

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMIE

THÉORIES ET NOTATIONS CHIMIQUES

8974. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE,
9, rue de Fleurus, 9

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMIE

THÉORIES ET NOTATIONS CHIMIQUES

PREMIÈRES LEÇONS

DU

COURS PROFESSÉ A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PAR

ÉDOUARD GRIMAUX

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ET A L'INSTITUT AGRONOMIQUE,
AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE, ETC.

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

Libraire des corps des Ponts et Chaussées, des Mines et Télégraphes

49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

1883

PRÉFACE

Le but de ce petit livre n'est pas d'exposer l'histoire des doctrines chimiques et de montrer quelles transformations successives elles ont subies avant d'arriver à leur état actuel. Cette histoire a été faite par mon illustre maître, M. Wurtz, dans le *Discours préliminaire* du *Dictionnaire de Chimie*, et, plus récemment, dans son beau livre, la *Théorie atomique*.

J'ai voulu seulement faire connaître aux jeunes chimistes les théories et les notations adoptées aujourd'hui, leur indiquer les raisons qui ont guidé mon choix, et, en ne leur cachant rien des objections élevées contre la

Théorie atomique, leur permettre de choisir à leur tour.

Ce travail a été fait pour la première fois, il y a dix-sept ans, comme thèse de concours à l'agrégation de la Faculté de Médecine; il se ressentait de la rapidité avec laquelle il fut rédigé : le sujet tiré au sort, la thèse devait être écrite et imprimée en quinze jours. Plusieurs fois des amis m'avaient engagé à remanier, à refondre cet opusculé. Ayant eu l'occasion de faire un exposé élémentaire des théories, dans les premières leçons du *Cours de l'École Polytechnique*, j'ai cédé à ces instances.

La première partie de ce livre est donc la reproduction, à peu de chose près, des leçons de l'École Polytechnique. J'ai cru devoir y ajouter une seconde partie dont les chimistes comprendront l'utilité. Sans m'attacher à l'historique, mais pour faciliter la lecture des mémoires originaux, j'ai rappelé les notations diverses employées par Berzelius, Dumas, Liebig, Gerhardt, Laurent, et par M. Berthelot. Enfin on a réimprimé en appendice le mémoire

trop peu connu d'Avogadro, base de la théorie atomique, une partie du mémoire d'Ampère et des fragments d'un travail très important de Gaudin sur les poids moléculaires et les poids atomiques.

Paris, juillet 1885.

PREMIÈRE PARTIE

ÉQUIVALENTS, ATOMES ET MOLÉCULES

CHAPITRE I

LOIS DE NOMBRE

Loi des proportions définies. — Loi des proportions multiples. — Loi de proportionnalité. — Loi des volumes.

Jusqu'à la fin du siècle dernier, les chimistes ne font aucune tentative pour déterminer la composition pondérale des corps. La notion des corps simples n'était pas même établie, et les théories vagues qui existaient alors sur la constitution des espèces chimiques s'opposaient à des recherches de ce genre. En effet, on admettait que les propriétés des corps étaient dues à l'existence de principes, d'éléments indéterminés qu'on n'avait pu isoler. Ainsi, au moment des grandes découvertes de Lavoisier, en 1786, un chimiste, Sage, directeur de l'École des Mines, écrivait :

« L'analyse et la synthèse des métaux démontrent qu'ils ne sont essentiellement composés que de trois

principes : de terre, d'acide igné et de phlogistique. »
— « Les sels pierres ou métalliques, ajoute-t-il, sont composés de terre, d'acide igné, de l'acide des sels dont ils portent le nom, combinés avec de l'eau et une matière grasse. »

Lavoisier, qui par ses travaux et par l'interprétation des découvertes de ses illustres contemporains, Scheele, Priestley, Cavendish, renouvelait à cette époque la science chimique, ne paraît pas avoir fixé son attention sur cette partie de la chimie. Les premières recherches relatives à la composition des sels sont dues à Wenzel, en 1777, mais les résultats les plus importants, d'où découlèrent la loi de proportionnalité et la notion d'équivalence, sont dus à Richter, qui les publia en 1793.

Les travaux de Richter furent peu appréciés de ses contemporains ; ils renfermaient, à côté de vérités nouvelles, des erreurs nombreuses ; Richter, de plus, était resté fidèle à la doctrine du phlogistique, tandis que la presque universalité des chimistes se ralliait aux théories de Lavoisier. D'un autre côté, les relations des savants étaient alors difficiles ; les vues de Richter ne furent exposées en France qu'en 1803, dans la *Statique chimique* de Berthollet. Les savants anglais furent encore plus longtemps à les connaître. Thomson dit n'avoir pu se procurer un exemplaire de la *Statique chimique* qu'en 1815, après la conclusion de la paix.

Mais, dans ce long intervalle de temps, d'autres travaux surgirent, qui constituèrent les lois de nombre de la chimie.

Dalton, en 1803 et 1804, établit que les combinaisons chimiques sont formées par l'addition de *particules élémentaires* ou *atomes*, et cherche à déterminer les poids relatifs de ces atomes ; en 1808, il considère les corps composés comme formés par des *groupements d'atomes en nombre déterminé*. Les atomes des différents éléments possédant des poids relatifs différents, cette manière de voir contenait implicitement la loi des proportions définies et la loi des proportions multiples, qui ne devaient être formulées nettement qu'après une série de recherches dues à d'autres savants. L'insuffisance des analyses de Dalton ne permettait pas en effet d'en déduire encore des lois rigoureuses.

La loi des proportions définies fut établie par les recherches du chimiste français Proust, à la suite de longues discussions avec Berthollet.

Berthollet admettait, il est vrai, que dans un grand nombre de combinaisons la proportion des éléments constituants est constante, mais pour lui ce sont seulement des cas particuliers ; d'une façon générale, les proportions des constituants peuvent varier entre un certain maximum et un certain minimum. Proust combattit l'opinion de Berthollet. Dans une discussion qui dura de 1799 à 1806, il

apporta à l'appui de sa manière de voir des analyses si précises, des arguments si rigoureux, qu'il finit par l'emporter sur son éminent adversaire.

Tous les chimistes reconnurent avec lui la fixité de composition comme une condition essentielle de la combinaison, et la loi des proportions définies peut être appelée à juste titre la loi de Proust.

Les idées de Dalton acquirent une force nouvelle par les recherches de Proust, et furent confirmées par les travaux de Wollaston; il fut prouvé que les corps peuvent se combiner non seulement en proportions définies dans chaque composé, mais qu'en outre ils peuvent se combiner en d'autres proportions, multiples simples des premières, pour donner de nouveaux composés. La loi des proportions multiples est donc appelée la loi de Dalton.

Vers la même époque, la loi de Dalton était étendue aux gaz par les recherches de Gay-Lussac sur les rapports volumétriques des gaz dans les combinaisons. C'est en 1808 que s'établissait la *loi des volumes* ou *loi de Gay-Lussac*.

Ainsi, en quelques années, les lois de nombre de la chimie étaient fixées; rappelons leur énoncé.

LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES OU LOI DE PROUST.

Par l'analyse rigoureuse des combinaisons, par la détermination des poids des éléments constitutants,

il a été démontré que ces poids sont constants pour chaque combinaison ; l'eau est formée en poids par l'union de huit parties d'oxygène et de une partie d'hydrogène, et quel que soit le procédé d'analyse, le résultat sera le même. Inversement, si l'on opère la synthèse de l'eau, la combinaison se fait dans les rapports indiqués par l'analyse ; ces rapports sont immuables. Il en est de même pour toutes les espèces chimiques. Cette loi constitue la loi due à Proust et se formule ainsi :

« Les corps se combinent en proportions définies. »

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES ou LOI DE DALTON.

Les résultats de l'analyse nous ont appris que deux mêmes éléments peuvent former entre eux plus d'une combinaison. Par conséquent, ils se combinent en proportions diverses, mais qui sont définies pour chaque combinaison.

Ainsi, il existe trois composés formés par le chlore et l'oxygène, cinq formés par l'azote et l'oxygène.

En outre, on observe que pour une même quantité de chlore ou d'azote, les quantités d'oxygène sont des multiples simples :

	Chlore.	Oxygène.
L'anhydride hypochloreux renferme . . .	55,5	8
L'anhydride chloreux	55,5	24
Le peroxyde de chlore	55,5	32

De même, avec les composés oxygénés de l'azote :

	Azote.	Oxygène.
Le protoxyde d'azote renferme.	14	8
Le bioxyde d'azote	14	16
L'acide azoteux	14	24
Le peroxyde d'azote	14	32
L'anhydride azotique	14	40

On connaît aussi deux oxydes de cuivre renfermant l'un 63,5 de cuivre et 8 d'oxygène, l'autre 63,5 de cuivre et 16 d'oxygène.

L'examen de ces chiffres fournis par l'analyse montre que l'oxygène combiné à une même quantité d'azote, de chlore ou de cuivre, se trouve dans des rapports simples, 1, 2, 3, 4, 5. Comme ces mêmes rapports simples s'observent avec tous les corps qui forment plusieurs combinaisons, on a pu établir la loi des proportions multiples, sortie des travaux de Dalton :

1° *Les corps se combinent non seulement en proportions définies, mais encore en proportions multiples.*

2° *Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé fixe, les poids de l'autre seront entre eux dans des rapports simples.*

LOI DE PROPORTIONNALITÉ, ou LOI DE RICHTER.

Si l'on compare un grand nombre de combinaisons formées par l'union de divers éléments à un même poids d'oxygène, on constate que les poids de ces éléments représentent les rapports pondéraux suivant lesquels ces mêmes éléments se combinent entre eux :

L'oxyde de potassium renferme.	8 oxygène,	59 potassium;
Le gaz hypochloreux	8 —	35,5 chlore;
L'eau	8 —	1 hydrogène;
L'oxyde de calcium.	8 —	20 calcium.

D'un autre côté, en examinant les composés formés par le chlore, on voit que

Le chlorure de calcium renferme	35,5 chlore,	20 calcium;
Le chlorure de potassium	35,5 —	59 potassium;
L'acide chlorhydrique	35,5 —	1 hydrogène.

Par conséquent les quantités 35,5 de chlore et 59 de potassium, qui s'unissent à 8 d'oxygène, se combinent entre elles dans le rapport de 35,5 et de 59 pour former le chlorure de potassium.

De même, puisque 8 d'oxygène s'unissent à 20 de calcium et à 35,5 de chlore, la combinaison de ces deux derniers éléments a lieu dans les mêmes rapports; le chlorure de calcium renferme 20 de calcium et 35,5 de chlore.

« Il s'ensuit que si deux corps s'unissent dans le rapport A et B avec un troisième corps C, leur combinaison se fera dans ce même rapport $\frac{A}{B}$. »

La loi de proportionnalité se trouverait renfermée dans ce simple énoncé, si toutes les combinaisons étaient formées par l'union de deux éléments en une seule proportion, mais les éléments s'unissent, nous le savons, en proportions multiples.

Ainsi, dans un des chlorures de carbone, il y a 3 de carbone pour 35,5 de chlore, et dans le gaz hypochloreux 35,5 de chlore pour 8 d'oxygène. Il y aura donc une combinaison de carbone et d'oxygène dans laquelle ce rapport de 3 à 8 sera conservé; c'est ce qu'on observe dans l'acide carbonique, mais on connaît en outre l'oxyde de carbone, dans lequel il y a, pour 8 d'oxygène, 6 de carbone, multiple simple de 3.

