de « sel neutre » a de quoi surprendre quand on sait que le « sel », dans son acception la plus large, était une catégorie de corps caractérisée par la propriété de solubilité dans l'eau, et par la saveur salée que ceux-ci impriment sur la langue, autrement dit, par son analogie avec le sel marin, considéré comme le sel par excellence ; discerner une classe particulière de sels au vu du peu de connaissances rassemblées à leur égard semble alors pour le moins troublant. Et ce même si dans cette première moitié du XVIIIe siècle, la chimie des corps salins est déjà bien reconnue, même si elle a été expérimentalement établie par nombre de chercheurs et a donné naissance à beaucoup de

(1) Sur Guillaume-François Rouelle, voir les articles Rhoda Rappaport, Rouelle and Stahl-The phlogistic revolution in France, *Chymia-Annual studies in the history of chemistry*, 7 (1961), 73-102, et G.-F. Rouelle : An eighteenth-century chemist and teacher, *Chymia*, 6 (1960), 68-101 ; ainsi que celui de Jean Mayer, Portrait d'un chimiste : Guillaume-François Rouelle (1703-1770), *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, 23 (1970), 305-332.

(*) UMR 8519 - Savoirs et Textes – Universités de Lille I et Lille III, Université Charles de Gaulle (Lille III), B.P. 149, 59653 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Cet article est tiré d'un mémoire soutenu le 11 octobre 1999 pour l'obtention du Diplôme d'Etude Approfondie de Philosophie et d'Histoire des Sciences à l'Université Charles de Gaulle - Lille III, sous la direction de Bernard Joly.

théories hétérogènes qui se partageaient l'adhésion des savants. Des « sels moyens », composés d'un acide et d'une substance qui lui sert de base, avaient en effet été définis par Homberg en 1702, le concept de déplacement dans les opérations chimiques avait été introduit en 1718 par la *Table des Rapports* de E.-F. Geoffroy, et Duhamel du Monceau fit en 1736 la démonstration qu'en ce qui concerne les « sels moyens », la nature peut être imitée en laboratoire. Pourtant, la notion de sel était alors tellement usuelle, tellement semblable à une donnée de sens commun, que les chimistes, sans s'attarder à la définir, après avoir exposé quelques-unes des propriétés de cette classe de corps, en venaient immédiatement aux sujets qui les concernaient.

Nous nous proposons dans cet article d'examiner les recherches de Rouelle concernant la chimie des sels, à laquelle il semble s'être spécialement intéressé en raison du flou dans lequel baignait cette discipline. Il est vrai que les sels étaient à cette époque, selon J.-J. Rousseau, « les principaux sujets dont s'occupe la chymie (2) ». Toutefois, les travaux de Rouelle représentent un moment important dans le développement de la chimie des corps salins (3).

Son étude sur ce sujet a fait l'objet de trois communications à l'Académie des sciences. Dans son premier mémoire, *Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on propose une division méthodique de ces sels, qui facilite les moyens pour parvenir à la théorie de leur crystallisation*, en 1744, Rouelle propose une définition claire et rigoureuse des substances qu'on nomme aujourd'hui sels, et que lui baptise « sels neutres », suivie d'une classification générique et spécifique, « à la manière des Naturalistes », de ces corps, regroupant des composés qui répondent à des critères identiques de structure cristalline et de dissolution, exprimant ainsi la volonté par la subdivision de cette vaste catégorie de trouver un point commun qui permettrait d'orienter les recherches dans une direction précise. Son investigation s'est poursuivie l'année suivante par une monographie *Sur le sel marin*, qui est une étude de la formation des cristaux d'une solution de ce sel soumise à différentes températures d'évaporation. Il faut faire un bond de neuf années pour trouver sa troisième contribution à l'Académie, *Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on fait connoître deux nouvelles classes de sels neutres, & l'on développe le phénomène singulier de l'excès d'acide dans ces sels*, dans lequel il adopte un point de vue différent de celui des mémoires précédents. Rouelle se penche alors sur l'aspect quantitatif des composants qui forment un sel, à savoir, l'acide et « la substance qui lui sert de base », pour distinguer les « sels neutres avec excès d'acide » qui changent en rouge la couleur du sirop de violettes, les « sels neutres parfaits » qui n'altèrent d'aucune façon cet indicateur végétal, et les « sels neutres qui ont le moins d'acide qu'il est possible » qui verdissent ce dernier (4).

(2) Jean-Jacques Rousseau, *Institutions chimiques*, (Paris : Fayard, 1999), 261. Rappelons que Rousseau a lui-même été élève de Rouelle et que son texte aurait été construit entre 1746 et 1753 ; voir le n°36 (1999) de la revue de philosophie *Corpus*, et en particulier Bernadette Bensaude-Vincent, L'originalité de Rousseau parmi les élèves de Rouelle, *Corpus*, 36 (1999), 91-101.

(3) Sur la chimie saline au siècle des Lumières voir le deuxième chapitre de Frederic Lawrence Holmes, *Eighteenth-century chemistry as an investigative enterprise* (Berkeley : office for history of science and technology, 1989) qui malheureusement passe sous silence les travaux de Rouelle sur les sels.

(4) Rouelle présenta deux autres mémoires à l'Académie royale des sciences : « Sur l'inflammation de l'huile de térébenthine par l'acide nitreux pur, suivant le procédé de Borrichius, et sur l'inflammation de plusieurs huiles essentielles par expression avec le même acide, et conjointement avec l'acide vitriolique », en 1747, et « Sur les embaumemens des Egyptiens », en 1750. Bien qu'il eut été dans son intention de publier un recueil de procédés chimiques, on n'a retenu de Rouelle aucun traité de chimie ; cependant plusieurs manuscrits regroupant des notes de ses cours prises par certains de ses élèves ont circulé. Voir Jean Jacques, Le "Cours de chimie de G.-F. Rouelle recueilli par Diderot", *Revue d'histoire des sciences*, XXXVIII/1 (1985), 43-53.

Nous aborderons cette analyse des sels neutres de Rouelle en deux temps, ce qui nous permettra de bien distinguer la différence entre les deux approches successives adoptées par le chimiste face à son objet d'étude. Dans un premier temps, après un bref aperçu de sa théorie de la matière, nous examinerons les deux premières publications de Rouelle, en mettant en exergue tout l'intérêt de la définition des sels neutres qu'il avança, le problème soulevé par le concept de « base », la cristallisation des sels en général, et celle du sel marin en particulier. Nous pourrons alors, dans un second temps, confronter le texte du dernier mémoire de Rouelle à une interprétation moderne, et nous insisterons sur le fait que son travail a pu marquer une étape vers les lois de proportions définies et multiples qui seront formulées un demi-siècle plus tard.

I- L'histoire des sels neutres de Rouelle

Rouelle a introduit en France, en les réarticulant, les idées de Stahl, considéré alors comme la personne qui a révolutionné la chimie, et fabriqua un système qui lui était propre. Aussi le véritable auteur de la théorie chimique partagée par les chimistes français avant Lavoisier n'était-il pas Stahl, mais bien Rouelle.

Perpétuant la tradition qui prévalait aux XVIIe et XVIIIe siècles, ce chimiste joint à l'exposé de sa théorie chimique dans ses cours, des considérations sur la nature intime de la matière. Si les méthodes d'analyse le permettaient, on serait en mesure, selon Rouelle, de résoudre les substances en leurs principes, c'est-à-dire, en des corps simples, indivisibles, immuables, plus ou moins mobiles selon leur nature, leur figure, leur masse. Les principes élémentaires s'unissent grâce à des forces de cohésion pour constituer le mixte, dont chacun d'eux forme un côté ou « latus ». Ces mixtes se combinent à leur tour par une force plus faible pour former les composés, puis les surcomposés. Un principe ne peut jamais être isolé. On ne connaît les principes que de manière indirecte, par les propriétés qu'ils exhibent en passant d'une combinaison dans une autre. C'est sous la forme d'agrégés que tous les corps de la nature se présentent à nous. De la figure des principes dépend celle des mixtes, et de celle de ces derniers, celle des agrégats.

Quatre éléments sont communs à toutes substances, le feu, l'air, l'eau et la terre, auxquels Rouelle prête deux fonctions : celle de constituant des mixtes et celle d'instrument naturel des opérations chimiques ; les instruments artificiels étant les vaisseaux et les menstrues. Peut être ajouté à ces éléments un cinquième, la terre mercurielle ou métallique de Becher, mais Rouelle reste indécis à son sujet. Ainsi, contrairement à la théorie de Stahl, Rouelle, certainement influencé par la *Statique des végétaux* de 1727 de Hales (5), attribue un rôle chimique à l'air, alors que précédemment seul un rôle mécanique lui était accordé. En outre, il fait la distinction entre l'agent « feu » et son élément, en reprenant le nom « phlogistique » pour désigner uniquement le feu dans sa fonction de constituant de la matière. Observons également que le phlogistique dans le système de Rouelle est maintenant associé au feu, et non plus à la terre ; il était en effet pour Becher une des trois espèces de terre, la « terre inflammable » ou « terre colorante ».

La communication faite à l'Académie des sciences de Paris le 3 juin 1744 ne se propose pas d'étudier de manière approfondie les propriétés chimiques des sels neutres, néanmoins, nous y examinerons tout ce que recèle la définition qu'elle nous livre au sujet

(5) Hales montra dans son *Vegetable staticks or some account of some statical experiments on the sap in vegetables* (Londres, 1727) qu'il était possible de collecter de grandes quantités d'air par la décomposition par la chaleur de nombreuses substances ; pour lui, les airs recueillis ne différaient d'ailleurs pas de l'air atmosphérique. L'ouvrage de Hales a été traduit en français en 1735 par Buffon, qui chargea d'ailleurs Rouelle du poste de démonstrateur de chimie au Jardin du Roi en 1742.

de ces corps, et les problèmes liés à l'élaboration du classement des cristaux de sels neutres.

Dès la première page de son mémoire, Rouelle expose son opinion à l'égard de ces sels : « Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir : j'appelle sel neutre moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelqu'acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alkali fixe, un alkali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile (6) ». Un sel neutre est donc un corps composé ; ne sont par conséquent pas concernées les deux autres catégories importantes de sels à l'époque, à savoir, les acides et les alkalis, corps salins par excellence. Un sel neutre n'est pas non plus l'unique association de ces deux derniers. Comme Rouelle l'a annoncée au préalable, l'indécomposabilité ne se présente pas davantage comme un critère pertinent de caractérisation d'un sel neutre. La solubilité n'est en outre pas mentionnée comme condition à leur définition.

Il est fort probable que la notion de sel neutre, telle que l'auteur l'expose, avait déjà cours parmi certains chimistes de cette première moitié du XVIIIe siècle. L'idée qu'eut Rouelle de joindre toutes les substances répondant à la définition des sels neutres sous le prétexte, dit-il, qu'elles ont des figures et des propriétés similaires, ne semble donc pas originale. Homberg en 1702, avait utilisé une formule presque similaire à celle de Rouelle, à l'égard de ses sels moyens. Ainsi, croyant pouvoir montrer contre l'opinion commune que ce sont les bases qui imposent leurs formes spécifiques à tous les édifices cristallins, il écrivit : « Cependant, quand on examine de près la configuration de ces sels, on voit que ces figures ne peuvent pas être les figures propres de ces sels, ni des acides qu'on en distille, et qu'elles doivent plutôt être attribuées aux alkalis salins, terreux ou métalliques qu'ils ont dissout, et qui leur servent de base (7) ». Dans sa *Table des rapports*, Geoffroy (8) faisait aussi figurer, par exemple dans la colonne de l'acide du sel marin, aussi bien les métaux que la terre absorbante, les sels alkalis et le soufre minéral. Ces composés étaient tous considérés d'un même point de vue, non plus celui de la dissolution, mais celui de la réactivité par rapport à un acide. Aussi, les opérations de Geoffroy ont-elles unies en une même catégorie de corps certaines substances qui en présence d'acide forment un sel.