A l'énoncé précédent, il faut donc ajouter que la combinaison se fera dans le même rapport ou un multiple simple de ce rapport. La loi de proportionnalité, due aux travaux de Richter, doit être ainsi formulée:

« Quand deux corps s'unissent dans le rapport A et B avec un troisième corps C, leur combinaison se fera également dans ce même rapport $\frac{A}{B}$, ou dans un multiple simple de ce rapport. »

LOI DES VOLUMES ou LOI DE GAY-LUSSAC.

1° *Les volumes des gaz ou des vapeurs qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples.*

2° *Le volume d'un gaz composé ou de la vapeur d'un corps composé est toujours dans un rapport simple avec les volumes des gaz ou des vapeurs qui le constituent.*

Tel est l'énoncé de la loi des volumes à laquelle Gay-Lussac a attaché son nom; elle a été établie d'après l'analyse volumétrique d'un grand nombre de gaz ou de vapeurs; les exemples suivants en démontrent l'exactitude :

2 vol. hydrogène et 1 vol. oxygène = 2 vol. vapeur d'eau;
 1 vol. hydrogène et 1 vol. chlore = 2 vol. acide chlorhydrique;
 1 vol. azote et 1 vol. oxygène = 2 vol. bioxyde d'azote;
 1 vol. azote et 3 vol. hydrogène = 2 vol. ammoniacque.

Voilà des rapports simples.

CHAPITRE II

NOMBRES PROPORTIONNELS — ÉQUIVALENTS

Nombres proportionnels des corps simples, dits équivalents. — De la valeur du mot *équivalent*. — Équivalents des corps composés. — Équivalence en volume. — Notation en équivalents.

DÉTERMINATION DES NOMBRES PROPORTIONNELS.

Les différentes lois de nombre établies, il s'imposait aux chimistes de déterminer les nombres proportionnels suivant lesquels les corps se combinent et de rattacher ces rapports et ces nombres à une unité de convention. On ne pouvait y arriver que par des analyses précises et nombreuses ; c'est à cette œuvre que se consacra Berzelius, qui put présenter en 1819 toute une série de nombres proportionnels, dans son *Essai sur les proportions chimiques*. Adoptant l'hypothèse de Dalton, il donna à ces nombres proportionnels le nom de *poids des atomes*, tandis que Wollaston, étendant à tort, comme nous le verrons, la notion de l'équivalence, leur donnait en 1814 le nom d'*équivalents*.

Si les éléments ne s'unissaient qu'en une seule proportion, si la loi de Richter était renfermée dans ce premier énoncé que nous en avons donné :

« Quand deux corps s'unissent dans le rapport A et B avec un troisième corps, leur combinaison se fait dans ce même rapport $\frac{A}{B}$, »

il suffirait de déterminer les rapports suivant lesquels les éléments se combinent avec un seul corps simple pour avoir les rapports numériques des éléments dans leurs combinaisons.

Les chiffres représentant ces rapports et établis par l'analyse, seraient les nombres proportionnels que l'on rapporterait à une unité de convention, à 8 d'oxygène par exemple. Les nombres proportionnels seraient alors fixés d'une façon absolue ; aucune discussion n'aurait lieu entre les chimistes.

Mais les corps s'unissent en proportions multiples. Puisqu'il existe deux combinaisons de cuivre, renfermant pour un poids d'oxygène égal à 8, l'une 31,75 de cuivre, l'autre 63,5, quel sera le nombre proportionnel du cuivre ? Sera-ce 31,75 de cuivre, ou 63,5 ?

De même avec les combinaisons oxygénées de l'azote, qui pour 8 d'oxygène renferment 14 ou 7 ou 3,5 d'azote, le nombre proportionnel de l'azote sera-t-il 14 ou 7 ou 3,5 ?

De là des difficultés dans la fixation des nombres proportionnels, de là l'introduction de conventions, de théories ou d'hypothèses qui ont conduit à l'adoption des nombres proportionnels qu'on a appelés

équivalents ou de ceux que l'on a désignés sous le nom de poids atomiques.

Voyons d'abord sur quelles données se sont établis les équivalents.

NOMBRES PROPORTIONNELS DES CORPS SIMPLES
APPELÉS ÉQUIVALENTS.

Comme l'oxygène est l'élément qui fournit le plus de combinaisons, la plupart des chimistes, en établissant les premiers nombres proportionnels, les ont rapportés à un poids déterminé d'oxygène, tandis que Dalton les avait rapportés à un poids d'hydrogène égal à 1.

Thomson prenait un poids d'oxygène égal à l'unité; Wollaston rapportait ses équivalents à un poids égal à 10; Berzelius choisit le nombre 100 pour éviter les chiffres fractionnaires, et pendant longtemps, à l'exemple de Berzelius, tous les nombres proportionnels, équivalents ou poids atomiques, ont été rapportés à 100 d'oxygène. Les chiffres qu'on en a déduits sont souvent fort élevés; on simplifie les calculs en adoptant la proposition du chimiste anglais William Prout, qui revint à l'unité proposée par Dalton.

Prout, en effet, proposa de prendre l'hydrogène pour unité et de lui rapporter tous les nombres proportionnels. Dans la notation en équivalents, le nom-

bre de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène étant 12,50, il suffit de diviser tous les équivalents par 12,50 pour les rapporter à 1 d'hydrogène. L'oxygène est alors représenté par $8 = \frac{100}{12,50}$; d'où il suit qu'on opère plus facilement cette transformation en multipliant les équivalents rapportés à 100 d'oxygène par 8 et divisant par 100 : $\frac{8 \times 12,50}{100} = 1$.

Comme les nombres proportionnels dits équivalents ont été déduits des combinaisons oxygénées, nous emploierons dans nos exemples un poids d'oxygène égal à 8 comme terme de comparaison, au lieu du poids 100 adopté par Berzelius. Tout en conservant leurs rapports, les chiffres seront plus simples.

Pour les éléments dont on ne connaissait qu'une combinaison avec l'oxygène, on admit donc comme nombres proportionnels les poids de ces éléments qui s'unissent à 8 d'oxygène; on arriva ainsi à déterminer les nombres proportionnels de plusieurs éléments.

En remarquant de plus que ces poids différents d'éléments saturaient une même quantité d'oxygène égale à 8, on a conclu que ces poids s'équivalent entre eux. Puisqu'à une même quantité d'oxygène égal à 8, il s'unit 108 d'argent pour former l'oxyde d'argent anhydre, et 1 d'hydrogène pour former

de l'eau, on a dit que 108 d'argent et 1 d'hydrogène étaient équivalents. De là le nom de *poids équivalents* ou plus simplement d'*équivalents* donnés aux nombres proportionnels ; cette dénomination, introduite en 1814 par Wollaston, était en partie erronée, car elle donnait un caractère général à des faits particuliers. Nous discuterons plus loin la valeur de ce terme.

Mais, s'il est facile de fixer l'équivalent des corps qui forment une seule combinaison avec l'oxygène, comment choisir l'équivalent de ceux qui s'y combinent en proportions multiples ? Parmi les poids différents d'un corps qui s'unissent à 8 d'oxygène, lequel devra être considéré comme l'équivalent ? Pour déterminer ce choix, il a fallu faire intervenir plusieurs conventions.

« *L'équivalent des corps simples, dit Thenard en 1835, représente la quantité de ces corps qui, en se combinant à 8 d'oxygène, donne un protoxyde.* »

D'un autre côté, dans le *Traité de chimie* de MM. Pelouze et Fremy, nous trouvons :

« *On est convenu de prendre pour équivalent d'un corps la quantité de ce corps qui s'unit à 8 d'oxygène pour former un premier degré d'oxydation.* »

Si cette convention était suffisante, l'accord pourrait se faire sur ce point, mais il nous est facile de démontrer que cette définition de l'équivalent, aussi

bien que la définition donnée par Thenard, ne peut embrasser tous les cas, et qu'en s'y attachant rigoureusement, on arriverait à méconnaître les analogies chimiques les plus évidentes

Tout d'abord, ces définitions elles-mêmes ont besoin d'être complétées. Si nous prenons la seconde, il nous faudra définir ce qu'on entend par le premier degré d'oxydation.

Dans le sens strict, c'est évidemment la combinaison qui renferme la plus petite quantité d'oxygène pour une même quantité de l'autre élément; en d'autres termes, l'équivalent sera représenté par le poids le plus grand de matière uni à 8 d'oxygène. Or, pour le cuivre, le premier degré d'oxydation est l'oxyde rouge, qui renferme 65,5 de cuivre et 8 d'oxygène; le second degré d'oxydation est l'oxyde noir, plus riche en oxygène, puisqu'il n'y a que 31,75 de cuivre pour 8 d'oxygène.

Il semble donc que le nombre 65,5 devrait être choisi pour l'équivalent, et cependant c'est le nombre 31,75 qui a été admis.

C'est que l'expression « premier degré d'oxydation » n'est pas toujours entendue dans son sens strict; pour les métaux, elle correspond à l'expression *protoxyde* employée par Thenard, et ce mot *protoxyde* lui-même doit être défini, car il est ou n'est pas, suivant les circonstances, un premier degré d'oxydation.

Ce sont les recherches de Berzelius qui fixent la valeur de ce mot. Berzelius a constaté que dans les sels neutres bien définis, comme les sulfates de soude, de potasse, de magnésie, les azotates d'argent et de potasse, il y a un rapport simple entre l'oxygène de l'acide et celui de la base, supposés tous les deux à l'état anhydre.

Ainsi, dans le sulfate de soude considéré comme formé d'acide sulfurique anhydre et d'oxyde de sodium anhydre, il y a 8 d'oxygène dans celui-ci et 24 dans l'acide sulfurique; le rapport est de 1 à 3; il en est de même de tous les sulfates neutres au papier de tournesol.

Pour les azotates, le rapport est de 1 d'oxygène dans la base pour 5 dans l'acide azotique anhydre, et pour les carbonates il est de 1 à 2.

Comme l'oxyde de potassium, l'oxyde de sodium, sont véritablement des premiers degrés d'oxydation du potassium et du sodium, ils furent appelés protoxydes, et Berzelius appela d'une façon générale *protoxydes*, les oxydes qui en se combinant à l'acide sulfurique forment des sulfates, dans lesquels l'oxygène de la base et celui de l'acide anhydre sont comme 1 et 3; ce rapport étant de 1 à 5 dans les azotates et 1 à 2 dans les carbonates.

C'est ainsi qu'on choisit l'équivalent du cuivre. L'oxyde qui renferme 8 d'oxygène pour 31,75 de cuivre se combine avec l'acide sulfurique en four-

nissant un sulfate où le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est de 1 à 3 : il fut alors appelé protoxyde, l'autre (8 d'oxygène, 63,5 de cuivre) fut appelé sous-oxyde.

De même, on connaît deux oxydes d'argent renfermant :

Oxygène	8	Argent.	216
Oxygène	8	Argent.	108

C'est le second qui est le protoxyde, car il donne avec l'acide azotique un azotate où l'oxygène de la base est à celui de l'acide azotique comme 1 est à 5.

Il peut arriver que deux poids différents d'un élément, en se combinant à l'oxygène, fournissent également des protoxydes, c'est-à-dire des oxydes qui s'unissent à l'acide sulfurique dans le rapport de 1 à 3 de l'oxygène de l'oxyde pour l'oxygène de l'acide; tel est le cas du fer. On connaît un oxyde renfermant 28 de fer pour 8 d'oxygène, et un autre oxyde renfermant 18,6 de fer pour le même poids 8 d'oxygène. Tous les deux satisfaisant à la définition de Berzelius, on choisit comme protoxyde celui qui représente le premier degré d'oxydation : 28 de fer et 8 d'oxygène : on fait alors l'équivalent du fer égal à 28, et l'on admet que dans le second, appelé sesquioxyde, il y a 2 équivalents de fer pour 3 d'oxygène, car $\frac{18,6}{8} = \frac{2 \times 28}{3 \times 8}$.