Plusieurs chimistes ont donc aperçu que l'on pouvait regrouper en une classe les sels qui résultent de l'union d'un acide et d'une substance lui servant de base. Mais Rouelle est le premier à faire de ce regroupement empiriquement constaté une caractéristique essentielle permettant de définir un type de sel par opposition à d'autres. Sa définition a permis de fixer les choses dans la situation confuse dans laquelle la notion de sel était plongée, et Rouelle est celui qui l'établit clairement le premier par écrit en France.

Pour imposer sa définition de cette famille de composés, le chimiste choisit de reprendre le terme peu employé avant lui de neutre ; on le retrouve chez Hoffmann qui donna en 1708 une définition d'un sel neutre comme étant un sel dans lequel l'acide et l'alkali se dominent et se compensent l'un l'autre (« Sal neutrum dicitur illud, in quo sal

(6) Guillaume-François Rouelle, Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on propose une division méthodique de ces sels, qui facilite les moyens pour parvenir à la théorie de leur crystallisation, in *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1744 avec les mémoires* (Paris, 1748), mémoire, 353.

(7) Wilhelm Homberg, Essays de chimie. Article premier. Des principes de la chimie en général, in *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1702 avec les mémoires* (Paris, 1704), mémoire, 44.

(8) Etienne-François Geoffroy, Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances, in *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1718 avec les mémoires* (Paris, 1719), mémoire, 202-212.

acidum et alcali dominantur, et ita sese contemparant (9) »), et chez Nicaise Le Febvre qui, en 1660, au sujet de la préparation du tartre vitriolé a écrit que « les acides et les alkali se changeoient l'un l'autre en un estre neutre qui n'est ni l'un ni l'autre [..] (10) ». L'emploi de ce terme générique pour les sels composés dénote cependant chez Rouelle un souci de réorganisation des connaissances chimiques que l'on retrouve tout au long de ses communications, où il apporte un soin extrême à expliciter l'ensemble du vocabulaire chimique qu'il utilise. Cette « rationalisation » de la nomenclature chimique, se pliant à la mode de l'époque, s'accompagne chez lui d'une étude taxinomique des sels neutres. On remarquera néanmoins que le terme de sel neutre pourrait créer la confusion chez le lecteur du XXe siècle. Rouelle énonce en réalité une définition générale de nos sels, générés par l'union d'un acide et d'une base, et non celle d'un sel ayant atteint une neutralité parfaite, c'est-à-dire formant une solution neutre, pHmétriquement neutre pour adopter un vocabulaire actuel.

En ce qui concerne le terme « sel salé » qui indique la saveur salée qu'un tel sel peut imprimer sur la langue, il était déjà usité dans le monde des chimistes, et provient, selon toute vraisemblance, de Nicolas Lemery qui le définissait comme suit : « Le sel salé, c'est un mélange d'acide & d'alkali, ou plutôt un alkali saoulé & rempli d'acide (11) ». Tous les corps salins dérivaient selon lui d'un sel gemme formé dans la terre par la fermentation d'une liqueur acide avec des pierres ; il s'appuyait pour cela sur une analogie du travail en laboratoire : « du mélange des acides avec quelque matière alkaline, nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel (12) ».

Quant à celui de « sel moyen » placé comme synonyme de « sel neutre », il nous vient de Homberg qui baptisa ainsi le produit issu de l'union d'un acide volatil et d'un alkali fixe. Homberg a en outre défini la classe des « sels ammoniacs » différant des sels moyens en ce qu'ils résultent de la composition de deux corps volatils (13).

On peut tout de même formuler une remarque à propos de l'utilisation du mot « base » par Rouelle dans sa définition et dans ses mémoires, auquel il donne plutôt le sens de support sur lequel l'acide peut réagir : les corps, désignés par l'auteur comme des bases pour les acides, sont dans la théorie de Becher, reprise par Stahl, des substances qui contiennent une forte proportion de terre-principe, et en particulier de terre vitrescible servant de base à tous les corps. L'acide obtient sa fixité sous la forme d'un sel en bénéficiant du principe terreux lui faisant défaut qui lui est offert par un alkali, un métal,

(9) Frédéric Hoffmann, *Dissertationes physico-media curiosae selectiores, ad sanitatem tuenda maxime pertinentes* (Leyden, 1708), t. 1, § vii.

(10) Nicaise Le Febvre, *Traicté de la Chymie* (Paris, 1630), 551.

(11) Nicolas Lemery, *Cours de chymie* (Paris, 1757), 18 (bien que la première édition date de 1675, celle de 1757 a le grand intérêt d'avoir été annotée par Baron d'Hernouville, disciple de Rouelle). Cette définition des sels composés telle que la donne Lemery n'est pas aussi claire qu'elle paraît. Le sel marin pris par l'auteur en exemple des « sels salés » rentrerait également dans la catégorie de ses « sels acides ». Il existe chez Lemery en outre les sels principe, volatil, fixe, essentiel, fluor, alkali, et le sel gemme, origine de tous les autres sels. Qui plus est, l'alkali reste encore pour cet auteur un être très ambigu caractérisé presque uniquement par son opposition à un acide marquée par une effervescence ; et les sels métalliques ne seraient perçus que comme des « préparations » métalliques. Sur N. Lemery, voir Michel Bougard, *La chimie de Nicolas Lemery* (Turnhout : Brepols Publishers, 1999).

(12) Lemery, *op. cit. in* n. 11, 9.

(13) Homberg, *op. cit. in* n. 7, 40-41 : « [Les sels moyens sont] en partie fixes, en partie volatils, parce que les deux sels qui les composent sont & demeurent l'un fixe & l'autre volatil. Les acides joints aux sels qui sentent l'urine composent une autre sorte de sel qu'on appelle sels ammoniacs, qui sont toûjours volatils, parce que les deux sels qui les composent sont chacun volatils ». Le « sel ammoniac » (sel d'ammonium) représentait encore alors le corps volatil par excellence, c'est-à-dire une substance qui ne résiste pas à l'action du feu, à l'opposé du sel par exemple, et qui devient aériforme sous l'effet de la chaleur.

ou une terre absorbante ; il lui faut s'appuyer, s'accrocher pour ainsi dire sur une matière, une « base » qui se nomme ainsi, selon l'*Encyclopédie* (14), parce qu'elle est « la partie la plus fixe au feu ».

La phrase qui nous propose un sens du mot « base » le plus proche de celui d'aujourd'hui est la suivante : « Je tire le caractère spécifique de la base de chaque sel (15) ». Partout ailleurs chez Rouelle, ce mot n'acquiert une signification qu'à travers la notion d'acide. Nous n'avons pas en effet l'équation actuelle **acide + base → sel**, mais plus précisément **acide + une substance quelconque avec laquelle celui-ci réagit → sel neutre**. Rouelle perpétue ainsi la longue tradition de l'acide comme matière principale, comme composant actif entrant dans la formation des sels. Le chimiste, en conservant dans sa définition des sels neutres l'aspect primordial de l'acide, ne prend pas la peine de ce fait de développer cette classe de corps : « l'acide est quelconque, minéral et végétal », nous dit-il. Nous constaterons au passage que la famille des acides tirés du règne animal est absente (16). Les substances servant de bases à l'acide restent, quant à elles, passives, et doivent être énumérées : alkali fixe, alkali volatil, terre absorbante, substance métallique, huile. L'ordre dans lequel sont cités ces corps correspond à celui de la *Table des rapports* de Geoffroy en ce qui concerne la première colonne, excepté l'huile qui n'y figurait pas, et qui ne sera pas reprise dans la définition d'aucun chimiste de la seconde moitié du XVIIIe siècle à l'égard de cette classe de corps salins, étant donné que le produit de l'union d'un acide et d'une huile sera nommé « savon ». Ainsi, Rouelle se heurte au problème posé par la notion de base dont Homberg semble être le premier, en 1702, à utiliser le nom pour décrire une substance formant des sels avec des acides, bien qu'il la considérait plutôt comme un alkali. Toujours est-il que les corps qu'il cite ont tous la capacité de capter les hydrogènes labiles des acides ou des électrons, mais il était bien sûr impossible de le constater à cette époque.

Dans la suite de son premier mémoire, Rouelle rappelle qu'il est connu de tout le monde que pour faire cristalliser une dissolution saline, il est nécessaire de lui enlever une portion d'eau de sorte que les parties salines se rejoignent. Deux solutions s'offrent à l'expérimentateur pour réaliser une cristallisation : soit il chauffe la dissolution jusqu'à l'apparition d'une pellicule à sa surface puis la laisse se refroidir, soit il la chauffe à l'air libre jusqu'à évaporation de l'eau. Il distingue alors, selon les effets physiques de la chaleur, trois degrés d'évaporation qui peuvent étonner par leur côté approximatif :

- « l'évaporation insensible » : à partir de la température à laquelle la glace commence à fondre jusqu'à la température de la chaleur du soleil dans les beaux jours d'été.
- « l'évaporation moyenne » : de la fin du degré précédent jusqu'à une chaleur telle que les vapeurs de l'évaporation soient très visibles et que l'on ne puisse pas tenir le doigt dans la liqueur.
- « l'évaporation rapide » : d'où finit la moyenne jusqu'à l'ébullition.

Rouelle énonce ensuite ce qui représentent pour lui les deux lois fondamentales de la cristallisation des sels neutres ; la première étant que « les molécules salines se réunissent plusieurs ensemble, [et] forment des masses de crystaux (17) ». La cristallisation est un

(14) D'Holbach, Sel, *in* Denis Diderot et Jean Le Rond d'Alembert (éd.), *Encyclopédie, Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers* (Paris, 1765), t. XIV, 903-928.

(15) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 359.

(16) Il est fait pourtant mention de l'acide animal (acide phosphorique) dans le *Cours de chimie ou Leçons de Mr Rouelle, recueillies pendant les années 1754, et 1755 ; Rédigées en 1756 ; Revues et corrigées en 1757 et 1758*, en 2 tomes, 674 feuillets (manuscrit attribué à Denis Diderot, situé à la Bibliothèque Nationale de France, sous la cote n. a. fr. 4043-4044), 322.

(17) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 356.

phénomène d'agrégation qui ne modifie pas la mixtion du sel (18). Il rappelle que plusieurs hypothèses ont déjà été émises pour rendre compte au niveau particulaire de la formation des cristaux. Faisant référence à Descartes, il est possible de considérer que l'union et le développement de ces masses salines, dans un ordre symétrique, se fassent sous l'impulsion d'une matière subtile, ou encore, suivant en cela une conception newtonienne de la matière, par attraction des masses, ou enfin, en raison des principes de Becher et de Stahl, par attirance des semblables. Le chimiste ne prend parti pour aucune de ces théories qui sont d'ailleurs incompatibles. Son refus de choisir prend sa signification dans le scepticisme qu'il affiche pour les grands systèmes qui avaient l'ambition d'expliquer tous les phénomènes de la nature. Sa chimie se construit autour des pratiques empiriques, contre l'arrogance de ceux qui veulent soumettre les faits à un système, contre la prétention de juger sans connaître par la pratique. Pour ce chimiste, qui se posait non sans fierté comme tel, la chimie est un travail, dans le sens d'un labeur pénible, et la tendance à aller au-delà des faits ne peut que s'avérer très périlleuse. Ainsi, pour Rouelle, « l'objectivité » passe par l'expérience et l'observation ; il refuse de ce fait de s'enfermer dans une théorie quelle qu'elle soit (19). Notons tout de même qu'à l'égard de la dissolution dans l'eau des corps salins, Rouelle reste également très prudent, bien qu'il enseignait en réalité à ses étudiants une théorie au sujet des dissolvants et de la dissolution, dans laquelle agit une attraction à distance entre molécules dictée par l'affinité qu'elles portent les unes pour les autres. Aussi évoque-t-il, dans son mémoire, plusieurs raisons possibles pour expliquer le phénomène de dissolution, une « gravité égale à l'eau » des molécules salines, un mouvement du menstrue permettant le maintient en suspension de celles-ci, ou une porosité de ces sels encourageant de la sorte leur solvatation, ou encore une action conjuguée du mouvement de l'eau, de la petitesse et de la légèreté des particules des substances salines, et de l'union de ces dernières avec celles de l'eau. Pourtant, dans son troisième mémoire, que nous étudierons en deuxième partie de ce travail, Rouelle, expliquant que de la quantité d'acide contenu dans un sel dépend la solubilité de celui-ci, oubliera toutes ces considérations microscopiques de la matière, bien qu'il soutienne alors qu'en rédigeant la publication de 1744, il ait eu singulièrement en vue celle de 1754.

La seconde loi de la cristallisation exposée est la suivante : « les premières unions salines se forment toujours à la surface d'une dissolution (20) », car évaporation et refroidissement se font en même temps à la surface dans un mouvement minimum de la liqueur.

Rouelle appelle « eau de cristallisation », l'eau qui entre dans la formation des cristaux, sans pour autant être essentielle à la nature des sels neutres, et « eau surabondante », l'eau de dissolution qui se dissipe lors de l'évaporation ; ces deux eaux n'étant pas en proportions constantes dans tous les sels neutres. Rouelle nous informe également que la régularité et l'aspect des cristaux de sels neutres dépendent du degré

(18) Voir *Cours de chimie*, *op. cit. in* n. 16, 214.

(19) Rousseau a écrit à ce sujet dans ses *Institutions chimiques* : « Quand il s'agit de la mettre en œuvre, la spéculation ne peut servir de rien si elle n'est préalablement guidée par l'expérience. Il faut voir ce qui arrive, et à quelle occasion ; examiner soigneusement les circonstances ; et c'est du concours de tous ces rapports bien étudiés que nous tirons les lumières nécessaires pour pouvoir reproduire de semblables combinaisons à nôtre volonté.[…] Quel est donc le moyen d'acquérir des lumières en chymie et d'en diriger convenablement des opérations ? C'est l'expérience. Pour être un grand chymiste il faut plustôt être un observateur attentif qu'un raisonneur profond. Les Systèmes ne sont guères utiles qu'en ce qu'ils mènent à des vues d'expériences et c'est le résultat des expériences faittes avec soin et ramenées à des principes généraux qui, nous rend en quelque manière les maîtres de la nature et d'une partie de ses opérations » (*op. cit. in* n. 2, 279).

(20) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 357.

d'évaporation appliqué. Un phénomène étonne pourtant l'auteur : des cristaux réguliers mais différents d'un même sel neutre peuvent être obtenus en utilisant des degrés d'évaporation différents.

Rouelle a senti qu'il était absolument nécessaire pour le progrès de la théorie de la cristallisation des sels neutres et à l'instar des Naturalistes, de bien distinguer les sels les uns des autres et de les classer suivant les propriétés qu'ils présentent à la cristallisation. Il nous apprend, qu'à ses débuts, il avait divisé tous les sels neutres en deux classes selon la quantité d'eau nécessaire à la dissolution de ces sels. Chacune de ces classes était fractionnée en deux sections, en fonction de la quantité d'eau entrant dans la formation des cristaux. Ces sections étaient découpées en genres (nature des acides) et en espèces (tirées des bases de ces acides). « Dans cette méthode beaucoup de sels analogues par leur figure & leur manière de crystalliser, se rangeoient parfaitement suivant leur ordre, mais il y en avoit qui s'écartoient très fort de ceux avec lesquels ils auroient dû être joints naturellement (21) ». Rouelle adopta alors un nouveau classement. Il rangea les sels neutres en six sections selon « les différentes figures des crystaux de ces sels, du temps d'évaporation pendant laquelle ils donnent des crystaux les plus beaux et les plus parfaits, selon aussi l'état solitaire de leurs crystaux, leur façon de se grouper plusieurs ensemble, l'accroissement qu'ils prennent dans la suite de la crystallisation (22) », et la température d'évaporation. Ces sections se décomposent en genres (nature des acides) puis en espèces (base de chaque sel). Rouelle ne reconnaît ainsi que quatre genres pour les sels neutres : celui de l'acide vitriolique, celui de l'acide nitreux, celui de l'acide du sel marin et celui de l'acide végétal.

Il obtient alors la classification suivante, qu'il représente en fin de mémoire sous forme d'un tableau à deux colonnes, dans lequel sont mis en correspondance pour chacune des six sections prédéfinies, les symboles des sels neutres qui lui sont associés :

Section I : « Sels dont les cristaux sont des lames minces et applaties. Ils se cristallisent solitaires, même au plus foible degré de chaleur. Ils sont de tous les sels ceux qui demandent le plus d'eau pour être dissous ». Ce sont les sels suivants : acide vitriolique + terre absorbante, acide vitriolique + terre du gypse, sel narcotique de vitriol.

Section II : « Sels qui ont des cristaux en cubes, ou des cubes dont les angles sont tronqués, ou en pyramides à plusieurs pans. Ils donnent des cristaux solitaires qui changent de figures par de nouveaux accroissemens. Ils se cristallisent à la surface de leurs liqueurs et au fond ». Ce sont les sels suivants : tartre vitriolé ; sel marin, sel marin régénéré, sel marin de l'urine ; acide nitreux + mercure, acide nitreux + plomb ; tartre.

Section III : « Sels dont les cristaux sont des tétraèdres, des pyramides, des parallélipipèdes, des rhomboïdes et des parallèlipipèdes rhomboïdes. Ils se cristallisent parfaitement par l'évaporation insensible au fond de leurs liqueurs ; et ils varient beaucoup suivant les circonstances de leur cristallisation ». Ce sont les sels suivants : vitriol de Mars, vitriol de Vénus, alun, borax, vitriol blanc, acide vitriolique + zinc ; nitre quadrangulaire, acide nitreux + argent, acide nitreux + bismuth ; sucre, sel de Seignette, tartre stibié, crystaux du verdet.

Section IV : « Sels dont les cristaux sont des parallélipipèdes applatis, dont l'extrémité se termine par deux surfaces inclinées l'une sur l'autre. Ils donnent des cristaux parfaits et considérables par l'évaporation insensible, et de très petits par le refroidissement. Ils se groupent plusieurs ensemble en forme de houpes, tous ces sels sont parfaitement

(21) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 359.
(22) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 359.

semblables ». Ce sont les sels suivants : tartre + alkali fixe, tartre + alkali volatil, tartre + terre absorbante, tartre + plomb, sucre de Saturne.

Section V : « Sels dont les cristaux sont très allongés. Ce sont de longues aiguilles, des colonnes, ou des prismes. Ils donnent des cristaux parfaits au fond de leurs liqueurs par le refroidissement, et se groupent ensemble en houpes ou sous d'autres formes régulières. Ils se cristallisent presque tous très mal par l'évaporation insensible ». Ce sont les sels suivants : sel ammoniacal vitriolique, sel admirable de Glauber, acide vitriolique sulfureux volatil + alkali fixe ; sel ammoniac, sublimé corrosif, plomb corné ; nitre, sel ammoniacal nitreux ; acide du vinaigre + craie, sel volatil de succin.

Section VI : « Sels qui donnent des cristaux en très petites aiguilles, ou mal figurés. Ils ne se cristallisent point par l'évaporation insensible, et veulent une évaporation très forte. Pour donner des cristaux un peu réguliers, ils demandent l'application de l'esprit de vin, ou quelque autre moien. Ils attirent l'humidité de l'air, et ils tombent en deliquium ». Ce sont les sels suivants : acide du sel marin + terre absorbante, acide du sel marin + fer, acide du sel marin + cuivre ; acide nitreux + terre absorbante, acide nitreux + fer, acide nitreux + cuivre ; acide du vinaigre + alkali fixe, acide du vinaigre + fer, tartre + fer, tartre + cuivre.

Une évaporation réalisée à faible ou à douce température donne toujours les plus beaux cristaux. C'est bien ce qui ressort de l'étude du tableau de Rouelle pour les sections une à cinq. Néanmoins, dans la sixième et dernière section, Rouelle place entre autres tous les sels qui fournissent des cristaux mal figurés, qui ne cristallisent pas par l'évaporation insensible, qui « veulent une évaporation très forte » et qui demandent, pour avoir des cristaux un peu réguliers, l'application de l'esprit de vin ou « quelqu'autres moyens ». Quels sont les « quelqu'autres moyens » dont il parle ? Comment Rouelle a-t-il pu discerner, à l'aide d'une « bonne loupe », toutes ces formes de cristaux avec autant de précision (parallélépipèdes, pyramides, rhomboèdres, parallélépipèdes aplatis, parallélépipèdes rhomboèdres...) ?

Il est légitime de se demander s'il s'agit de formes observées, ou simplement de formes supposées, à la manière de Descartes qui, dans la quatrième partie des *Principes de la philosophie*, s'était donné pour but de rendre compte des objets chimiques dans un cadre purement mécaniste. Rappelons tout d'abord que ce classement des cristaux de sels neutres ne se base pas sur l'unique critère du faciès de ces corps. Sont également pris en considération le degré de chaleur d'évaporation, la quantité d'eau de dissolution, la régularité des cristaux, l'état solitaire ou non de ces derniers, et leur lieu de formation soit au fond de la liqueur, soit en surface. Aussi trouve-t-on pêle-mêle dans la troisième section, des tétraèdres, des parallélépipèdes, des pyramides, et des rhomboèdres. Ensuite, il est possible de constater que plusieurs substances de ce tableau semblent bien adopter les figures annoncées par Rouelle ; c'est le cas par exemple du sel marin, du sel marin régénéré, du nitre quadrangulaire, et du sel admirable de Glauber. Toutefois, la classification est assez large et vague, et la description géométrique de certains corps salins reste quoi qu'il en soit surprenante.

« Je me suis servi d'une petite croix pour exprimer l'union d'un acide à une substance quelconque, afin d'exprimer brièvement les sels neutres qui n'ont point en chimie de caractère propre ou simple (23) », précise le chimiste pour la bonne lecture du tableau. Cette « petite croix » "+" semble être le même signe mathématique « plus » utilisé de nos jours pour unir deux réactifs lors de l'établissement d'une équation chimique. Rouelle symboliserait donc le produit d'une opération chimique par cette « petite croix » joignant les deux réactifs entrant dans la réaction lorsque celui-ci n'a pas de « caractère propre ou

(23) Rouelle, *op. cit. in* n. 6, 363.

simple ». Tous les corps considérés comme simples à nos sens (ex : acide vitriolique), c'est-à-dire les mixtes indécomposables en pratique, auraient eu pour Rouelle leur symbole propre ainsi que tous ceux ayant une qualité distinctive ou spécifique comme le sel marin ou le sucre. Toutefois, ce "+" est ambigu, car il laisse croire que le sel neutre est l'addition pure et simple de l'acide et de la base qui lui sert de support. On peut même avancer que chacun des deux segments qui composent cette croix symétrique symbolise un réactif, et que l'intersection de ceux-ci représente le nouveau mixte issu des deux substances de départ. Cette notation dénote surtout que Rouelle ne « voit » pas la totalité du processus : d'où l'impossibilité de donner un équivalent rigoureux dans la notation moderne. Quoi qu'il en soit, Rouelle est peut-être le premier chimiste à avoir eu recours à cette « petite croix » (24).

Quelles ont pu être les motivations de Rouelle pour le classement des sels neutres ? Ce souci de classer à partir des phénomènes de cristallisation, et cette recherche d'un fondement géométrique à la chimie étaient motivés par le fait qu'en cette première moitié du XVIIIe siècle, on ne savait pas expliquer la formation des roches, des cristaux. La dissolution des sels, les circonstances de leur cristallisation, et la forme plus ou moins régulière de leurs états cristallins intriguaient énormément les savants. En outre, l'accumulation d'observations, de faits variés, d'expériences décousues, en enrichissant la chimie, avait troublé son ordonnance, et il semblait nécessaire de la présenter dans son ensemble. Les premiers essais de classification furent artificiels et arbitraires. On lui substitua peu à peu un ordre plus rationnel et mieux adapté au sujet traité. Cet ordre s'établit après quelques tâtonnements infructueux : un cadre formel et plus spécialement géométrique contint alors tous les cristaux. On trouve en outre mise en œuvre chez certains chimistes du XVIe et XVIIe siècles qui sont sensibles à la tradition néoplatonicienne comme Gérard Dorn et surtout William Davisson, l'idée, inspirée du *Timée* de Platon, de classer les corps d'après leur forme géométrique (25).