En résumé, pour la détermination des équivalents, on choisit la combinaison oxygénée qui forme un protoxyde, suivant la définition de Berzelius. Quand deux combinaisons paraissent également satisfaire à cette définition, on adopte celle qui correspond au premier degré d'oxydation.

Notons que cette convention ne peut s'appliquer qu'aux métaux, aux corps qui forment avec l'oxygène, des oxydes se combinant aux acides et donnant naissance à des sels.

Pour les métalloïdes, on est convenu d'adopter comme équivalent d'un corps, suivant la définition de Pelouze et Fremy, la quantité de ce corps qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation.

Avant de parler de ce procédé de détermination des équivalents, il nous est facile de voir que la fixation des nombres proportionnels des métaux ne peut être établie d'une façon rigoureuse par la définition de Thenard, appuyée sur la définition du protoxyde donnée par Berzelius.

Appliquons en effet ce raisonnement à l'établissement de l'équivalent de l'aluminium ; comme cet élément ne donne avec l'oxygène qu'une seule combinaison renfermant : aluminium 9,1, oxygène 8, il semble qu'il n'y a aucune difficulté à adopter le chiffre 9,1 pour équivalent de l'aluminium ; en effet, cet oxyde serait bien comparable à

un protoxyde, puisque dans le sulfate d'aluminium le rapport de l'oxygène de la base et de celui de l'acide est de 1 à 3 : voilà bien un protoxyde d'après la définition de Berzelius. Il semble qu'il n'y ait aucune discussion à élever sur ce point. que l'équivalent de l'aluminium égal à 9,4 doit être adopté par tous les chimistes, et de fait, c'est celui que Gay-Lussac, fidèle à la définition de l'équivalent, a toujours adopté.

Mais en prenant un tel nombre proportionnel pour l'aluminium, on néglige les analogies chimiques les plus évidentes, et, comme le dit Laurent, les nombres proportionnels, tout en représentant des rapports pondéraux, doivent satisfaire à deux conditions essentielles :

1° Présenter la série des combinaisons par les formules les plus simples.

2° Attribuer aux composés analogues des formules analogues.

Or, l'oxyde d'aluminium est comparable, par ses propriétés et la forme cristalline de ses sels, au sesquioxyde de fer, formé par deux équivalents de fer et trois équivalents d'oxygène. Les sels d'alumine et les sels de sesquioxyde de fer sont isomorphes. Les sesquioxyde de fer et l'alumine peuvent se remplacer dans les combinaisons sans altérer la forme cristalline. Cet isomorphisme indique, comme Mitscherlich l'a établi en 1819, que ces corps ont

une constitution analogue ; par suite, ils doivent être représentés par des formules analogues. Aussi les chimistes n'ont-ils pas hésité à abandonner leur convention première pour la détermination de l'équivalent de l'aluminium, et au lieu de considérer son oxyde comme constitué par 9,1 d'aluminium et 8 d'oxygène, ils ont admis qu'il renferme 2 équivalents d'aluminium pour 3 équivalents d'oxygène, de même que le sesquioxyde de fer renferme 2 équivalents de fer pour 3 équivalents d'oxygène, le rapport $\frac{9,1}{8}$ devient $\frac{27,50}{3 \times 8}$, et comme 27,50 représente le poids de 2 équivalents d'aluminium, l'équivalent du métal est égal à 13,75.

Dans la fixation de l'équivalent de l'aluminium, on n'a été guidé que par l'analogie chimique, et nullement par la composition du premier degré d'oxydation du métal ; les considérations d'isomorphisme ont, avec raison, décidé les chimistes dans cette circonstance. Et cependant il y a là une dérogation si grave au principe, que le système tout entier est condamné ; Gay-Lussac le comprenait si bien qu'il préféra masquer les analogies chimiques et conserver l'équivalent de l'aluminium égal à 9,1, puisque c'est cette quantité qui se combine à 8 d'oxygène. Comme il était seul ou à peu près, à adopter un tel équivalent et que tous les autres chimistes avaient attribué au symbole Al une valeur de

13,75, Gay-Lussac, ne voulant pas créer un symbole nouveau, écrivait l'aluminium $Al^{2/3}$.

A la règle précédente qui consiste à établir le poids équivalent des corps d'après la composition du premier degré d'oxydation, quand celui-ci satisfait à la définition du mot « protoxyde », il faut donc ajouter qu'on la laissera de côté aussitôt qu'elle ne satisfera pas aux analogies chimiques.

Bien entendu que, la définition du protoxyde de Berzelius s'appliquant aux oxydes qui peuvent s'unir aux acides, la règle précédente permet de déterminer seulement l'équivalent des métaux.

Lorsqu'il s'agit d'oxydes non salifiables comme les oxydes d'azote, c'est-à-dire des composés oxygénés des métalloïdes, on admet que le protoxyde est bien réellement le premier degré d'oxydation; c'est d'après lui qu'on établit le nombre proportionnel. Le premier degré d'oxydation de l'hydrogène est l'eau, qui renferme 1 d'hydrogène et 8 d'oxygène; le nombre proportionnel de l'hydrogène rapporté à 8 d'oxygène est donc bien 1. Malheureusement cette règle n'est pas aussi simple qu'elle paraît l'être; en effet, le composé que nous connaissons aujourd'hui comme un premier degré d'oxydation d'un élément peut être un second degré d'oxydation; si l'on découvre un nouvel oxyde moins riche en oxygène, le poids de l'équivalent devra être modifié; s'il en est de même de beaucoup de corps, les équi-

valents changeront constamment. De plus, en s'attachant à la lettre de la convention, on est exposé à méconnaître des analogies évidentes : tel est le cas de l'équivalent de l'iode.

On a longtemps connu une seule combinaison de l'iode et de l'oxygène, l'acide iodique, dans lequel le rapport de l'iode à l'oxygène est de 25,4 à 8. D'après la convention, on aurait dû choisir le chiffre de 25,4 pour équivalent de l'iode. D'un autre côté, l'acide iodique est absolument comparable par ses propriétés à l'acide chlorique; les chlorates et les iodates sont isomorphes, et se comportent de la même façon sous l'influence de la chaleur; or, l'acide chlorique renferme 1 équivalent de chlore et 5 équivalents d'oxygène; il y a donc lieu d'attribuer à l'acide iodique une constitution analogue et de le supposer formé de 1 équivalent d'iode et de 5 équivalents d'oxygène; le rapport $\frac{25,4}{8}$ devient donc $\frac{127}{5 \times 8}$ et l'équivalent de l'iode est fixé à 127.

Ici encore on a abandonné la convention primordiale et l'on a fixé l'équivalent de l'iode d'après les analogies chimiques et la loi de l'isomorphisme.

Si les analogies de l'iode et du chlore n'avaient pas éveillé l'attention, on eût donné à l'iode un nombre proportionnel égal à 25,4, et on l'eût changé lors de la découverte d'un composé moins oxygéné.

Ces divers exemples nous montrent que, pour déterminer les nombres proportionnels, dits équivalents, des corps simples, on a eu recours à des conventions primordiales, puis on les a abandonnées dans un grand nombre de cas. De plus, en appelant ces nombres proportionnels, des *équivalents*, on a introduit une notion erronée, et qui embarrasse toujours les commençants.

DE LA VALEUR DU MOT *ÉQUIVALENT*.

Quand on compare la composition des chlorures et des oxydes, on voit qu'aux quantités suivantes de :

Argent	108
Sodium	25
Mercure.	100
Calcium.	20
Potassium	59
Cuivre.	31,75
Fer.	28

il s'unit 35,5 de chlore pour former les chlorures, et 8 d'oxygène pour former les oxydes. Il est évident que 35,5 de chlore et 8 d'oxygène, qui représentent les nombres proportionnels de ces éléments, sont équivalents.

De même, tous les poids des métaux inscrits dans la colonne précédente sont équivalents, puisqu'ils s'unissent à une même quantité de chlore ou d'oxy-

gène, qu'ils peuvent se remplacer dans les combinaisons ; en effet, 28 de fer déplacent dans les sels 31,75 de cuivre et précipitent le métal ; 31,75 de cuivre déplacent 100 de mercure, etc.

Ces relations remarquables ont frappé les chimistes dès l'établissement des nombres proportionnels, auxquels Wollaston donna alors le nom d'équivalents.

On alla plus loin : comme 35,50 de chlore, pour donner les chlorures, remplacent 8 d'oxygène, on définit aussi l'équivalent d'un corps :

« La quantité pondérale de ce corps qui peut remplacer 8 d'oxygène dans les combinaisons. »

Mais il est facile de démontrer que l'on a eu tort de généraliser les cas particuliers où l'équivalence a lieu. Les deux définitions de l'équivalent sont contradictoires, et l'on arrive à des chiffres différents si l'on choisit les quantités qui s'unissent à 8 d'oxygène ou qui peuvent remplacer 8 d'oxygène dans les combinaisons.

Prenons l'exemple du protoxyde d'azote, formé de 8 parties d'oxygène et de 14 parties d'azote. Comme ce corps constitue le premier degré d'oxydation de l'azote, le nombre proportionnel de cet élément est égal à 14. Mais on ne peut dire qu'il est l'équivalent de 8 d'oxygène et qu'il remplace 8 d'oxygène dans les combinaisons. En effet, l'eau est formée de

8 d'oxygène et de 1 d'hydrogène, tandis que, dans l'ammoniaque, la quantité d'azote véritablement équivalente de 8 d'oxygène, celle qui se combine à 1 d'hydrogène, est de 4,7; on devrait donc adopter ce chiffre si l'on prenait la quantité d'azote équivalente à 8 d'oxygène, tandis que l'on a choisi le nombre 14 en partant de l'analyse du premier degré d'oxydation. Par rapport à l'hydrogène, le nombre proportionnel 14 est donc équivalent à 3 fois le nombre proportionnel 8 de l'oxygène. L'équivalent de combinaison et l'équivalent de substitution sont différents.

Pour le carbone, même difficulté. L'équivalent de combinaison, déduit de la composition de l'oxyde de carbone (8 d'oxygène et 6 de carbone), est égal à 6; au contraire, l'équivalent de substitution déduit de la composition du gaz des marais est de 3, car c'est une quantité de 3 de carbone qui s'unit à 1 d'hydrogène (l'eau renfermant 8 d'oxygène et 1 d'hydrogène).

La notion de l'équivalence n'est donc pas un fait général; et quand M. Berthelot donne la définition suivante des équivalents :

« *Les équivalents expriment les rapports de poids suivant lesquels les corps se combinent ou se substituent les uns aux autres* », il oublie qu'en les déterminant par ces deux procédés on arrive à des chiffres différents, car si 14 d'azote se combinent à

8 d'oxygène, c'est $\frac{14}{3}$ d'azote qui se substituent à 8 d'oxygène : sa définition réunit en une seule les deux définitions contradictoires que nous avons données, et qui visent, soit l'équivalence de combinaison, soit l'équivalence de substitution.

Le langage qui emploie ce mot « équivalents » est absolument impropre; cette expression fait naître une idée fausse qui, dès le début, complique l'étude de la chimie. Les chiffres auxquels on a donné le nom d'équivalents sont des nombres proportionnels établis d'après les conventions que nous avons indiquées, ou d'après les analogies chimiques. Déduits d'un grand nombre d'analyses, ils indiquent les rapports pondéraux qui président aux combinaisons chimiques, et rien de plus.

L'inconvénient du mot « équivalent » a été signalé, il y a longtemps, par des chimistes de premier ordre. M. Dumas disait :

« La chimie ignore combien il faut réellement de chlore pour remplacer le soufre dans une combinaison binaire, elle ne sait pas combien il faudrait d'oxygène pour remplacer l'azote. »

Et Gerhardt, en 1848 : « Quand on parle de l'équivalent d'un corps, il faut toujours indiquer à quel autre corps, à quelle fonction, à quelles propriétés, cet équivalent doit répondre ».

Ce sont en effet Laurent et Gerhardt qui ont, les

premiers, marqué d'une façon nette la distinction à établir entre les nombres proportionnels et les équivalents, et prouvé que le nom d'équivalents ne saurait convenir aux nombres proportionnels, aux rapports pondéraux établis d'après l'analyse des composés oxygénés.

NOMBRES PROPORTIONNELS, DITS ÉQUIVALENTS,
DES CORPS COMPOSÉS.

Pour établir les nombres proportionnels des corps composés, on fait la somme des équivalents des corps simples qui entrent dans leur composition :

	Équivalents.
Hydrogène	1
Oxygène	8
	<hr/>
Eau	9
Azote	14
Oxygène	8
	<hr/>
Protoxyde d'azote	22
Soufre	16
Oxygène	3×8
	<hr/>
Acide sulfurique anhydre	40

Les corps composés peuvent se combiner entre eux pour donner des dérivés plus complexes, et, comme les corps simples, ils obéissent aux lois des

proportions définies, des proportions multiples et de la proportionnalité.

Mais pour ces composés, comme pour les corps simples, on a introduit à tort la notion de l'équivalence, qui n'appartient qu'à des cas particuliers.

Si l'on considère la composition des sels, ou plutôt si l'on détermine les quantités d'acides et de bases qui sont nécessaires pour se saturer réciproquement, on arrive en effet à de nombreux cas d'équivalence. C'est par cette étude des quantités d'acides et de bases nécessaires pour la saturation que Richter a introduit dans la science la notion des proportions chimiques et la loi de proportionnalité.

Si nous prenons comme terme de comparaison l'oxyde de potassium, formé de 39 (1 équivalent) de potassium et de 8 (1 équivalent) d'oxygène, nous voyons que 47 de cet oxyde sont saturés par 40 d'acide sulfurique, et c'est cette même quantité d'acide sulfurique qui sature :

116 d'oxyde d'argent ;
 111,5 d'oxyde de plomb ;
 59,75 d'oxyde de cuivre, etc.

Ces quantités d'oxydes sont donc bien équivalentes entre elles.

D'autre part, ces mêmes poids d'oxyde de potas-

sium, d'oxyde d'argent, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cuivre sont neutralisés par :

54 d'acide azotique;
22 d'acide carbonique;
40 d'acide sulfurique.

Ces quantités d'acides sont équivalentes entre elles. En généralisant ces faits on a appelé à tort les nombres proportionnels des corps composés, *des équivalents* : il y a là une généralisation trop rapide.

Non seulement on ne peut comparer un oxyde à un acide, et dire que 47 d'oxyde de potassium et 40 d'acide sulfurique sont équivalents, mais encore les nombres proportionnels des oxydes salifiables ne seront pas toujours équivalents entre eux, ne représenteront pas la même capacité de saturation. Le même fait se présentera pour les acides.

L'équivalent du fer étant 28, le protoxyde de fer ou oxyde ferreux est formé de 28 de fer et de 8 d'oxygène; 36 de cet oxyde saturent la même quantité d'acide sulfurique (40) que 47 d'oxyde de potassium; le nombre proportionnel 36 de l'oxyde ferreux est donc bien l'équivalent de 47 d'oxyde de potassium,

Il existe un autre oxyde de fer, l'oxyde ferrique, qui renferme 2 équivalents de fer (2×28) plus 3 équivalents d'oxygène (3×8); son nombre proportionnel est donc de 80. Or, cette quantité sature trois fois autant d'acide sulfurique (3×40) que

l'équivalent de l'oxyde de potassium : donc les nombres proportionnels de l'oxyde ferrique et de l'oxyde de potassium ne sont pas équivalents. Si l'on voulait choisir pour nombre proportionnel de l'oxyde ferrique, la quantité qui sature seulement 40 d'acide sulfurique, elle serait de 26,6 renfermant 8 d'oxygène et 18,6 de fer; mais alors l'équivalent du fer serait de 18,6 dans ce composé, tandis qu'il serait de 28 dans le protoxyde.

L'alumine est comparable au sesquioxyde de fer, elle renferme 2 équivalents d'aluminium et 3 équivalents d'oxygène; par conséquent son nombre proportionnel est de $13,75 + 3 \times 8 = 42,75$, et cette quantité d'alumine sature trois fois plus d'acide sulfurique que l'oxyde de potassium. C'est donc entre l'alumine et le sesquioxyde de fer qu'il y a équivalence, de même qu'il y a équivalence entre l'oxyde de potassium, l'oxyde de sodium, l'oxyde d'argent.

Même objection pour les acides : on a adopté pour équivalent de l'acide phosphorique le chiffre 71, et on l'a considéré comme formé d'un équivalent de phosphore (31) pour 5 équivalents (5×8) d'oxygène. Or, 71 d'acide phosphorique saturent 3 équivalents d'oxyde de potassium; ce nombre proportionnel n'est donc pas équivalent de celui de l'acide azotique, représentant une quantité d'acide qui sature un seul équivalent d'oxyde de potassium.

Gay-Lussac, fidèle à la doctrine de l'équivalence,

ayant adopté pour l'aluminium le nombre 9,1 et l'écrivant Al^{25} , donnait à l'alumine le nombre proportionnel 17,1 qui est l'équivalent de l'oxyde de potassium, et l'écrivait $Al^{25}O$. Pour l'acide phosphorique, il choisissait comme nombre proportionnel la quantité qui sature 47 d'oxyde de potassium, équivalente de l'acide azotique, et comme les autres chimistes écrivaient l'acide phosphorique PhO^5 , le phosphate d'argent $PhO^5,5AgO$, Gay-Lussac, n'abandonnant pas la notion de l'équivalence, écrivait le phosphate d'argent $\frac{PhO^5}{3} AgO$. Il était logique, mais il masquait les similitudes de fonctions chimiques; rien, avec une telle formule, ne pouvait faire indiquer que l'acide phosphorique peut former trois séries de phosphates.

Cette notion fautive de l'équivalence des acides a été un obstacle aux progrès de la chimie; elle a retardé la découverte des acides polybasiques.

DE L'ÉQUIVALENCE EN VOLUME.

L'eau est composée en poids d'un équivalent d'hydrogène pesant 1 et d'un équivalent d'oxygène pesant 8; elle est formée par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. En prenant pour unité de volume l'espace occupé

par un équivalent (8) d'oxygène, cet équivalent occupe 1 volume, tandis que l'équivalent 1 de l'hydrogène occupe 2 volumes. C'est ce qu'on représente dans la notation des équivalents en écrivant :

	ÉQUIVALENTS	
	en volumes.	en poids.
Oxygène.	1	8
Hydrogène.	2	1
Chlore.	2	35,5
Soufre.	1	16

La combinaison de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène a lieu avec condensation pour fournir 2 volumes de vapeur d'eau, constitués par 1 équivalent (1) d'hydrogène, plus 1 équivalent (8) d'oxygène; l'équivalent en volumes de l'eau est représenté par 2 volumes et son équivalent en poids par 9.

L'acide chlorhydrique est formé par l'union d'un équivalent (1) d'hydrogène et d'un équivalent (35,5) de chlore; chacun de ces équivalents représente 2 volumes, et la combinaison a lieu sans condensation; l'équivalent 36,5 de l'acide chlorhydrique représente 4 volumes, tandis que l'eau n'en représente que 2. L'équivalent 36,5 de l'acide chlorhydrique occupe donc un volume double de celui d'un équivalent d'eau en vapeur.

On a fixé, avons-nous dit, les équivalents des corps composés en faisant la somme des équivalents des

corps simples qui entrent dans leur composition :

Équiv.		Équiv.		Équiv.
1	hydrogène	+	1 oxygène	= 1 eau ;
1	carbone	+	1 oxygène	= 1 oxyde de carbone ;
1	carbone	+	2 oxygène	= 1 acide carbonique ;
1	azote	+	3 hydrogène	= 1 ammoniaque ;
1	chlore	+	1 hydrogène	= 1 acide chlorhydrique.

Parmi les équivalents ainsi obtenus, les uns occupent 2 volumes, les autres 4 volumes :

Représentés par 2 volumes :	Représentés par 4 volumes :
L'eau ;	L'acide chlorhydrique ;
L'acide sulfhydrique ;	L'acide bromhydrique ;
L'oxyde de carbone ;	L'acide iodhydrique ;
L'acide carbonique ;	L'ammoniaque ;
L'acide sulfureux ;	L'hydrogène phosphoré ;
L'acide sulfurique anhydre, etc.	Le bioxyde d'azote, etc.

De là l'expression employée dans cette notation : telle formule représente 2 volumes de vapeur, telle autre en représente 4.

Rappelons que dans la notation en équivalents l'unité de volume est l'espace occupé par un poids d'oxygène égal à 8 ou par un poids d'hydrogène égal à 0,5.

La détermination de l'équivalent et de la densité gazeuse d'un grand nombre de corps volatils organiques a montré que, dans la majorité des cas, l'équivalent de ces corps est représenté par 4 volumes. Pour fixer les équivalents des corps volatils organiques, on a généralisé ce fait et on les a rapportés à 4 volumes de vapeur ; par conséquent,

on peut établir l'équivalent des corps organiques volatils au moyen de leur densité gazeuse. Le chiffre 32 représentant le poids de 4 volumes (4 équivalents d'oxygène), l'équivalent du corps volatil rapporté à 4 volumes est à 32, comme sa densité est à celle de l'oxygène; soit d la densité gazeuse du corps, E l'équivalent cherché, 1,1056 la densité de l'oxygène,

$$\text{on a } \frac{d}{1,1056} = \frac{E}{32}, \text{ d'où } E = \frac{d \cdot 32}{1,1056}.$$

C'est Gerhardt qui, ayant corrigé dès 1842 un grand nombre de formules des corps organiques, a montré qu'elles correspondent à un même volume de vapeur, à 4 volumes (1 volume d'oxygène pesant 8). Il a proposé de rapporter également les équivalents des corps de la chimie minérale à ce même volume. Il a donc doublé les nombres proportionnels de l'eau, de l'acide sulfhydrique, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux, etc., c'est-à-dire de tous ceux qui comprennent 2 volumes de vapeur. L'eau avait pour équivalent 9, formé d'un équivalent 1 d'hydrogène (2 volumes) et d'un équivalent 8 d'oxygène (1 volume) condensés en 2 volumes. Gerhardt lui donna 18 pour équivalent, et la considéra comme formée de 2 équivalents (2 d'hydrogène) occupant 4 volumes et de 2 équivalents (2×8) d'oxygène occupant 2 volumes, le tout condensé en 4 volumes de vapeur d'eau.

Parmi les chimistes qui ont gardé la notation en équivalents, les uns ont adopté la modification de Gerhardt : si l'on représente les équivalents 4 de l'hydrogène, 8 de l'oxygène et 6 du carbone par les symboles H, O et C, ils écrivent l'eau H^2O^2 , l'oxyde de carbone C^2O^2 , l'acide carbonique C^2O^4 ; les autres continuèrent à donner aux corps des formules qui correspondent tantôt à 2 volumes de vapeur HO, CO, CO^2 , tantôt à 4 volumes HCl, HBr, AzH^2 , etc.