Ainsi, dans ce mémoire, Rouelle a cherché à faciliter les moyens de parvenir à la théorie de la cristallisation, et le mode d'investigation suivi a donc été absolument descriptif et taxinomique. Il ne fait que constater et classer, sans se prononcer sur le pourquoi ni le comment des choses. Les descriptions sont encore insuffisamment précises. Il y manque notamment l'étude des angles et des dièdres, sans laquelle la forme cristalline n'est pas complètement connue ; ceci n'étonne peut-être pas lorsque l'on connaît l'aversion du chimiste Rouelle pour la physique (26).

Ce travail de classification générale des sels en se basant uniquement sur les caractères variés de leurs cristallisations au milieu de solutions aqueuses devait avoir pour finalité de servir de support théorique pour un examen plus approfondi des conditions de

(24) Remarquons que dans les deux mémoires de l'Académie royale des sciences de 1787, « Mémoire sur de nouveaux caractères à employer en chimie » et « IIe Mémoire sur de nouveaux caractères à employer en chimie, & l'arrangement que doivent avoir ces nouveaux caractères, afin de leur faire exprimer le rapport de quantité des substances simples contenues dans les mixtes » de Jean-Henri Hassenfratz et Pierre-Auguste Adet (reproduits à la suite de la réédition du texte de Louis-Bernard Guyton de Morveau, Antoine-Laurent Lavoisier, Claude-Louis Berthollet et Antoine-François Fourcroy, *Méthode de nomenclature chimique* (Paris : Seuil, 1994), la croix n'est pas utilisée. En outre, Bergman utilisait une croix dans ses tables d'affinités, mais pour désigner les substances qui sont acides. Sur les symboles chimiques usités au XVIIIe siècle, voir la quatrième partie du livre de Maurice P. Crosland, *Historical studies in the language of chemistry* (London : Heinemann, 1962).

(25) Voir Jean-Pierre Brach, Deux exemples de symbolisme géométrique dans des textes alchimiques du XVIIe siècle, *in* Didier Kahn et Sylvain Matton (éd.), *Alchimie : art, histoire et mythes* (Paris-Milan : S.E.H.A. – Archè, 1995), « Textes et travaux de *Chrysopœia* »), 717-735.

(26) Rouelle considérait en effet la physique comme une science de peu d'utilité pour la connaissance de l'intimité de la matière qu'elle n'appréhenderait selon lui que de manière superficielle.

formation de chaque espèce de cristaux salins dont la monographie du sel marin qui suit est un exemple. Rouelle indiquera que le cube est le noyau de toutes les formes cristallines du sel marin, c'est-à-dire que les cristaux d'aspects différents de ce sel sont tous dus à des agglomérations de petits cubes dont les facettes se touchent. Pour ce chimiste, la forme des particules pouvait être déduite de la figure de chaque cristal. Et c'est afin de pouvoir le vérifier avec précision qu'il s'est penché avec tant d'attention sur les cristaux salins ; son but étant de démontrer que les édifices cristallins les plus variés sont formés par la superposition de solides géométriques très simples, s'empilant les uns sur les autres régulièrement. Cependant, comme le laisse penser le sous-titre de son premier mémoire, la connaissance du cristallisé ne constitue pas son objectif principal ; il se doit en tout cas de l'acquérir, car elle peut jeter un jour sur la théorie de la cristallisation.

H. Metzger nous précise (27) qu'au début du XVIIIe siècle, « jamais la description n'est séparée de la narration, la vue d'un cristal sollicite l'imagination à donner une théorie de sa formation ; de même l'étude d'une dissolution ne saurait nous satisfaire si elle n'est accompagnée d'une théorie de la dissolution ». Il est certes possible que Rouelle, comme ses prédécesseurs, ne songeait pas tout à fait à séparer la description des phénomènes de leur interprétation systématique. Mais il apparaît plutôt que l'auteur, en s'aventurant dans le monde microscopique et figuré des parties salines, était poussé par le désir de « débrouiller le chaos » que représente la cristallisation des sels.

Rouelle devait également avoir le sentiment que la cristallographie à elle seule pouvait servir de guide à la chimie des sels neutres. Il imaginait certainement qu'une analogie de propriétés existait entre tous les cristaux de sels neutres de même figure géométrique. Rouelle, dans ses cours de chimie, détaillait la forme des cristaux de plusieurs substances, et en faisait un critère constitutionnel, au risque de commettre certaines erreurs, comme dans le cas du sel de succin : « Il cristallise en cubes, preuve manifeste qu'il contient de l'acide du sel marin (28) ». En outre, selon lui, l'étude d'un sel d'une section conduit naturellement à la connaissance des autres sels de la même section et donne également des lumières sur la nature des sels des autres sections.

Le 3 février 1745, Rouelle présenta à l'Académie royale des sciences son deuxième mémoire intitulé *De la crystallisation du sel marin*. Celui-ci aurait eu à l'origine un double emploi : servir d'illustration à sa publication de l'année précédente et de première partie à un essai sur le sel marin. Toutefois, on ne trouve aucune trace d'une seconde partie dans les volumes de l'*Histoire de l'Académie avec les Mémoires* (29).

Après avoir subdivisé chacun des trois degrés d'évaporation définis plus haut en trois termes sans en donner plus de précision, Rouelle va étudier dans la suite de ce mémoire la formation des cristaux de sel marin à tous les termes d'évaporation, et en conclure qu'il faut distinguer quatre états différents de cristaux pour un seul et même mécanisme de cristallisation. « La première formation ou le premier état est la pyramide simple, le second est lorsque cette pyramide a pris des augmentations par ses parois, le troisième est lorsque cette pyramide est devenue cube, et le quatrième est le cube qui se forme au fond de la

(27) Hélène Metzger, *La genèse de la science des cristaux* (Paris : Blanchard, 1969), 145.

(28) *Cours de chimie, op. cit. in* n. 16, 317.

(29) Ce mémoire et le précédent ne formaient à l'origine qu'un seul texte, celui que Rouelle, le 18 décembre 1743, lut à l'Académie royale des sciences en vue de sa candidature au poste d'adjoint-chimiste. Ce furent Hellot et Bourdelin qui examinèrent ce travail qui reçut un rapport très favorable lors de la séance du 15 janvier 1744 au cours de laquelle le secrétaire perpétuel, Grandjean de Fouchy, rédigea le certificat d'admission (les Archives de l'Académie des sciences conservent dans le dossier biographique de G.-F. Rouelle un texte manuscrit daté de ce 15 janvier 1744 intitulé *Sur la cristallisation des sels neutres, particulièrement sur celle du sel marin* contenant la substance des deux mémoires).

liqueur et qui a eu pour fondement un cube même et non pas une pyramide (30) ». Le mécanisme est le suivant : « [Un] cube primitif qui nage à la faveur de l'air qui lui adhère, étant spécifiquement plus pesant que la liqueur, est enfoncé un peu au-dessous du niveau de sa surface, et le bord de cette liqueur touche à la surface le long de ses quatre côtés, et y forme une légère courbure ; les nouvelles molécules salines qui sont libres à la surface de la liqueur ne peuvent s'unir à ce cube primitif qu'au bord de la liqueur ; elles doivent donc former sur les bords de la surface de ce cube une suite de petits cubes, et par conséquent des prismes quadrangulaires, de même qu'il s'en est formé sur les bords d'une pyramide déjà considérable, puisque tout est égal : ce cube ainsi augmenté par ces nouvelles additions ne nage pas seulement à la faveur de l'air qui lui adhère, mais encore parce qu'il est creux ; par de nouvelles augmentations cette pyramide devient bientôt très sensible (31) ». (La conception de la formation des cristaux pyramidaux simples de sel marin selon Rouelle peut être représentée par la figure 1.)

Rouelle fait remarquer que les prismes qui forment ces pyramides renversées sont placés les uns sur les autres en saillant en dehors parce que « les petits cubes qui se forment et s'unissent sur [une] surface [suivent] toujours la direction du bord de la liqueur [qui] ne couvre pas toute la surface des prismes (la portion qui touche aux angles intérieurs des prismes est à nu) (32) ». Si la liqueur recouvrait précisément toute la surface des prismes, les cubes se placeraient sur les bords « à plomb ».

Le point essentiel pour commencer la construction d'une pyramide est que « la première union saline reste assez de temps à la surface de la liqueur pour que sa surface supérieure se dessèche, que l'air lui adhère et que par ce nouveau secours elle puisse nager ». De la poussière tombant sur les cristaux en cours de formation peut aider également à ce dessèchement (il développe sur près de cinq pages cette découverte).

Le second terme de l'évaporation moyenne est préféré par Rouelle car il permet d'obtenir des « pyramides considérables ». A cette température, il se forme continuellement de nouvelles pyramides et en peu de temps, la liqueur est couverte d'une pellicule, « une croûte saline remplie d'une quantité d'enfoncements quadrangulaires et coniques qui sont des grandes pyramides (33) ». Et soit en isolant une pyramide en coulant les autres qui se forment, soit en transportant celle-ci d'une solution à une autre, Rouelle a pu faire accroître la taille de cette pyramide qui reste cependant très fragile, ses parois étant très minces.

Le troisième terme du second degré d'évaporation et les trois de l'évaporation rapide donnent prestement une pellicule composée de pyramides renversées à la surface de la dissolution. Elle se brise en morceaux qui tombent dans les bouillons de la liqueur. Il se forme sur-le-champ une nouvelle croûte. « Les pyramides salines qui se précipitent [...] sont portées pendant quelque temps dans la liqueur et prennent de nouveaux accroissements par les molécules salines qui s'unissent à leur surface et qui augmentent non seulement leur pointe, mais remplissent leur creux et les changent en cubes plus ou moins parfaits (34) ».

Au premier terme de l'évaporation moyenne, il ne se forme qu'un petit nombre de pyramides à la surface de la dissolution, car la dessiccation ne se fait pas assez rapidement. Rouelle observe que les pyramides, à cette température-là, prennent de l'accroissement par

(30) Guillaume-François Rouelle, Sur le sel marin. Première partie. De la cristallisation du sel marin, in *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1745 avec les mémoires* (Paris, 1749), mémoire, 77.

(31) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 60.

(32) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 61.

(33) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 61.

(34) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 65.

leur pointe et leurs parois. Par le « progrès de la crystallisation », elles deviennent « entièrement en dehors de figure cubique, il n'y a que [leur] creux qui est conservé à la surface supérieure », à moins que le cristal ne coule. Rouelle a réussi à obtenir un grand accroissement des pyramides en les transportant d'une dissolution au premier terme de l'évaporation vers une autre au deuxième terme ou vice versa.

Au terme de l'évaporation insensible, la chaleur n'est pas assez forte pour dessécher les molécules salines et les maintenir à la surface de la liqueur. Les cristaux du sel marin se forment alors au fond du vaisseau ; « ils sont cubiques, parce que les premières unions salines, ou le crystal primitif étant cubique, les molécules nouvelles qui s'y unissent étant également cubiques, il doit toujours résulter de ces unions des crystaux cubiques plus ou moins réguliers (35) ». Mais si de la poussière se dépose sur les parties salines à la surface de la dissolution, tout en leur occasionnant par son aridité assez de dessiccation pour que l'air puisse leur adhérer, alors les molécules de sel ainsi soutenues prennent de l'accroissement. Cependant, devenant plus pesants au fur et à mesure de leur développement, les cristaux s'enfoncent dans la liqueur qui recouvre peu à peu la surface des parties qui viennent de se former et humidifie la poussière dans le creux du cube sur lequel l'air adhérait. Les cristaux finissent par sombrer.

Quel jugement Rouelle a-t-il pu porter sur un tel classement ? Le chimiste a la conviction que ce mémoire qui, selon lui, « concilie les sentimens des Auteurs » sur ce sujet, peut aider au traitement des dissolutions de ce sel, à l'amélioration du traitement de l'eau de mer et celle des puits salants dont on retire le sel marin, car l'ébullition communément utilisée « altère » beaucoup le sel marin (36). Rouelle avait le sentiment que « si on pousse [le sel marin] à un très grand feu, son acide et son alkali se décomposent et s'envolent (37) ».