NOTATION EN ÉQUIVALENTS.

L'emploi des symboles, des formules et des équations chimiques est dû à Berzelius, qui les proposa en 1818.

Pour représenter les corps simples, on leur donne un symbole formé des initiales de leur nom latin ou français : H hydrogène, O oxygène, K potassium (kalium), Az azote, etc. A ce symbole est attribuée la valeur de l'équivalent.

Pour les corps composés, on écrit à la suite les symboles des corps simples, en plaçant généralement le premier l'élément le plus électropositif; quand un des éléments entre dans le corps par plusieurs équivalents, on l'affecte d'un exposant, HO, HO^2, SO^2, CO, CO^2 , etc. Quand on veut rapporter tous les nombres proportionnels à 4 volumes de vapeur, on double les exposants de ceux qui correspondent

seulement à 2 volumes, H^2O^2 , C^2O^2 , C^2O^4 , S^2O^6 , etc.

Quant aux sels, composés ternaires, ils peuvent être écrits de plusieurs façons. Berzelius envisageait les sels comme formés par la juxtaposition de l'acide anhydre et de l'oxyde anhydre, et les représentait en écrivant séparément l'acide et l'oxyde anhydres ; ainsi avec les nombres proportionnels dits équivalents, le sulfate de potasse est SO^5, KO , l'azotate de cuivre AzO^5, CuO .

Cette formule était établie d'après une fausse interprétation du phénomène de la décomposition des sels par la pile. Le sulfate de potasse se dédouble, il est vrai, en acide sulfurique au pôle positif, et en potasse au pôle négatif ; mais ce dédoublement final est le résultat d'une action secondaire du potassium sur l'eau : en effet, le sulfate de cuivre soumis à l'électrolyse donne de l'acide sulfurique et de l'oxygène au pôle positif, et du cuivre au pôle négatif. Si le sulfate de potasse fournit de la potasse, et non le métal potassium, c'est que le potassium mis en liberté en présence de l'eau, la décompose pour donner de la potasse et de l'hydrogène.

Un grand nombre de chimistes ont adopté l'opinion émise en 1814 par Davy. Pour lui les sels résultent du remplacement de l'hydrogène de l'acide hydraté par les métaux ; au lieu d'écrire l'acide sulfurique SO^5, HO , et le sulfate de potasse SO^5, KO , Davy groupe les mêmes éléments différemment :

l'acide sulfurique hydraté est SO^4H , et le sulfate de potasse SO^4K .

Il peut y avoir une autre formule pour les sulfates. L'équivalent SO^3 de l'acide sulfurique anhydre ne correspond qu'à 2 volumes de vapeur; pour le rapporter à 4 volumes, on doit l'écrire S^2O^6 ; l'acide sulfurique et les sulfates deviennent alors dans la théorie de Davy :

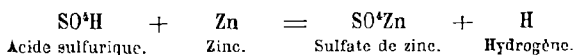
Acide sulfurique	$S^2O^6H^2$
Sulfate de potasse.	$S^2O^6K^2$

et dans la théorie de Berzelius :

Acide sulfurique.	S^2O^6, H^2O^2
Sulfate de potasse	S^2O^6, K^2O^2

Ce sont les formules rapportées à 4 volumes de vapeur qu'adopte généralement M. Berthelot; il écrit l'acide sulfurique $S^2O^6H^2$, tandis que M. Fremy, M. Deville et son école l'écrivent SO^3, HO . On voit à quel manque d'uniformité dans la notation conduit le système des équivalents que ses partisans regardent comme inattaquable.

Les formules et les symboles créés par Berzelius ont rendu les plus grands services à la science, en permettant de représenter les réactions par des équations indiquant en poids les quantités de corps qui y prennent part :



En consultant les tables des équivalents⁽¹⁾, on voit que 49 d'acide sulfurique et 31,5 de zinc donnent 79,5 de sulfate de zinc et 1 d'hydrogène.

RÉSUMÉ.

Résumons maintenant les principes sur lesquels est fondée la détermination des nombres proportionnels, dits *équivalents*.

D'abord on admet que le nombre proportionnel d'un élément est la quantité de cet élément qui se combine à 8 d'oxygène pour former un protoxyde.

Puis, par une seconde convention, on décide que le protoxyde sera le premier degré d'oxydation pour les oxydes non salifiables, tandis que pour les oxydes salifiables, on choisira comme protoxyde la combinaison qui, en s'unissant à l'acide sulfurique, donne un sulfate dans lequel l'oxygène de l'oxyde et celui de l'acide sont dans le rapport de 1 à 5 : SO^5, KO , sulfate de potasse, SO^5, CuO , sulfate de cuivre, etc. Enfin, quand ces conventions strictement appliquées amènent à des formules contradictoires avec l'analogie chimique et l'isomorphisme, on les abandonne immédiatement : tel est le cas de l'aluminium et de l'iode.

Enfin, on fait intervenir l'hypothèse de l'équiva-

(1) On trouvera les tables des équivalents et des poids atomiques, pages 180 et 181.

lence, hypothèse tout à fait gratuite, contredite par les faits.

Néanmoins, ces conventions ayant permis de déterminer les rapports pondéraux qui président aux combinaisons, la théorie des équivalents, par cela seul, a rendu de grands services à la science; mais il est erroné d'admettre qu'elle est établie sur des bases immuables en dehors de toute hypothèse, comme l'ont dit ses partisans. Elle a ses contradictions, qui ont frappé depuis longtemps les chimistes. Dès 1835, Thenard, après avoir parlé de la détermination de l'équivalent de l'iode, fixé d'après les analogies de l'acide iodique et de l'acide chlorique, ajoutait :

« Si ce cas était loin d'être le seul, si beaucoup de corps simples nous offraient des circonstances analogues, ne demeurerait-il pas prouvé que les équivalents formés d'une manière trop conforme à la convention posée plus haut, détruiraient ou masqueraient toutes les analogies de composition qu'il importe tant de faire ressortir? Que si l'on veut au contraire modifier les équivalents ou les corriger, pour se conformer aux analogies que la comparaison des corps nous fait connaître, on retombera dans l'inconvénient que nous cherchions à éviter : on sera forcé de mêler aux faits des suppositions plus ou moins vagues. »

« Le système des équivalents, a dit M. Marignac,

est purement conventionnel, fort arbitraire, et ne peut avoir aucune prétention à une valeur scientifique ; » et plus récemment M. Schutzenberger disait du système des équivalents : « C'est un système bâtard. Les règles qui ont présidé au choix des équivalents sont arbitraires et multiples ; elles ne pouvaient pas conduire à un ensemble bien ordonné ; il est donc regrettable de voir certains savants influents se refuser à les rejeter. »

Toute théorie qui, en établissant les nombres proportionnels des corps, semble, par sa notation, indiquer plus de relations physiques et chimiques, devra donc lui être préférée ; voyons si la théorie atomique répond à ce *desideratum* ; après l'avoir exposée, nous pourrons faire avec avantage la comparaison des deux notations

CHAPITRE III

THÉORIE ATOMIQUE

Détermination des poids moléculaires; poids moléculaires des corps volatils; hypothèse d'Avogadro. — Discussion de l'hypothèse d'Avogadro.

THÉORIE ATOMIQUE.

Dans la théorie atomique, les nombres proportionnels des corps composés sont appelés *poids moléculaires*, et les nombres proportionnels des corps simples sont désignés sous le nom de *poids atomiques*. Sans entrer dans l'historique de la question, exposons la théorie atomique telle que l'admettent actuellement ses partisans.

A la base de la théorie atomique se trouvent deux hypothèses que beaucoup de chimistes se sont refusés à admettre; mais après avoir déduit les poids moléculaires et les poids atomiques de ces hypothèses, il nous sera facile de démontrer que les chiffres ainsi obtenus concordent avec l'ensemble des propriétés chimiques, respectent les analogies, et qu'on peut y arriver en dehors des hypothèses elles-mêmes.

La première de ces hypothèses est une vue phi-

losophique qui nous vient des Grecs; elle a été reprise par Dalton et appliquée à l'interprétation des phénomènes chimiques.

La matière n'est pas continue, elle n'est pas divisible à l'infini, elle est formée de particules extrêmement petites, indivisibles par les agents physiques, séparées les unes des autres par des lacunes. Ces particules furent appelées par les Grecs *atomes*; ce nom lui fut conservé par Dalton, mais depuis, les chimistes ont attribué un autre sens au mot *atome*, et à ces particules, dernière division de la matière, ils ont donné le nom de *molécules*.

Si nous admettons cette première hypothèse, nous en concluons que la molécule peut être elle-même composée, formée de plusieurs espèces de matières. L'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène : la dernière particule indivisible aux agents physiques, la molécule de l'eau, renferme donc deux sortes de matière, de l'hydrogène et de l'oxygène; et ces particules d'hydrogène et d'oxygène sont plus petites que la molécule de l'eau : à ces dernières particules on réserve aujourd'hui le nom d'*atomes*.

La *molécule* représente donc la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre, quantité indivisible par les agents physiques, tandis que l'*atome* représente la plus petite quantité d'un élément qui puisse entrer dans la molécule.

Autrefois on appelait les molécules *atomes com-*

posés, atomes sécables, atomes physiques, réservant le nom d'*atomes simples* aux particules des corps simples. Mais de l'identité du nom, on était arrivé souvent à confondre les deux sortes d'atomes dans le raisonnement; les obscurités et les contradictions que présentait la théorie atomique il y a 50 ans provenaient en partie de cette confusion, et avaient contribué à la faire abandonner vers 1840.

D'après la définition précédente de la molécule et de l'atome, l'atome étant la plus petite quantité de matière que renferme la molécule, la détermination des poids relatifs des molécules ou poids moléculaires doit précéder la détermination des poids des atomes.

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

POIDS MOLÉCULAIRES DES CORPS VOLATILS. — HYPOTHÈSE D'AVOGADRO.

Il ne nous est pas possible de déterminer les poids absolus des molécules, puisque nous ignorons combien il y a de molécules dans un poids donné de matière; mais ce qu'il nous importe de connaître, ce sont les rapports de poids des molécules des différents corps. Si nous supposons, par exemple, le poids de la molécule de l'hydrogène égal à 2, quel chiffre représentera le poids relatif de la molécule de l'oxygène, celui de la molécule de l'eau?

Une hypothèse nous permettra de déterminer les poids relatifs des molécules, appelés poids moléculaires, hypothèse fondée sur les propriétés des gaz. Elle fut émise en 1811 par un chimiste italien, Avogadro, exposée de nouveau par Ampère, et connue à tort sous le nom d'hypothèse d'Ampère.

Les gaz et les vapeurs, quelle que soit leur nature, se dilatent ou se contractent d'une même quantité dans les mêmes conditions de température et de pression. Avogadro, pour expliquer cette identité dans les effets produits par les forces physiques, a supposé que les gaz et les vapeurs sont constitués par des particules placées à égales distances, s'écartant ou se rapprochant d'une même quantité sous les mêmes variations de température et de pression, et que, par suite, il y a un nombre égal de ces particules dans un même volume. A ces particules il a donné le nom de *molécules*.

Les gaz et les vapeurs renfermant, sous le même volume, le même nombre de molécules, il s'ensuit que :

Les poids relatifs des gaz et des vapeurs, c'est-à-dire leurs densités, représentent les poids relatifs des molécules.