Par ailleurs, Rouelle note que les sels appartenant à la même section que le sel marin dans la classification des sels neutres, n'ont pas les mêmes cristaux du tout. Il ajoute que « la théorie de la crystallisation des sels mène à celle de la figure des crystaux de ces mêmes sels, mais qu'il n'est pas possible de déterminer la figure des parties salines qui les composent par l'inspection de crystaux d'une seule figure, il faut connoître par une suite d'observations toutes les différentes façons dont ces mêmes parties salines peuvent se combiner et s'unir sous des formes différentes, régulières ou irrégulières (38) ». Aussi Rouelle suggère-t-il la nécessité d'étudier un à un tous les composés salins, pour être en mesure de prédire avec certitude, et la forme, et le mécanisme de construction des cristaux de chaque sel à différentes températures d'évaporation. Un tel programme a permis, par l'observation de la formation des quatre états cristallins du sel marin, de mettre en évidence la figure des parties de ce sel et d'établir l'unique mécanisme de cristallisation par l'hypothèse d'un amoncellement de petits cubes suivant les zones humides des particules.

Cependant, cette étude semble par trop laborieuse, et on est en droit de s'interroger sur son application à un même degré de réussite à des cristaux tétraédriques, « en colonnes », parallélépipèdiques aplatis « dont l'extrémité se termine par deux surfaces inclinées l'une sur l'autre », etc. On constate en tout cas que durant les neuf années qui suivirent, Rouelle préféra faire partager à ses confrères de l'Académie des sciences ses découvertes sur l'inflammation des huiles et sur les embaumements égyptiens ! Ses

(35) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 71.

(36) On s'étonnera de ne trouver aucune allusion, autre que dans la bibliographie, à cette étude de Rouelle sur le sel marin dans le livre de Robert Multhauf, *Neptune's Gift. A History of common salt* (London : Johns Hopkins, 1996).

(37) *Cours de chimie*, *op. cit. in* n. 16, 434.

(38) Rouelle, *op. cit. in* n. 30, 79.

considérations géométriques des corps salins ont-elles menées à une impasse ? Toujours est-il qu'en 1754, le nouveau mémoire sur les sels neutres que présente le chimiste est basé sur une toute autre approche.

II- La chimie des sels neutres de Rouelle

La troisième publication sur les sels neutres de Rouelle, « dans lequel [il] fait connaître deux nouvelles classes de sels neutres, et développe le phénomène singulier de l'excès d'acide dans ces sels », représente la première partie d'un travail pour lequel aucune suite écrite n'a été présentée à l'Académie ; c'est d'ailleurs le cinquième et dernier mémoire qu'il rédigea pour cette institution.

Dans le mémoire précédent, Rouelle a souvent eu recours au terme d'« histoire de la crystallisation », terme qui nous renseigne sur la façon dont a été envisagée la recherche de l'auteur. En 1743, dans ses *Leçons de physique expérimentale*, l'abbé Nollet distinguait la physique de l'histoire naturelle « qui nous apprend seulement quelles sont les productions de la nature, et les différences sensibles qui les caractérisent selon leurs genres et leurs espèces (39) ». De la même manière, la chimie que Rouelle pratique dans ce troisième mémoire sur les sels neutres se différencie de son « histoire de la cristallisation (40) ». Rouelle s'était borné jusqu'alors à la description et au classement des phénomènes, ce qui lui a permis de présenter les cristaux salins et leur cristallisation sans imposer de système. Avec cette nouvelle étude des sels neutres, on assiste à un saut dans sa démarche d'investigation, à un passage d'une science qui observe et expose à une science qui expérimente davantage, qui théorise, et qui décrit des opérations chimiques.

En outre, Rouelle, dans cette dernière étude, s'est permis des hypothèses qu'il n'avait peut-être pas toutes conçues seulement comme des possibilités à soumettre à l'expérience ; il parlera « d'exceptions » à la théorie qu'il présente au sujet d'un nouveau classement des sels neutres et d'une explication de la dissolution de ces corps selon laquelle la solubilité d'un sel neutre est proportionnelle à la quantité d'acide qu'il contient. Cependant, malgré ces changements de méthode, il continue, comme dans les mémoires précédents, à définir précisément les termes qu'il utilise.

Son étude des sels neutres s'est donc déroulée en deux temps. Ce découpage dans son travail n'était sans doute pas prémédité, l'insatisfaction dans ses recherches l'a poussé à mener plus profondément ses investigations. Sa méthode rejoint donc la démarche de toute science empirique ; le classement des observations a été un préalable à l'étude des sels en faisant cette fois varier des paramètres chimiques, et non plus physiques comme la température, en modifiant les proportions des corps, l'acide et la base, qui composent les substances.

L'historique donné au début de son dernier écrit est quelque peu différent de celui du mémoire de 1744. Outre le fait qu'une des caractéristiques exigées pour un sel neutre était sa solubilité dans l'eau ou son goût salé, Rouelle ajoute qu'« on a d'abord demandé [...]

(39) Jean Antoine Nollet, *Leçons de physique expérimentale* (Paris, 1743), t. 1, 1-2 ; cité par Robert Locqueneux, Physique expérimentale, *in* Michel Delon (dir.), *Dictionnaire Européen des Lumières* (Paris : PUF, 1997).

(40) Boyle, lui aussi, avait intitulé son étude sur la nature des couleurs *Experimental History of Colours* (1644), en mentionnant : « […] this treatise, which I therefore call a history, because it chiefly contains matters of fact » (*in* Thomas Birch (éd.), *The Works of the honourable Robert Boyle* (Londres, 1774), vol. 1, 664).

qu'il fut formé par une exacte proportion de l'acide et de l'alkali (41) », et qu'un indicateur coloré peut aider à définir visuellement un sel neutre. Voilà enfin une notion quantitative appliquée à un sel neutre. Néanmoins, cela ne représente pas une innovation dans son travail, car ainsi qu'on peut le constater, dans son étude sur l'inflammation de l'huile de térébenthine de 1747, Rouelle avait déjà envisagé le problème des proportions entre acides et substances leur servant de bases lors de la préparation de l'esprit de nitre « avec de justes proportions de nitre et de vitriol (42) ».

De plus, la définition d'un sel neutre de Rouelle dans cette publication a un peu évolué par rapport à celle notée dix ans plus tôt : « le sel neutre [est] un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide (43) ». Les sels neutres ne peuvent ainsi être conçus selon l'auteur que sous forme cristallisée.

A la suite de ces considérations, Rouelle définit, en remplacement des autres, trois nouvelles classes de sels neutres :

- « J'entends par un sel neutre qui a un excès ou surabondance d'acide, un sel moyen qui, outre la juste quantité d'acide qui le met dans l'état neutre parfait, en a encore une nouvelle quantité. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de cet acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité : l'excès d'acide a aussi son point de saturation. C'est la sublimation [qui] donne le juste point de saturation de l'excès d'acide ; l'acide se sublime sans se séparer [de son sel], et dissout dans l'eau, il cristallise. Ces sels sont fort solubles et certains attirent même l'humidité de l'air, et tombe en deliquium ». Ils changent en rouge le sirop de violettes et « font presque tous effervescence avec l'alkali fixe et l'alkali volatil (44) ».
- « J'appelle sels neutres parfaits ou salés ceux dont le point de saturation est exact » (c'est à dire « lorsqu'en versant un acide sur un alkali, le mouvement ou l'effervescence qu'ils ont produit cesse »), « et qui ont une juste quantité d'acide et un degré médiocre de solubilité. [...] Ces sels n'altèrent pas le sirop de violettes (45) ». Cette classe de sels représente en réalité celle de nos sels neutres actuels. (Il est à remarquer que le mot « effervescence » est utilisé en synonyme au mot « mouvement » ; Rouelle ne semble pas concevoir la réaction chimique.)
- « La troisième classe est de ceux que j'appelle sels neutres avec le moins d'acide qu'il est possible ou sels neutres très peu solubles ou même insolubles, comme la lune cornée. Ces sels ont très peu d'acide dans leur composition, de là leur peu de solubilité ; ils sont dans l'état neutre parfait ; la plupart n'altère pas le sirop de violettes, et ils ne font aucune effervescence avec l'alkali fixe ou volatil (46) ».

(41) Guillaume-François Rouelle, Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on fait connoître deux nouvelles classes de sels neutres, & l'on développe le phénomène singulier de l'excès d'acide dans ces sels, in *Histoire de l'Académie royale des sciences pour l'année 1754 avec les mémoires* (Paris, 1758), mémoire, 572-588.

(42) Mais il n'est pas certain que le chimiste ait eu déjà à cette date à l'esprit la possibilité d'opérations chimiques produisant des composés définis en partant d'un excès ou d'un défaut d'un des réactifs. Le terme de « justes proportions » dans ce cas précis devient en effet ambigu ; cette préparation de l'acide nitreux est en réalité un très bon exemple illustrant la surabondance d'acide dans les sels neutres : $H_2SO_4 + KNO_3 = HNO_3 + HSO_4K$ (véritable sel acide), et $H_2SO_4 + \mathbf{2}\ KNO_3 = 2\ HNO_3 + K_2SO_4$ (véritable sel neutre). En outre, la même année, Rousseau ne fait nulle part allusion dans son ouvrage à un certain excès d'acide que peut comporter un sel neutre.

(43) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 573-574.

(44) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 574.

(45) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 574.

(46) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 575.

Cette troisième classe n'est pas la classe des sels basiques, étant donné que Rouelle y donne comme exemple le chlorure d'argent AgCl (la lune cornée), et que de plus, la différence de solubilité ne constituerait en fait que la seule divergence par rapport à la deuxième classe de sels neutres. En outre, J. Mayer (47) nous précise qu'il n'a pas trouvé dans le *Cours de Chymie*, la préparation ou la caractérisation de corps correspondant aux sels avec excès de base. Le borax, que Rouelle prend pour un sel avec excès d'alkali, est le borate neutre hydraté de sodium.

Les contours de cette troisième classe de sels neutres manquant de précision, on est en droit de se demander quelles ont été les raisons qui poussèrent Rouelle à l'introduire. Cette idée lui est certainement apparue évidente : son mémoire porte sur l'excès d'acide dans les sels neutres et définit clairement la classe des sels neutres parfaits ; la théorie de Rouelle eut pu paraître boiteuse par manque d'une symétrie organisée autour de la position d'équilibre figurée par la deuxième classe de sels neutres, et pour y installer une certaine harmonie, le chimiste ajoute comme pendant à la première classe, la classe des sels neutres qui ont le moins d'acide qu'il est possible. On le voit encore mieux ici par la dénomination de cette troisième catégorie, « classe des sels neutres qui ont le moins d'acide qu'il est possible » ; loin de lui l'idée d'une classe de sels basiques. Soulignons de plus que Rouelle affectionne particulièrement le chiffre *trois*. Dans son premier mémoire, il a défini trois degrés de chaleur, lesquels sont fractionnés en trois autres degrés en 1745, et enfin en 1747, il teste trois acides nitreux différemment concentrés.

Tout en définissant ces trois nouvelles classes de sels neutres, Rouelle nous révèle des moyens de contrôle objectifs et universels pour les caractériser ; pour une même solution, le sirop de violettes changera ou non de couleur, le sel neutre réagira ou non en présence d'alkali, que ces corps soient manipulés par Rouelle ou par un autre chimiste. Rouelle devait certainement voir en ce sirop de violettes un indicateur absolu de la « basicité », de l'acidité ou de la neutralité d'un corps.

Après que Rouelle se soit étonner du fait « que sa nouvelle découverte ait échappé [...] à la sagacité » de grands chimistes, étant donné que le phénomène d'excès d'acide dans certaines substances salines n'était pas inconnu en chimie, il se propose de décrire quelques exemples d'opérations chimiques dans lesquelles des sels neutres renferment une surabondance d'acide, mais « sans entrer dans les détails ». Pourquoi cela ? Ce n'est pas, selon toute évidence, par souci d'économie, puisque dans le mémoire précédent, Rouelle n'avait pas hésité à rédiger sur cinq pages pleines les « détails » de sa trouvaille inopinée au sujet de la poussière comme agent de la cristallisation. Si ce phénomène représente effectivement une découverte pour la chimie des sels (elle fait tout de même l'objet d'un mémoire présenté à l'Académie des sciences), ces « détails » doivent être d'une importance non négligeable. Certes, il nous annonce qu'il « les réserve pour un autre temps », néanmoins on se demande si le délai que Rouelle s'accorde ne lui est pas indispensable pour acquérir une plus ample maîtrise du sujet dont il traite. Comme on le verra, alors que les classes des sels neutres et les modes de vérifications sont clairement définis, Rouelle sera moins rigoureux dans la suite de son exposé en ce qui concerne les termes chimiques, et sur sa théorie ; il parlera même d'« exceptions ».

Les cinq exemples qui servent d'illustrations au phénomène d'excès d'acide dans les corps salins, et que nous allons examiner, sont tous tirés de la pharmacologie alchimique largement diffusée par les nombreux « Cours de Chymie » qui paraissent dès le XVIIe siècle. Le chimiste s'efforce en fait de trouver des cohérences et des principes de classification entre des produits qui apparaissaient jusqu'alors complètement disparates, indépendants les uns des autres.

(47) Mayer, *op. cit. in* n. 1, 325.

Exemple 1 : Le mercure sublimé corrosif

« Le mercure sublimé corrosif, écrit Rouelle, est un sel neutre, formé par l'union de l'acide du sel marin avec le mercure (48) ».

Nous sommes en présence d'une réaction d'oxydoréduction, dans laquelle l'acide chlorhydrique joue le rôle d'oxydant. Les ions H^+, issus de l'acide du sel marin, oxydent le mercure métallique en ions Hg^{2+} tout en étant réduits en dihydrogène qui par son dégagement provoque cette « effervescence » (49) :

$$Hg + 2\ HCl \prod H_{2\ (gaz)} + HgCl_2$$

$HgCl_2$: *mercure sublimé corrosif* (chlorure mercurique), composé soluble dans l'eau et peu dissocié.

« On sait que ce sublimé a une telle abondance d'acide, qu'il est capable de dissoudre une nouvelle quantité de mercure, puisque quatre de ses parties dissolvent plus de trois parties de nouveau mercure. Le mercure sublimé, ainsi privé de son excès d'acide, est connu [...] sous le nom de mercure doux (50) ». Le mercure que rajoute Rouelle est oxydé en ion Hg_2^{2+} par le mercure sublimé corrosif :

$$HgCl_2 + Hg \prod Hg_2Cl_2$$

Hg_2Cl_2 : *mercure doux* (51) (chlorure mercureux ou calomel), composé insoluble dans l'eau.

Pour Rouelle, le mercure doux est un sel neutre parfait, « car l'acide et la base sont en proportions exactes ». On s'étonne pourtant de lire qu'il a également le moins d'acide qu'il est possible ; ce composé appartiendrait donc à la deuxième et troisième classe à la fois !

Le mercure sublimé corrosif est, quant à lui et en toute logique (celle de Rouelle), un sel neutre qui a un excès d'acide du sel marin. Pourtant, le résultat du contrôle qu'il en fait est absolument déroutant : il a une faible solubilité dans l'eau de pluie distillée, il colore en vert la teinture de violettes et aucune effervescence n'est observée au contact des alkalis fixe et volatil ! (serait-il alors malgré son excès d'acide un sel neutre de la troisième classe ?!) Il apparaît que Rouelle devait s'être fait une opinion sur le mercure sublimé corrosif avant d'entreprendre son étude. Il note d'ailleurs : « Parmi les substances salines, j'en choisirai d'abord une dont on connaît parfaitement l'excès d'acide, et qui est celle d'où j'ai tiré les premières lumières qui m'ont éclairé dans cette découverte ; je veux parler du mercure sublimé corrosif. […] On sait que ce sublimé a une telle abondance d'acide (52) ». Se refusant à reconsidérer son point de vue au sujet de cette substance, sans perdre son

(48) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 576.

(49) Pour Rouelle, le produit de ce que nous appelons aujourd'hui une réaction ne peut être qu'un composé ou surcomposé : toutes les parties d'un des deux réactifs qui, s'il est liquide sera considéré comme le dissolvant, s'interposent entre les parties de l'autre par leur *latus* commun. « De là le mouvement, la chaleur, les bulles, etc., qui augmentent à mesure qu'un plus grand nombre de molécules du dissolvant agissent sur un plus grand nombre de parties du corps en dissolution, jusqu'à ce qu'enfin le menstrue s'étant chargé de toutes les parties qu'il pouvoit prendre, le mouvement et la chaleur cesse » (*Cours de chimie*, *op. cit. in* n. 16, 35). Rien ne se perd, ni ne quitte le vaisseau dans cette chimie.

(50) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 576.

(51) La médecine avait alors recours au mercure doux et au mercure sublimé corrosif pour traiter les maladies vénériennes.

(52) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 575.

assurance, il explique que ce sel « fait une nouvelle exception à la règle générale des sels qui ont excès d'acide ». Certes, mais de ce cas particulier, comment a-t-il pu « en tirer les premières lumières qui [l']ont éclairé dans cette découverte » de la surabondance des sels neutres ? En outre, comment peut-il écrire « nouvelle exception à la règle générale » étant donné que le sublimé corrosif est le premier fait qu'il nous expose pour illustrer sa théorie ?

« Le sel neutre parfait, ou le mercure doux qui a le moins d'acide qu'il est possible » répond, quant à lui, aux critères définis plus haut.

Rouelle n'est pas très rigoureux dans les termes qu'il utilise : « L'union de l'acide du sel marin avec le mercure nous fournit deux sels moyens, l'un qui est dans l'état neutre (simplement neutre !), l'autre qui a excès d'acide (53) ».

L'auteur décrit avec précision le mode opératoire et les quantités de produit et d'eau utilisées pour la dissolution du mercure doux. Il en conclut que ce sel est très peu soluble, et cela le distingue des sels neutres qu'il « appelle salés ou parfaits et il est donc nécessaire d'en faire une classe à part [...] en l'appelant sel neutre insoluble ou presque insoluble (54) ». La troisième classe de sels neutres représenterait par conséquent la classe des sels neutres parfaits peu solubles, voire insolubles (et non celle des sels basiques).

Exemple 2 : Le turbith minéral (55)

On prépare une dissolution « avec parties égales » de mercure et d'huile de vitriol très concentrée et bouillante. Une fois l'effervescence passée, on cesse le feu et l'on récupère dans la retorte une masse saline blanche. On broie ce produit, puis on y verse de l'eau bouillante. « Il se sépare dans l'instant même une poudre jaune, qui est le turbith minéral ou le mercure précipité jaune ». Celui-ci est un sel neutre avec le moins d'acide qu'il est possible et « la liqueur qui reste après la précipitation [...] est le sel avec excès d'acide ». Ces deux sels neutres répondent bien aux critères donnés par Rouelle. On obtient donc, par le même mécanisme que précédemment :

$$Hg + H_2SO_4 \prod HgSO_4 + H_{2\,(gaz)}$$

$HgSO_4$: précipité blanc de sulfate de mercure (*masse saline blanche*).

et $3\,HgSO_4 + 2\,H_2O = (HgSO_4,2HgO) + 2\,H_2SO_4$

H_2SO_4 : sel neutre avec excès d'acide (on retrouve l'acide vitriolique qui ne cristallise pas pourtant).

$HgSO_4,2HgO$: sel neutre avec le moins d'acide possible, précipité jaune d'oxyde de mercure (« turbith minéral »).

Exemple 3 : Le beurre d'antimoine (56)

« [On] mélange du sublimé corrosif et le régule d'antimoine ou l'antimoine (57) même [...] exactement réduits en poudre. [...] Ce mélange, traité par le feu suivant l'usage,

(53) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 576-577.

(54) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 578.

(55) Le turbith minéral était utilisé en cure pour soigner les maladies vénériennes, et servait de purgatif puissant « par haut & par bas ».

(56) Le beurre d'antimoine était recommandé pour traiter les ulcères.

(57) Le régule d'antimoine est en fait l'antimoine métallique, et sous la dénomination d'antimoine, il faut y voir le sulfure d'antimoine (stibine).

donne dans la distillation une matière saline qui coule par le col du vaisseau comme un beurre fondu ; c'est [...] le beurre d'antimoine. [...] On verse de l'eau dessus ; celui qui tombe au fond est le sel avec le moins d'acide qu'il est possible [connu] sous le nom de mercure de vie ; celui qui reste uni à l'eau, est avec excès d'acide (58) ».

Ce dernier sel a bien les propriétés définies par Rouelle pour les sels neutres avec excès d'acide. Par contre, le mercure de vie présente une « exception à la règle », il colore en rouge tirant sur le violet le sirop de violettes. Toujours par un mécanisme d'oxydoréduction :

$$3\ HgCl_2 + 2\ Sb \prod 2\ SbCl_3 + 3\ Hg \quad (59)$$

$SbCl_3$: *beurre d'antimoine* ou trichlorure d'antimoine.

et $SbCl_3 + H_2O \prod SbOCl + 2\ HCl$

HCl : sel neutre avec excès d'acide.
SbOCl : précipité blanc de *mercure de vie*, monoxochlorate d'antimoine (sel neutre avec le moins d'acide qu'il est possible) (60).

Exemple 4 : Le magistère de bismuth (61)

Cet exemple illustre le genre des sels neutres composés de l'acide nitreux. « Cette dissolution du bismuth [dans l'acide nitreux] se précipite avec l'eau pure distillée ». L'acide nitrique servant d'oxydant, la réaction se résume ainsi :

$$Bi + 4\ HNO_3 \prod Bi(NO_3)_3 + 2\ H_2O + NO_{(gaz)}$$

et $Bi(NO_3)_3 + 2\ H_2O = BiO(NO_3),H_2O + 2\ HNO_3$

HNO_3 : sel neutre avec excès d'acide.
$BiO(NO_3),H_2O$: sel neutre avec le moins d'acide qu'il est possible ; poudre blanche de *magistère de bismuth*.

Le magistère de bismuth est un « vrai sel neutre, qui n'a d'acide dans sa composition que le moins qu'il est possible ». Le sel qui a surabondance d'acide reste en solution.

Le magistère de bismuth colore lui aussi en rouge tirant sur le violet la teinture de violettes.

Rouelle nous indique que le tartre vitriolé, le sel admirable de Glauber, le vitriol de Mars, le vitriol de Vénus, le vitriol de zinc, le vitriol blanc de Gosselard et l'alun dégagent tous le bismuth du sel qui a excès d'acide et forment des précipités blancs. C'est en fait l'acide vitriolique qui est dans ces sels qui quitte sa base pour s'unir au bismuth. Le phénomène de dissolution de ces précipités par leur propre acide est facile à expliquer : il dépend de la surabondance d'acide. En ajoutant de l'acide aux sels neutres qui ont peu d'acide, on les rend solubles.

(58) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 580-581.

(59) Si la réaction est réalisée avec du sulfure d'antimoine, on obtient l'équation suivante : $3\ HgCl_2 + Sb_2S_3 = 2\ SbCl_3 + 3\ HgS$

(60) Le mercure de vie ne contient pas la moindre once de mercure ; le fait a été démontré dès le début du XVIIe siècle par Jean Beguin dans ses *Elemens de Chymie* (Paris, 1620). Il n'y a pas de doute que Rouelle use du terme de mercure de vie en toute connaissance de cause.

(61) Le magistère de bismuth était utilisé comme cosmétique.

Exemple 5 : Le tartre vitriolé (62)

« Les substances métalliques ne sont pas les seules qui soient susceptibles d'excès d'acide ; parmi les sels neutres dont les bases sont solides, il y en a un qui en est pareillement susceptible » : le tartre vitriolé. Celui-ci est « formé par l'union de l'acide vitriolique et de l'alkali fixe (63) ».

Cette opération est une réaction acido-basique. Le carbonate de potassium (alkali fixe) arrache à l'acide vitriolique ses deux hydrogènes acides, en se transformant en un composé instable qui se décompose en dioxyde de carbone et en eau :

$$H_2SO_4 + K_2CO_3 \prod K_2SO_4 + CO_{2\,(gaz)} + H_2O$$

K_2SO_4 : *tartre vitriolé*, sel neutre parfait.

Ce tartre vitriolé, ainsi obtenu, est au juste point de saturation, « et ne change pas la couleur des violettes, et ne souffre aucune altération avec l'alkali fixe et le volatil ».