Les poids moléculaires sont alors proportionnels aux densités gazeuses.

La densité de l'hydrogène étant 0,0693 et celle

de l'oxygène étant 1,4056, les rapports de ces densités représentent les rapports des poids moléculaires; la molécule de l'oxygène pèse environ 16 fois celle de l'hydrogène :

$$\frac{0,0695}{1,4056} = \frac{1}{15,95}$$

La densité de la vapeur d'eau étant égale à 0,622, la molécule d'eau pèse 9 fois plus que celle de l'hydrogène :

$$\frac{0,0695}{0,622} = \frac{1}{9}$$

Le corps auquel on est convenu de rapporter les poids moléculaires est l'hydrogène, comme le plus léger de tous les gaz: c'est à un même volume d'hydrogène que l'on compare les autres gaz et vapeurs sous le même volume pour fixer leurs poids moléculaires.

Si nous prenons pour unité de comparaison 1 volume d'hydrogène et si nous formons le poids de la molécule de l'hydrogène égal à 1, nous dirons qu'un volume d'oxygène pesant 16, un volume de vapeur d'eau pesant 9, la molécule de l'oxygène serait égale à 16, et celle de l'eau égale à 9.

Comme il s'agit d'une unité de convention, on est libre de représenter cette unité de convention par des chiffres quelconques, 2, 4, 6, ou 8, les

rapports restant toujours les mêmes. Pour éviter les nombres fractionnaires dans les calculs, on a adopté le chiffre 2 pour le poids moléculaire de l'hydrogène, et l'on a comparé le poids des autres corps sous 2 volumes à 2 volumes d'hydrogène pesant 2. Toutes les formules des corps, dans la théorie atomique, représentent donc 2 volumes de vapeur⁽⁴⁾, c'est-à-dire qu'ils représentent les poids de 2 volumes de vapeur de ce corps rapportés au poids de 2 volumes d'hydrogène pesant 2.

Donc les molécules des corps possédant des poids qui sont dans les mêmes rapports que les densités, et l'unité de convention étant 2 en poids et en

(4) Nous avons vu que, dans la notation en équivalents, on rapporte les équivalents des corps volatils organiques à 4 volumes de vapeur; mais l'unité de volume à laquelle on la rapporte n'est pas la même que dans la théorie atomique. Dans la notation en équivalents, l'unité de volume, avons-nous dit, est le volume occupé par un équivalent d'oxygène pesant 8; alors l'équivalent d'hydrogène pesant 1 occupe 2 volumes, puisque l'eau est composée en poids de 8 d'oxygène et de 1 d'hydrogène, et en volumes, d'un 1/2 volume d'oxygène et de 1 volume d'hydrogène. Par conséquent, si nous prenons, dans la théorie atomique, pour unité de volume, le volume occupé par un poids d'hydrogène égal à 1, ce volume est double de celui qu'occupe un poids d'oxygène égal à 8, double de l'unité de volume de la notation en équivalents. 2 volumes de vapeur, dans la notation atomique, représentent donc le même volume que 4 volumes de vapeur dans la notation en équivalents: ce sont les unités de comparaison qui diffèrent. Quand on trouve, dans un livre ou dans un mémoire, que la formule d'un corps composé correspond à 2 ou à 4 volumes de vapeur, il faut savoir à quel unité on la rapporte.

volumes, il n'y a qu'à déterminer les rapports de ces densités et les multiplier par 2.

La vapeur d'eau pesant, par exemple, 9 fois plus que l'hydrogène, si 2 volumes d'hydrogène pèsent 2, les 2 volumes d'eau pèseront 18, et le poids moléculaire de l'eau sera égal à 18⁽¹⁾.

Pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il suffit de connaître sa densité gazeuse par rapport à l'hydrogène et de multiplier cette densité par 2; en d'autres termes, les poids moléculaires sont représentés par les mêmes chiffres que le double des densités gazeuses prises par rapport à l'hydrogène.

Les densités étant prises par rapport à l'air, on les transforme facilement en densités par rapport à l'hydrogène, en divisant cette densité par la densité de l'hydrogène.

(1) Nous pouvons représenter ces rapports d'une façon concrète. 1 gramme d'hydrogène occupe un volume de 11 lit. 50, et 2 grammes occupent un volume de 22 lit. 50. Prenons pour unité de volume ce volume de 11 lit. 50, et admettons qu'une molécule d'hydrogène pèse 2 grammes; il s'ensuit que cette molécule occupe deux volumes de vapeur. La vapeur d'eau étant neuf fois plus dense, la molécule de l'eau, rapportée au même volume, occupera 22 lit. 50 et pèsera 18 grammes.

Pour avoir le poids du litre d'un gaz ou d'une vapeur, qu'on obtient d'ordinaire en multipliant le poids du litre d'air, 1,295, par la densité gazeuse, on peut aussi diviser par 22 lit. 50 le poids moléculaire du corps. Soit à trouver le poids du litre de l'acide chlorhydrique, dont le poids moléculaire est 36,5 et la densité 1,27; on a .

$$1,295 \times 1,27 = \frac{56,5}{22,5} = 1,65.$$

DV étant la densité gazeuse du corps, 0,0693 la densité de l'hydrogène par rapport à l'air, et 1 la densité de l'hydrogène prise pour unité, on a

$$\frac{DV}{0,0693} = \frac{x}{1}, \text{ d'où } x = \frac{DV}{0,0693},$$

et comme le poids moléculaire PM est le double de cette densité gazeuse, on a

$$PM = \frac{DV}{0,0693} \times 2.$$

En effectuant la division on arrive à la formule plus simple

$$PM = 28,88. DV.$$

Pour déterminer le *poids moléculaire d'un corps volatil*, il suffit donc de multiplier la densité de sa vapeur (prise par rapport à l'air) par 28,88.

Soit la densité de la vapeur d'eau, qui est de 0,622; son poids moléculaire est $0,622 \times 28,88 = 18$, et l'analyse montre que cette molécule pesant 18 renferme 2 d'hydrogène et 16 d'oxygène.

On arrive également à la formule $PM = 28,88. DV$ en se rappelant que l'hydrogène a une densité 14,44 moindre que celle de l'air; donc les densités gazeuses prises par rapport à l'air doivent être multipliées par 14,44 pour être rapportées à l'hydrogène

pris pour unité, et, comme la double densité représente le poids moléculaire, on arrive de même à la formule

$$PM = DV \times 14,44 \times 2 = 28,88.DV.$$

Cette méthode nous permet de déterminer les poids moléculaires des corps composés et des corps simples ; mais elle s'applique seulement aux corps volatils.

De la formule

$$PM = 28,88.DV,$$

nous tirons la formule

$$DV = \frac{1/2 PM}{14,44}.$$

C'est-à-dire qu'on obtient la densité de vapeur d'un corps en divisant la moitié de son poids moléculaire par 14,44 ; ou, ce qui revient au même, en multipliant la moitié de son poids moléculaire par 0,0693, densité de l'hydrogène, d'où :

$$DV = 1/2 PM \times 0,0693.$$

Cette formule est d'Ampère. Elle nous permet, la formule atomique une fois établie, de connaître la densité gazeuse d'un corps, sans en charger la mémoire. Soit à déterminer la densité du gaz ammoniac dont la formule est AzH^3 . Le gaz ammoniac

formé par la combinaison de 14 d'azote et de 3 d'hydrogène, a pour poids moléculaire 17, d'où :

$$DV = \frac{17}{2} \times 0,0695 = 0,589;$$

le chiffre calculé se confond avec celui de l'expérience.

DISCUSSION DE L'HYPOTHÈSE D'AVOGADRO.

L'hypothèse d'Avogadro étant à la base de la théorie atomique, les conclusions précédentes seraient erronées s'il était prouvé que cette hypothèse est contredite par les faits, et que volumes égaux de gaz et de vapeurs, dans les mêmes conditions de pression et de température, ne renferment pas le même nombre de molécules.

En se basant sur les densités de vapeurs de certains corps, densités qui ne cadrent pas avec les poids moléculaires tels qu'ils ressortent forcément de l'analyse, M. Deville a cru démontrer l'inanité de l'hypothèse d'Avogadro. Nous allons voir que ces faits soi-disant contradictoires reçoivent de leur examen attentif une interprétation rigoureuse, et qu'ils n'infirment pas l'hypothèse en question.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est un des composés dont la densité de vapeur est en désaccord avec le poids moléculaire. Ce sel renferme :

Chlore.	35,5	(1 atome),
Azote	14	(1 atome),
Hydrogène.	4	(4 atomes).

dont la somme est 53,5 : il est évident que le chlorhydrate d'ammoniaque ne peut avoir un poids moléculaire inférieur à 53,5, puisque par définition il ne saurait renfermer moins d'un atome de chlore ou d'azote; il doit donc être représenté par la formule AzH^+Cl .

De fait la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque déterminée par expérience a été trouvée égale à 1,401, sensiblement la moitié de la densité théorique 1,85, qui s'accorderait avec le poids moléculaire 53,5. Si l'on déduit de la densité observée 1,401, le poids moléculaire du chlorhydrate d'ammoniaque, on trouve $1,401 (28,88) = 31,8$ qui correspondrait à la formule impossible $\frac{1}{2} \text{AzH}^+\text{Cl}$. Donc, a-t-on dit, puisque la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque ne s'accorde pas avec la densité théorique, que la molécule AzH^+Cl occupe 4 volumes, tandis que la molécule de l'eau en occupe deux, il faut conclure que *les gaz et les vapeurs ne renferment pas le même nombre de molécules, sous le même volume, et que l'hypothèse d'Avogadro est contredite par les faits*. Cette anomalie, ajoute-t-on, le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas seul à la présenter; d'autres corps possèdent une densité de vapeur moitié de la densité théorique : tels sont

l'acide sulfurique, le perchlorure et le perbromure de phosphore, le chlorure et l'iodure mercurique, l'hydrate de chloral, etc.

C'était conclure trop légèrement. Ne devait-on pas d'abord rechercher s'il n'y a pas quelque cause d'erreur dans la détermination de la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque et des corps analogues?

Quand le chlorhydrate d'ammoniaque est en vapeur, cette vapeur est-elle réellement formée de chlorhydrate d'ammoniaque ? ou bien peut-on supposer que la molécule n'est pas restée intacte, qu'elle s'est scindée en acide chlorhydrique et en gaz ammoniac ; alors la densité de vapeur observée ne serait pas celle de la molécule du chlorhydrate d'ammoniaque, mais la densité d'un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac, représentant chacune une molécule et par suite occupant 4 volumes. Ce serait là simplement un phénomène de dissociation analogue à ceux que Deville a si bien observés, et dont il ne resterait pas trace après l'expérience, le gaz chlorhydrique et le gaz ammoniac se combinant de nouveau pendant l'abaissement de la température pour régénérer le sel primitif.

Telle est l'explication donnée tout d'abord par MM. Cannizzaro, Kopp, Wurtz, Kekulé, Hofmann, de la raison d'être des densités de vapeur en contradiction apparente avec l'hypothèse d'Avogadro.

Cette interprétation fut repoussée par M. Deville, qui aurait dû y voir pourtant une des plus belles applications de sa découverte de la dissociation; mais la preuve expérimentale ne tarda pas à être donnée par M. Pebal. En faisant diffuser la vapeur du sel ammoniac au travers d'un tampon d'amiante, M. Pebal a constaté que la vapeur au delà du tampon ne tarde pas à prendre une réaction alcaline, tandis qu'en deçà, elle devient acide. Le gaz ammoniac plus léger traverse le tampon poreux plus aisément que l'acide chlorhydrique, dont la densité est plus grande. Cette expérience prouve qu'à sa température de volatilisation, le chlorhydrate d'ammoniaque est dissocié, du moins en partie.