Rouelle nous montre que ce sel neutre peut prendre un excès d'acide : « J'ai traité ensemble au feu de réverbère, dans une retorte, quatre onces de tartre vitriolé et deux onces de bonne huile de vitriol ordinaire. [On observe une effervescence] causée par l'union de l'excès d'acide avec ce sel. Cette distillation ne présente rien que d'ordinaire : j'ai tenu la retorte rougie pendant une heure entière, lorsque les vapeurs blanches ont cessé, pour être sûr qu'il ne passait plus d'acide. La masse saline qui s'est trouvée dans la retorte a fondu ; elle pesait cinq onces un gros ; la liqueur qui a passé dans le récipient pesoit six gros ; je n'ai perdu qu'un gros. La cessation des vapeurs est donc une marque sûre du point de saturation de la surabondance d'acide vitriolique ». Suivant un même mécanisme, on obtient :

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\ KSO_4H$$

KSO_4H : tartre vitriolé qui a excès d'acide qui répond bien aux critères de Rouelle (64).

Voici un sel intéressant ; ce composé est effectivement un sel acide. L'acide vitriolique possède deux hydrogènes acides et par substitution d'un seul de ces atomes par un atome de potassium, l'auteur a obtenu le tartre vitriolé avec surabondance d'acide. Ce dernier, le KSO_4H, est un véritable sel acide, du fait de sa liaison ionique K^+O^- dont la charge négative se trouve délocalisée sur toute la longueur des liaisons O-S-O, et de son hydrogène labile qui le rend acide.

Rouelle insiste sur le fait que pour un sel avec excès d'acide, l'acide contenu dans ce sel doit lui être intimement lié. C'est à cet effet que le chimiste a distillé dans une retorte le produit du mélange des réactifs, pour s'assurer du point de saturation de la surabondance d'acide vitriolique. Aussi pensait-il certainement, en distillant cette solution, enlever l'acide « en trop ». Il devait distinguer deux manières d'entrer en composition pour ce même acide, comme il le fit au sujet des deux sortes d'eau dans le phénomène de la

(62) Le tartre vitriolé était alors un purgatif et un vomitif.

(63) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 586.

(64) Selon une note de bas de page au feuillet 344 du *Cours de chimie* (*op. cit. in* n. 16), ce procédé n'a été exposé en cours qu'à partir de 1758. Les informations du mémoire sur les masses des réactifs et produit sont en outre suffisantes pour affirmer que dans l'idéal trois onces et un gros de tartre vitriolé avec excès d'acide auraient été formées, soit avec un rendement de 56%. Il paraît assez certain que des réflexions portant sur les masses des corps entrant dans cette opération ont précédé la découverte de ce sel avec surabondance d'acide et la maximisation de sa production.

cristallisation. L'acide en surabondance devant être parfaitement lié au sel neutre, il semble évident aux yeux de Rouelle que la liqueur qu'il a distillée et qui s'échappait sous forme de vapeurs blanches, était de l'acide vitriolique qui n'était pas fixé au sel, et par conséquent le résidu de distillation contient le sel neutre intimement uni au maximum d'acide que peut posséder ce sel neutre pour être en excès d'acide. Au-delà de ce point de saturation, le sel ne peut plus accepter d'acide.

Il est nécessaire en ce qui concerne la combinaison des corps chimiques d'alors, de raisonner en terme de résistance à la décomposition, autrement dit en terme de stabilité de la matière considérée. Les principes de la chimie ne pouvant jamais être isolés, ce sont les mixtes ou principes principiés qui représentent les substances les plus solides. Les sels neutres de Rouelle se classent, quant à eux, dans la catégorie des agrégés, c'est-à-dire des composés et surcomposés, dans lesquels les mixtes se sont unis entre eux et/ou avec un principe, sans qu'il y ait pénétration, par juxtaposition des éléments constitutifs par l'intermédiaire et dans la proportion de leurs latus communs. Ces corps sont d'autant plus sujets à décomposition qu'ils sont composés.

C'est là qu'intervient la distinction opérée par l'auteur. Les substances les plus fragiles sont celles qui détiennent en leur sein des corps « simplement mêlés », ou pour le dire différemment, mécaniquement séparables. L'acide en surabondance dans les sels neutres doit faire corps avec les parties intégrantes du sel, il doit être une portion de celles-ci. « Simplement mêlé » ne signifie pas une « liaison » lâche entre l'acide et la partie intégrante, mais plutôt une « rétention » d'acide réparti d'une manière éparse dans le volume du sel neutre. Le point de saturation de l'excès d'acide marque le moment où l'acide ne rencontre plus, dans le sel neutre, de latus compatibles sur lesquels il peut se fixer ; passé cet instant, cet acide ne sera plus que mécaniquement mêlé dans la matière saline. Le sel avec surabondance d'acide forme une combinaison dont la composition est homogène, ce qui n'est pas vrai dans le cas d'un mélange. L'acide non-intimement lié aux parties intégrantes du sel neutre est ainsi évacué par distillation.

Avec ce mémoire, Rouelle n'espère plus avoir débrouillé le chaos que représente la cristallisation, comme dans sa première communication ; il n'a plus le sentiment que son travail trouvera quelques utilités, comme lors de la seconde ; il affirme désormais que « ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étiologies. Enfin, ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie : je pourrois ajouter qu'il suffit pour manifester la différence qu'il y a entre l'inventeur d'une doctrine et celui qui ne la connoissant que par ouï dire, seroit tenté de se l'approprier (65) ».

A la lecture de ce mémoire, on a l'impression que Rouelle a cherché à théoriser ses observations expérimentales sur la solubilité des sels neutres dans l'eau : de la quantité d'acide comprise dans un sel dépendrait la solubilité de ce sel. Ainsi, un sel très soluble sera vu comme un sel neutre ayant une surabondance d'acide, un sel moins soluble, comme un sel neutre parfait et un sel peu ou pas soluble, comme un sel neutre qui a le moins d'acide qu'il est possible.

La réaction chimique peut être conçue par Rouelle comme une mise en commun ou un transfert de propriétés. Un corps est avant tout un porteur de qualités qu'il peut conférer à ses composés, échanger avec un autre, ou mettre en commun avec lui. La transformation chimique n'existant pas à proprement parler chez Rouelle, on peut se demander si ce chimiste n'imaginait pas une certaine convenance entre l'acide et l'eau, permettant ainsi à un corps « déguisé » en sel par un acide de se dissoudre plus ou moins dans l'eau, selon la quantité d'acide contenue dans ce sel. Ne lit-on pas en effet dans le *Cours de Chimie*, au

(65) Rouelle, *op. cit. in* n. 41, 588.

feuillet 135, que « l'eau […] n'est miscible qu'à l'acide ; mais une fois unie à cet acide, elle peut se combiner avec l'huile avec laquelle elle n'auroit jamais contracté d'union sans cela : la terre, du même, toute seule ne peut pas contracter d'union avec l'eau et très peu avec l'huile ; mais unie à l'acide elle se combine très aisément à ces deux êtres ». De plus, chez Stahl, dont l'influence sur Rouelle semble attestée, l'acide universel, ou acide vitriolique, qui est le principe salin dont tous les sels dérivent, n'est composé que d'eau et de terre vitrifiable qui sert de support au principe aqueux (66). Pour le chimiste allemand, tout comme très certainement chez le français, l'eau ne dissout les sels qu'en attaquant leurs parties aqueuses. On peut comprendre ainsi la théorie de Rouelle : plus un sel contient d'acide, plus il renferme de molécules aqueuses, et par conséquent, il acquiert plus d'affinité avec l'eau qui le dissout d'autant plus aisément.

Rouelle décrit avec beaucoup de précision les opérations chimiques qu'il effectue, mais certaines des conclusions qu'il tire sont faussées par des idées préconçues sur le produit mis à l'étude. De la même opération chimique, mais accomplie dans un solvant différant, et/ou avec un autre indicateur coloré (67), aurait-il déduit la même théorie ? Pourquoi Rouelle n'a-t-il pas eu la réflexion que lorsqu'un sel neutre avec le moins d'acide qu'il est possible change en rouge la couleur du sirop de violettes, celui-ci doit être plus acide, ou du moins contenir plus d'acide qu'un autre sel de cette classe qui n'altère pas la teinture de violettes ? N'a-t-il pas éprouvé une certaine gêne à écrire que le sublimé corrosif de mercure représente une exception à la règle des sels neutres à excès d'acide ?

Le terme de sel neutre qui portait beaucoup à confusion dans le premier mémoire est mieux défini dans cette troisième étude présentée à l'Académie des sciences. On a peine à croire que Rouelle, comme il le prétendait, ait eu en vue son travail de 1754 lors de la rédaction de sa première publication en 1744. Plus vraisemblablement, il a pris de l'assurance en dix ans (il a d'ailleurs été élevé au titre d'associé-chimiste à l'Académie des sciences), et il se permet maintenant d'avancer ses propres vues sur la chimie, qui lui ont d'ailleurs attirées beaucoup de critiques, particulièrement de la part de Baumé. Ce dernier, apothicaire parisien et démonstrateur privé de chimie tout comme Rouelle, rejetait l'idée que l'excès d'acide puisse être intimement uni au sel neutre. Selon lui, lors de la formation d'un cristal de sel quelconque, les molécules salines se réunissent pour former des « petites lamines, qui, en s'appliquant les unes sur les autres, interceptent une portion de l'eau de la dissolution, qui par conséquent se trouve renfermée entre les petites lames du sel ; cette eau de dissolution peut-être ou alkaline s'il y a eu surabondance d'alkali dans la dissolution, ou acide comme elle l'est dans le tartre vitriolé de M. Rouelle (68) ». Baumé a prétendu que la découverte de Rouelle n'était qu'une erreur, et que cet acide simplement interposé entre les parties du tartre vitriolé, en était séparé par des moyens "purement mécaniques", par exemple, en plaçant sur du papier gris, ou sur du sable pur, le tartre vitriolé, cristallisé avec excès d'acide.

Dès 1744, Rouelle a certainement compris qu'il fallait ordonner, clarifier les connaissances chimiques, et a bien vu qu'un sel neutre est conçu de l'union d'un acide et d'une base en général. Il avait l'intuition de ce qu'est un tel sel. Il a remarqué que les sels neutres pouvaient être parfaitement neutres, ou posséder un caractère acide, ou encore avoir une carence en acide. Ainsi, un sel n'est pas qu'un sel, il peut être soit un sel acide,

(66) On remarquera qu'à aucun moment dans ses mémoires Rouelle n'a utilisé cette définition stahlienne d'un sel pour caractériser les sels neutres.

(67) Boyle et N. Lemery ont en effet fait allusion à d'autres indicateurs végétaux colorés : teinture de tournesol, sirop de rose, noix de galle, bois néphrétique.

(68) Antoine Baumé, Observations sur la cristallisation des sels neutres qui ont pour base un alkali fixe ou une terre absorbante, in *Mémoires de mathématique et de physique, présentés à l'Académie royale des sciences, par divers savans, et lus dans ses assemblées* (Paris, 1760), t. 6, 46.

soit un sel neutre, soit un sel qui déplore un manque d'acide ; c'est cette distinction entre les sels neutres, selon la proportion de réactifs qui les composent, qui représente certainement son apport le plus important à la chimie.

En outre, le chimiste ne pouvait penser que certains sels neutres possédaient un caractère basique, étant donné que la base, pour Rouelle, découle de l'acide, qu'elle est pensée seulement dans son sens premier, c'est-à-dire, comme un support à l'acide. La basicité, « l'alkalinité », n'était pas imaginable. Les alkalis, les terres absorbantes, les substances métalliques étaient groupées sous le même terme de base, mais le caractère basique était bien mal défini. La neutralité parfaite existe, l'acidité existe, mais pas la basicité. Ainsi Rouelle a-t-il été le premier à définir les sels neutres et les sels acides, mais pas les sels basiques.

J. Mayer (69) est d'avis qu'en laissant tomber ses préjugés contre le thermomètre et avec quelques pesées et titrages précis, Rouelle aurait pu atteindre la loi des proportions multiples. Notre avis est que cet historien sous-estime quelque peu les qualités d'expérimentateur de Rouelle, qui n'hésitait pas à utiliser quand cela lui était nécessaire et la balance et le thermomètre (70). A la lecture de ses cinq mémoires, on ne peut qu'admirer les précautions dont il s'entoure pour interroger la nature, et les formidables observations qu'il relève. Certes, il est dommage que Rouelle n'ait pas utilisé d'autres indicateurs colorés, noté le volume du virage du sirop de violettes, pesé systématiquement les réactifs et les produits d'opérations chimiques, et de-là opté pour les conclusions qui s'imposaient.

Cela dit, son travail est loin d'avoir été inutile au progrès de la chimie. Rouelle découvre qu'un sel neutre peut contenir plus ou moins d'acide, et ainsi se décliner en trois catégories. En raisonnant sur son travail à partir de nos connaissances actuelles de la chimie, on peut se dire qu'effectivement notre artiste n'était loin ni de la loi des proportions définies, ni de celle des proportions multiples. En effet, on peut considérer que dans sa théorie, la quantité de base équivaut toujours à 1 équivalent. De ce fait, 1 équivalent d'acide est nécessaire pour obtenir un sel neutre parfait, moins d'un pour un sel avec le moins d'acide qu'il est possible, et plus d'un pour un sel neutre avec surabondance d'acide. Vu comme cela, l'idée de la notion de proportions définies semblerait assez proche. Il lui manquait pour être sur la voie, de généraliser les mesures pondérales et volumiques pour distinguer un rapport constant entre les quantités des réactifs entrant dans les opérations chimiques. Toujours est-il que la grande idée qui ressort de ce mémoire est qu'un même sel peut afficher deux comportements différents selon des proportions bien fixées de ses constituants, voire devenir deux corps définis (71). Ainsi, dans le premier

(69) Mayer, *op. cit. in* n. 1, 326.

(70) Nous voyons bien que dans ce troisième mémoire sur les sels neutres, et particulièrement dans le cinquième exemple, la balance a été utilisée. Que Rouelle n'en use pas davantage se justifie peut-être si l'on songe que son souhait a été de faire prendre conscience d'un comportement alors inconnu des sels neutres en se plaçant volontairement d'un point de vue théorique et qualitatif ; le thermomètre est par contre employé de manière précise dans son mémoire de 1747 (*op. cit. in* n. 4). Conscient qu'elle ne peut se substituer au sentiment de Rouelle, nous nous autorisons tout de même à rapporter une citation de Rousseau insistant sur l'utilité de ces instruments, comme reflet de la pensée de l'époque : « Tout le monde connoit les balances et leur usage. Le chymiste ne peut s'en passer puisque le succès de la plupart de ses opérations dépend des doses et de la proportion des drogues. […] Je ne répéterai pas non plus ce que j'ai déjà dit du baromètre et du thermomètre. J'ajouterai seulement que ces deux instruments sont absolument indispensables dans un laboratoire où l'on veut faire des opérations un peu exactes et surtout des expériences » (*op. cit. in* n. 2, 251-252).

(71) Rappelons que dix ans auparavant Rouelle avait déjà remarqué qu'un même sel neutre pouvait revêtir différentes formes cristallines selon le degré d'évaporation appliqué. C'est dans ce sens-là que l'on

exemple, on a formé du mercure sublimé corrosif en mélangeant du mercure et de l'acide du sel marin ; en y incorporant davantage de mercure jusqu'à saturation on obtient un sel différent, le mercure doux, qui est pourtant composé des mêmes éléments que son homologue avec excès d'acide. Dans le cinquième exemple, Rouelle nous décrit deux synthèses du tartre vitriolé ; cependant dans la seconde, ce tartre vitriolé a acquis des « propriétés très distinctes de celles du tartre vitriolé parfaitement neutre ». Le chimiste a effectivement réussi à faire « prendre » une surabondance d'acide, et ce jusqu'au point de saturation marquant la limite où l'acide est encore « intimement lié » au sel. Ainsi, dans chacun des exemples commentés par l'auteur, deux composés formés, selon les conceptions de Rouelle, par l'utilisation des mêmes substances, se distinguent l'un de l'autre par des caractéristiques particulières. La réflexion qui aurait du suivre est : quelles sont les proportions exactes pour atteindre ces deux corps définis ? Bien que fausse expérimentalement, sa théorie des sels neutres parfaits et avec surabondance d'acide aurait pu marquer la première étape pour mener à la loi des proportions multiples. Vu de maintenant, c'est du moins l'idée qu'aurait pu sous-tendre le mémoire de cet homme qui apparemment pouvait plus qu'il ne savait.

Mais, notre chimiste, si bon expérimentateur qu'il était, n'aurait pu atteindre ces deux lois, faute de mauvaise représentation de la structure de la matière, limité par sa théorie des mixtes et des éléments-principes. Peut-être peut-on ajouter que le sentiment d'avoir atteint un assez haut degré de reconnaissance par ses pairs, couplé à la certitude d'avoir réalisé une découverte essentielle pour la chimie, l'a empêché d'éprouver le besoin d'aller plus loin dans son investigation, le rendant même curieusement très satisfait de son travail.

Bien que Rouelle ne fut pas réellement affranchi de l'alchimie spéculative, (il est en effet loin de rejeter la possibilité de transmutation des métaux (72)), il incarne, quarante ans avant la réforme de son élève Lavoisier, la volonté de trouver une voie nouvelle pour construire une chimie moderne. « La chimie ne cherche pas de vains raisonnemens, elle cherche des faits » (73), aurait-il prononcé lors d'une de ses démonstrations au Jardin du Roi. Ainsi, s'effacent de ses mémoires présentés à l'Académie des sciences toute allusion à sa théorie de la matière ; le mot « principe » y est même proscrit. Souhaitant de la sorte éviter de déplacer le problème et d'engager des polémiques inutiles, Rouelle formule à la fin de ses publications les vœux de « débrouiller le chaos » que représente la cristallisation, d'améliorer les techniques dans les sauneries, ou de changer « la face de la halotechnie ». Dans les deux premiers mémoires, Rouelle s'était appliqué à définir, classer et caractériser les sels, en tant que corps bien déterminés. Dans le dernier, il s'est penché sur les sels en tant que composés formés d'un acide et d'une base, touchant là un problème crucial de la chimie.

Il est évident que Rouelle a fait école. Certes seuls quelques-uns, tel que de Machy, ont accepté le phénomène de surabondance d'acide dans les sels neutres, mais presque tous ont repris ce terme de sels neutres et ont généralisé l'emploi du mot base à la suite de ce chimiste ; cela se vérifie même dans le *Traité élémentaire de chimie* de 1789 de Lavoisier qui annonce un nombre théorique de 1152 sels neutres (48 acides x 24 bases

peut comprendre que l'auteur ait eu en vue le mémoire de 1754 dès 1744, c'est-à-dire dans la compréhension qu'un sel composé des mêmes parties constitutives peut se présenter sous plusieurs aspects ; des facteurs autres que la nature des acide et base doivent parfois être avancés pour complètement définir un sel neutre, à savoir la chaleur d'évaporation en ce qui concerne la figure de ses cristaux, et sa quantité d'acide pour son comportement.

(72) Voir le dernier chapitre de son *Cours de Chimie* (*op. cit. in* n. 16, 666-674) qui est consacré à l'alchimie.

(73) *Cours de chimie, op. cit. in* n. 16, 2.

salifiables). Ce dernier ne semble en tout cas pas prendre en compte les sels neutres particuliers découverts par Rouelle du genre de celui du tartre vitriolé avec excès d'acide.

Durant toute la seconde moitié du XVIIIe siècle, le problème de proportions sera omniprésent, et se cachera derrière les recherches sur les affinités qui, infructueuses, feront naître le besoin d'introduire le nombre dans l'expression de la réaction chimique. Des tentatives seront entreprises pour évaluer les proportions pondérales dans lesquelles les éléments s'unissent pour constituer des composés définis. Mais, ce sera en Allemagne, à la fin de ce XVIIIe siècle, que les chimistes Richter et Wenzel, cherchant à lier chimie et mathématique, découvriront que les combinaisons chimiques des corps qui forment les sels, un acide et une base, se font selon des proportions définies : telle quantité d'une base donnée s'unit toujours à telle quantité d'un acide. En 1792, Richter écrira un livre intitulé *Stœchiométrie*. En France, au tout début du XIXe siècle, Proust va tirer la « loi des Proportions Définies » et généraliser la notion d'équivalents que Berthollet contestera (74). Puis, presque simultanément, Dalton définira la loi des proportions multiples : la combinaison d'un même corps avec un autre peut donner deux composés différents, mais toujours dans un rapport massique simple.

Terminons sur la méthode utilisée dans cette étude sur les sels neutres de Rouelle, qui nous a amenée à lire avec attention les textes de l'époque, pour les confronter à une interprétation moderne. Notre objectif, dans cet article sur les sels neutres de Rouelle, n'a été à aucun moment de transcrire la chimie du XVIIIe siècle dans les termes de celle du XXe ; ce qui aurait représenté d'ailleurs une tâche trop ardue et trop incertaine. La recherche d'une possible réécriture moderne était motivée par un autre impératif : faire resurgir des *Mémoires* tout l'intérêt de la pensée rouellienne. Pour pouvoir éclairer efficacement les progrès pratiques et théoriques du travail de ce chimiste, il était nécessaire de proposer une interprétation selon les termes actuels. Cette interprétation, plutôt que transcription, permet de mettre en évidence les limites, les raisons de son insuccès, et la représentation que se faisait Rouelle de ses travaux sur les sels neutres. Aussi ce recours à une écriture moderne a-t-il le remarquable avantage non seulement d'éclairer le lecteur, mais également d'aider à mieux comprendre Rouelle, à aller au cœur des difficultés que ce chercheur a rencontrées, à faire ressortir son originalité et sa force, et à le replacer dans son contexte historique.

(74) Sans intention aucune de proposer une filiation directe avec Rouelle, il est toutefois intéressant de relever que Proust a été vers 1775 élève de Hilaire-Marin Rouelle, frère cadet de Guillaume-François (et ce d'après Jean-Paul Contant, *L'enseignement de la chimie au Jardin royal des plantes de Paris* (Cahors : A. Coueslant, 1952), 117). Hilaire-Marin avait succédé à son aîné en 1768 au poste de démonstrateur de chimie au Jardin du roi ; il l'aurait suppléé dans les faits deux ans auparavant. Rouelle le cadet est l'auteur d'un *Tableau de l'analyse chimique, ou Procédés du cours de chimie de M. Rouelle* (Paris, 1774) qui reprend en partie les opérations effectuées par son frère et où il appert qu'il adhérait à la théorie de l'excès d'acide dans les sels neutres. C'est un point sur lequel il conviendrait bien entendu de revenir.

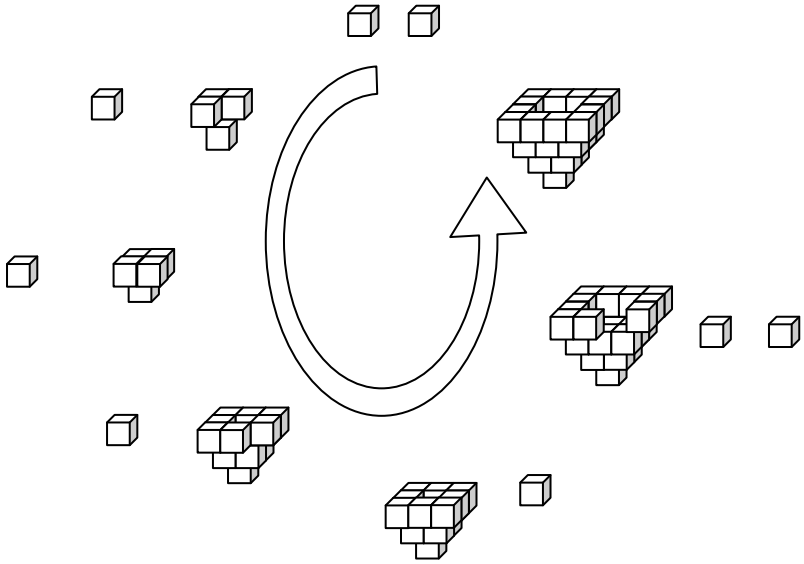

Figure 1