M. Deville ne fut pas convaincu par l'expérience de Pebal et soutint que la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque, dans ces conditions, n'avait lieu qu'à cause du pouvoir diffusif de ses constituants, et qu'en vase clos, les éléments restant en présence, la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque n'avait pas lieu. De plus, M. Deville ayant fait arriver du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique dans une enceinte chauffée à 350 degrés, observa un dégagement de chaleur, preuve, dit-il, que le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas dissocié à 350 degrés, comme on le prétend, puisqu'il y a production de chaleur, indice d'une réaction chimique, d'une combinaison. Mais, d'un autre côté,

M. Thann a constaté qu'en mélangeant à 350 degrés volumes égaux de gaz chlorhydrique et d'ammoniac, il n'y a pas de changement de volume. Or, s'il y avait combinaison, il y aurait une augmentation du volume gazeux, due au dégagement de chaleur.

On doit donc interpréter l'expérience de M. Deville en admettant que la combinaison constatée par lui ne correspond qu'à une faible proportion des gaz en présence et que la majeure partie de la masse est un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac. Dans toute réaction de décomposition où les produits restent en présence, il s'établit en effet une sorte d'équilibre qui limite la décomposition. C'est là le caractère de la dissociation. Ainsi le carbonate de chaux ne se décompose pas complètement par l'action de la chaleur, quand l'acide carbonique reste en présence de la chaux. Il en est de même du chlorhydrate d'ammoniac. Telle est l'interprétation donnée par M. Lieben de l'expérience de Deville.

« Toutes les hypothèses, les conjectures de M. Lieben me semblent très rationnelles, et je désire sincèrement qu'elles deviennent des vérités démontrées », répondit M. Deville. M. Wanklyn a apporté la démonstration demandée par l'illustre chimiste ; la densité observée par M. Deville pour le chlorhydrate d'ammoniac est égale à 1,01, tandis que la

densité théorique pour une condensation des éléments en 4 volumes est 0,925, et pour une condensation en 2 volumes de 1,85. En calculant d'après la densité observée la composition du mélange gazeux, on voit que le chlorhydrate d'ammoniaque à 350 degrés est formé de 15 pour 100 de sel volatilisé sans décomposition, et de 85 pour 100 complètement dissocié en gaz chlorhydrique et en gaz ammoniac. Ces chiffres représentent l'état d'équilibre du chlorhydrate d'ammoniaque à 350 degrés, et l'on comprend que dans la rencontre à cette température de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, il y ait un dégagement appréciable de chaleur, correspondant à la combinaison de 15 pour 100 du mélange.

Une dernière preuve de la dissociation du sel ammoniac a été apportée par M. Marignac, qui a mesuré la chaleur de volatilisation du sel ammoniac et l'a trouvée infiniment plus considérable que celle de tous les autres corps volatils. Il y a donc lieu d'admettre qu'une grande partie de cette chaleur est employée à décomposer le sel ammoniac ; et de fait, M. Horstmann a montré que cette chaleur de volatilisation est sensiblement égale à la chaleur dégagée par la combinaison de HCl et d'AzH³ ; dans la volatilisation du sel ammoniac, la chaleur fournie n'est donc pas employée seulement à le réduire en vapeur, mais à lui restituer en même temps la quantité de

chaleur nécessaire pour maintenir ses éléments séparés.

Les expériences de Pebal, de Marignac, de Thann, d'Ilorstmann, les arguments de Lieben, le calcul de la densité de vapeur observée, tout ceci ne laisse plus aucun doute sur la cause de la densité de vapeur du sel ammoniac ; cette densité est bien le résultat d'une dissociation, et après cette longue discussion, M. Deville lui-même renonce à citer l'exemple du chlorhydrate d'ammoniaque comme contradictoire avec l'hypothèse d'Avogadro.

M. Wurtz, auquel on doit tant d'expériences tendant à la confirmation de cette hypothèse, l'a appuyée de preuves nouvelles. Le chlorhydrate d'aniline comme le chlorhydrate d'ammoniaque présente, à l'état de vapeur (à 225 degrés), une densité égale à la moitié de la densité théorique : c'est qu'alors il est entièrement dissocié. En effet, M. Wurtz a montré qu'à cette température on peut faire rencontrer la vapeur d'aniline et le gaz chlorhydrique sans qu'il y ait le moindre dégagement de chaleur.

Une preuve encore plus frappante de ces phénomènes de dissociation nous est donnée par le bromhydrate d'amylène ; ce corps offre une densité de vapeur normale à une température de 40 à 50 degrés au-dessus de son point d'ébullition ; cette densité est constante entre 150 et 180 degrés, puis elle diminue progressivement à mesure que s'élève la

température et, à 560 degrés, elle est de moitié seulement ; à ce moment, le bromhydrate d'amylène est entièrement dissocié en acide bromhydrique et en amylène ; par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide bromhydrique et de l'amylène se combinent, mais non entièrement, et l'on retrouve de l'amylène et de l'acide bromhydrique libres qui témoignent de la dissociation.

Pour toutes les densités de vapeur anormales, la preuve a été également faite.

La vapeur du perbromure de phosphore est un mélange de brome et de tribromure de phosphore, elle présente la couleur rouge du brome ; du reste le perbromure de phosphore à la distillation se décompose en brome et en tribromure. La vapeur du perchlorure est également un mélange de chlore et de protochlorure, et offre la couleur jaune du chlore. Cette dernière expérience est due à M. Deville, qui d'abord avait admis la dissociation ; plus tard, il revint sur cette manière de voir.

On ne peut pas, à son avis, conclure du perbromure de phosphore au perchlorure, malgré les analogies, et rien ne prouve que la vapeur du perchlorure de phosphore non décomposée n'aurait pas une couleur jaune ; enfin, d'après les expériences de M. Cahours, ce corps ne présente, à aucune température, une densité de vapeur normale, comme on l'a observé pour le bromhydrate d'amylène.

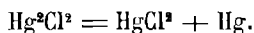
Renonçant à combattre l'hypothèse d'Avogadro par la densité du chlorhydrate d'ammoniaque, M. Deville se rattacha à celle du perchlorure de phosphore. M. Wurtz lui a enlevé cet argument, par suite d'expériences diverses. La plus importante est basée sur un des phénomènes de la dissociation.

M. Wurtz a pensé que la dissociation d'un corps doit s'arrêter à une certaine limite quand les produits formés restent en présence du corps primitif et que, par conséquent, elle doit être nulle quand l'atmosphère où l'on opère est saturée de l'un des produits de la décomposition du corps dissociable. Il a donc eu l'idée de prendre la densité de vapeur du perchlorure dans une atmosphère de protochlorure. Dans ces conditions, à des températures variant entre 165 et 173 degrés, il a observé pour le perchlorure de phosphore une densité normale de 7,226 correspondant à une condensation en deux volumes.

Déjà MM. Wanklyn et Robinson, par la diffusion des vapeurs du perchlorure de phosphore, avaient prouvé le fait de la dissociation; le même procédé leur avait permis de démontrer que la vapeur de l'acide sulfurique SO_2H_2 , dont la densité gazeuse est moitié moindre que la densité théorique, est un mélange de vapeur d'eau et d'acide sulfurique anhydre.

Le chlorure mercurieux ou calomel offre égale-

ment une densité de vapeur anormale qui conduit à la formule HgCl , tandis que, d'après des considérations d'ordre chimique, il devrait être représenté par la formule Hg^2Cl^2 ; mais le calomel a une stabilité faible; sous l'influence de la lumière, il se transforme en mercure et en chlorure mercurique :



M. Odling a donc supposé que sous l'action de la chaleur il subit une décomposition analogue, et que sa vapeur est un mélange de chlorure mercurique et de mercure. M. Erlenmeyer l'a prouvé; en refroidissant brusquement la vapeur du calomel, il a obtenu du mercure libre. M. Odling, de son côté, a reconnu qu'une lame d'or se recouvre de mercure dans la vapeur du calomel. M. Debray a refait l'expérience de M. Odling, et est arrivé à un résultat contraire. Suivant lui, une lame d'or ne blanchit pas dans la vapeur du calomel à 450 degrés; mais il y avait une cause d'erreur dans son expérience. M. Lebel a montré qu'à la température à laquelle M. Debray a opéré, une lame d'or déjà amalgamée perd tout son mercure.

On avait aussi invoqué contre l'hypothèse d'Avogadro l'exemple du sulfure d'ammonium.

MM. Deville et Troost avaient en effet trouvé que la densité du sulfure d'ammonium $(\text{Az H}^3)^2\text{S}$ est de 1,56, tandis que sa densité théorique est de 2,55;

d'où il ressortirait que le sulfure d'ammonium est formé par la condensation de 4 volumes de gaz ammoniac et de 2 volumes d'acide sulfhydrique en une molécule occupant 4 volumes de vapeur. Comme on ne peut scinder en deux la formule $(\text{Az H}^3)^2 \text{S}$, cette molécule occupait donc un volume double des autres molécules, contrairement à l'hypothèse d'Avogadro.

Les chiffres de l'expérience de Deville et Troost sont inexacts; M. Horstmann a pris la densité du sulfure d'ammonium à la même température, et les chiffres, en désaccord avec ceux de MM. Deville et Troost, concordent exactement avec ceux que donneraient des mélanges de gaz sulfhydrique et de gaz ammoniac, sans combinaison. Et si je préfère les chiffres de M. Horstmann à ceux des premiers expérimentateurs, c'est qu'ils ont été confirmés par M. Salet, au moyen d'une autre méthode.

M. Salet a fait rencontrer des volumes mesurés de gaz sulfhydrique et de gaz ammoniac à la température de 83° , et a constaté que le volume ne change pas, tandis que, d'après MM. Deville et Troost, il devrait y avoir diminution d'un tiers. Nous sommes donc en droit de conclure qu'à l'état de vapeur, le sulfure d'ammonium n'existe pas, qu'il y a simplement mélange des deux constituants, le composé étant entièrement dissocié.

Enfin, on a invoqué la densité de vapeur de l'hy-

drate de chloral, déterminée il y a longtemps par M. Dumas, et qui est moitié seulement de la densité théorique.

L'analogie avec l'hydrate de bromal, qui se sépare par la distillation en eau et en bromal anhydre, devait faire supposer que l'hydrate de chloral subit la même décomposition quand il est réduit en vapeurs ; mais le chloral anhydre bouillant à 97° et l'eau à 100° , on n'avait pu constater la décomposition, l'eau et le chloral anhydre se combinant de nouveau pendant le refroidissement des vapeurs.

Les adversaires de l'hypothèse d'Avogadro repoussant toute analogie, entre l'hydrate de bromal et l'hydrate de chloral, et obligés de battre en retraite sur tous les points où ils avaient livré combat, s'attachèrent à ce dernier corps avec une ténacité digne d'un sort meilleur. M. Troost apporta, comme tranchant définitivement la question de la densité de vapeur de l'hydrate de chloral, une expérience dont l'idée était ingénieuse, mais qui, présentant une cause d'erreur dans le mode opératoire, devait conduire à des conclusions fausses.

M. Troost a introduit dans le vide barométrique de l'hydrate de chloral et de l'oxalate de potassium cristallisé et il a chauffé le mélange à 78° . A cette température où l'hydrate de chloral est réduit en vapeur, l'oxalate de potassium cristallisé perd de l'eau dans une atmosphère sèche, tandis qu'il n'en

abandonne pas s'il est dans une atmosphère renfermant de la vapeur d'eau sous une tension supérieure à la tension de dissociation du sel hydraté. Or, M. Troost, dans les conditions où il a opéré, a observé une baisse de la colonne mercurielle, due à la formation de vapeur d'eau. Donc, dit-il, l'oxalate de potassium s'est dissocié comme dans une atmosphère sèche, donc la vapeur d'hydrate de chloral ne renferme pas d'eau.

M. Wurtz, en examinant les conditions de l'expérience de M. Troost, a découvert la cause de l'erreur où était tombé ce chimiste. M. Troost a opéré sur de très petites quantités de matière, et la baisse de la colonne mercurielle qu'il a observée correspond seulement à 1 milligramme d'eau ; peut-on affirmer qu'on n'a pas introduit dans l'appareil un milligramme d'eau hygroscopique en y faisant arriver un centimètre cube d'oxalate de potasse ?

M. Wurtz a répété l'expérience de M. Troost en opérant sur de plus grandes quantités de matière, et en évitant avec soin l'introduction de toute eau hygroscopique. Il a constaté, par un grand nombre d'observations, que l'oxalate de potassium hydraté ne perd pas d'eau dans une atmosphère d'hydrate de chloral, contrairement aux résultats de M. Troost ; par conséquent la vapeur d'hydrate de chloral est un mélange de vapeur d'eau et de chloral anhydre.

Par une expérience inverse, il est facile de mon-

trer que l'oxalate de potassium sec, placé dans la vapeur d'hydrate de chloral, lui enlève de l'eau. Et par des expériences comparatives M. Wurtz a fait voir que sous ce rapport la vapeur d'hydrate de chloral se comporte absolument comme un mélange de vapeur d'eau et d'un gaz inerte, d'air par exemple.

Enfin d'autres preuves ont été apportées de la dissociation de l'hydrate de chloral; l'une d'elles est basée sur l'entraînement des vapeurs par des vapeurs étrangères. Quand on distille un mélange de chloroforme et d'hydrate de chloral, il passe d'abord avec le chloroforme une certaine quantité d'eau, puis il passe de l'hydrate de chloral riche en chloral anhydre; de plus, si l'on distille l'hydrate de chloral dans un appareil à colonne, on constate sa séparation partielle en eau et en chloral anhydre (Henninger, expérience inédite), preuves manifestes de la dissociation de l'hydrate à l'état de vapeur.

Les discussions relatives à l'hypothèse d'Avogadro ont été rouvertes dernièrement (*Comptes rendus de l'Académie*, 1882 et 1885), à propos de la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle $S^2O^5Cl^2$. M. Ogier a trouvé que le chlorure de pyrosulfuryle, préparé par la méthode de H. Rose (action du chlorure de soufre sur l'anhydride sulfurique), possède une densité de vapeur égale en moyenne à 3,74, tandis que la densité théorique est de 7,43. Comme il a très bien

démontré que le chlorure de pyrosulfuryle ne subit pas de dissociation, il en conclut que l'hypothèse d'Avogadro n'est pas applicable à ce corps. M. Konovaloff a repris l'étude de cette question; il a fait voir que le chlorure de pyrosulfuryle insuffisamment purifié renferme la chlorhydrine sulfurique SO^2HCl découverte par M. Williamson, dont la présence explique la densité de vapeur anormale. En préparant le chlorure de pyrosulfuryle par des procédés différents, et le purifiant par des distillations fractionnées nombreuses, ou par des distillations sur une grande quantité d'anhydride phosphorique, il a obtenu un produit bouillant à 150° , présentant une densité de vapeur normale, tandis que le chlorure de pyrosulfuryle sur lequel M. Ogier avait opéré bouillait à 141° .

Ainsi toutes les prétendues exceptions à l'hypothèse d'Avogadro ont reçu leur véritable interprétation; ces exceptions concernent des corps que la chaleur transforme en molécules plus simples.

Du reste, ces exceptions sont en petit nombre relativement à l'immensité des corps volatils dont la densité de vapeur est conforme à l'hypothèse du physicien italien.

CHAPITRE IV

THÉORIE ATOMIQUE (SUITE)

Poids moléculaires des corps non volatils. — Détermination des poids atomiques. — Loi de Dulong et Petit : chaleurs spécifiques ; chaleurs spécifiques des corps simples, des corps composés.

POIDS MOLÉCULAIRES DES CORPS NON VOLATILS.

Un grand nombre de corps étant détruits par la chaleur sans entrer en vapeur, on ne peut se servir de leurs densités gazeuses pour déterminer leurs poids moléculaires ; on est alors obligé d'avoir recours à des considérations chimiques.

Soit à déterminer le poids moléculaire de l'acide chlorique, qui n'est pas volatil et qui se décompose dès 40°. L'analyse montre que le chlore, l'hydrogène et l'oxygène sont dans les rapports de 35,5 de chlore, 1 d'hydrogène, 48 d'oxygène, c'est-à-dire de 1 atome de chlore, 1 d'hydrogène, 3 d'oxygène ; la formule la plus simple serait donc ClO^3H : mais rien ne prouve que cette formule représente la vraie grandeur moléculaire ; il se pourrait que la molé-

4.

cule fût double par exemple, et dût être représentée par la formule $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^2$.

De la composition du chlorate de potassium on peut déduire la formule de l'acide chlorique, en sachant que dans les sels un atome de potassium (pesant 39) remplace un atome d'hydrogène de l'acide. Si l'acide chlorique a pour formule $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^2$, le chlorate de potassium qui renferme ses éléments dans le rapport de 1 de chlore, 3 d'oxygène et 1 de potassium, sera $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{K}^2$. Dans cette hypothèse, il devrait exister un sel acide de potassium de la formule $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{KH}$, résultant du remplacement partiel de l'hydrogène par le potassium. Or, il est impossible d'obtenir un sel de cette formule : quand on sature à moitié par la potasse une solution d'acide chlorique, on obtient le chlorate de potassium ordinaire et la moitié de l'acide chlorique reste libre ; tout l'hydrogène de l'acide chlorique est remplacé par le potassium. Le chlorate de potassium est donc ClO^5K , et par suite l'acide chlorique est ClO^5H .

Un raisonnement analogue nous permet de déterminer le poids moléculaire d'un corps non volatil, obtenu dans l'action du chlore sur la naphthaline. Ce composé, d'après son analyse, renferme $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^4$. On admet que c'est là sa véritable formule et non un multiple ou un sous-multiple, parce qu'il dérive de la naphthaline C^{10}H^8 , dont [la formule est donnée par

la densité de vapeur, et que, d'une autre part, il se transforme, par l'action de la potasse alcoolique, en un autre composé volatil, la naphthaline dichlorée $C^{10}H^8Cl^2$. Il dérive très nettement de la naphthaline par la fixation de quatre atomes de chlore, et se transforme en naphthaline dichlorée par perte des éléments de deux molécules d'acide chlorhydrique. La formule $C^{10}H^8Cl^4$ peut seule rendre compte de la formation et du dédoublement de ce corps.

On pourrait multiplier ces exemples.

Depuis quelque temps, les procédés employés pour la détermination des densités de vapeur se sont perfectionnés, et l'on a pu prendre la densité gazeuse de corps qui ne se volatilisent qu'à des températures très élevées. Ces déterminations ont toutes confirmé les poids moléculaires adoptés d'après les considérations chimiques; tel est le chlorure de plomb $PbCl^2$, dont M. Roscoe a pris tout récemment la densité de vapeur.

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES.

Après avoir déterminé le poids moléculaire et la composition d'un grand nombre de corps renfermant un même élément, nous pourrons, en les comparant, connaître la *plus petite quantité de cet*

élément qui entre dans les combinaisons. Cette quantité sera réellement un *atome*, car elle est insécable, indivisible, et le chiffre qui représente le poids de cet atome, déduit du poids moléculaire, sera appelé *poids atomique*.

Soit, en effet, à déterminer le poids atomique de l'oxygène: nous dressons un tableau qui renferme toutes les combinaisons oxygénées dont nous connaissons le poids moléculaire (et elles sont extrêmement nombreuses).

	Poids moléculaires.	Composition en poids.		
Oxygène.	32	32 oxygène;
Eau.	18	2 hydrogène	16 oxygène;
Alcool.	46	24 carbone	6 hydrogène	16 oxygène;
Acide acétique .	60	24 carbone	4 hydrogène	32 oxygène;
Éther.	74	48 carbone	10 hydrogène	16 oxygène;
Acide sulfurique	98	32 soufre	2 hydrogène	64 oxygène.

En multipliant ces exemples, nous arriverions toujours au même résultat, à savoir que la plus petite quantité d'oxygène renfermée dans une molécule est égale à 16; 16 est donc le poids de l'atome de l'oxygène.

De même pour l'hydrogène, nous dressons le tableau de ses combinaisons.

	Poids moléculaires.	Composition en poids.	
Hydrogène.	2	2	hydrogène;
Eau	18	16	oxygène 2 hydrogène;
Ammoniaque.	17	14	azote 3 hydrogène;
Gaz des marais.	16	12	carbone 4 hydrogène;
Acide chlorhydrique	36,5	35,5	chlore 1 hydrogène;
Acide bromhydrique	81	80	brome 1 hydrogène;
Acide iodhydrique	128	127	iode 1 hydrogène;
Chloroforme.	119,5	106,5	chlore
		12	carbone 1 hydrogène;
Acide trichloracétique.	163,5	24	carbone
		106,5	chlore
		32	oxygène 1 hydrogène

La plus petite quantité d'hydrogène, le poids de l'atome est donc égal à 1 ; et 1 représente le poids atomique de l'hydrogène.

Nous obtenons de même le poids atomique du brome, du chlore, du soufre, du carbone, de l'azote, du phosphore, etc.

De l'examen des chiffres précédents, il ressort que les molécules des corps simples peuvent être composées de particules du même genre et d'un poids moins élevé, en d'autres termes que les molécules peuvent renfermer plusieurs atomes.

Pour l'hydrogène, l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome, etc., la molécule renferme 2 atomes ; par conséquent la molécule correspondant à 2 volumes, l'atome correspond à 1 volume : la formule atomique de l'eau H^2O , dans laquelle H possède une

valeur de 1, et O une valeur de 16, montre que l'eau est formée de 2 volumes ou 2 atomes d'hydrogène et 1 volume ou 1 atome d'oxygène.

Ce n'est pas un fait général: les molécules (2 volumes) du phosphore, de l'arsenic, sont P_4 , As_4 , c'est-à-dire renferment 4 atomes, de telle sorte que les atomes de ces éléments ne représentent qu'un demi-volume.

De même l'atome du mercure pèse 200, comme la molécule; sa molécule ne renferme donc qu'un atome.

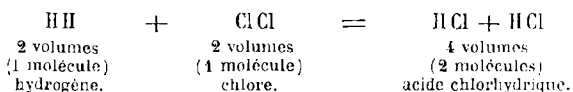
Ce fait que des molécules peuvent être composées de plusieurs atomes a surtout été défendu par Gerhardt; le chlore libre, disait-il, est un chlorure de chlore, analogue au chlorure de brome; si l'on écrit ce dernier BrCl , on doit écrire le premier ClCl .

A l'appui de cette opinion, on peut apporter divers arguments.

L'un d'eux a été exposé par Gaudin en 1832 (1); il est tiré du mode de production de l'acide chlorhydrique. Cet acide est formé par l'union directe de volumes égaux de chlore et d'hydrogène renfermant, d'après l'hypothèse d'Ampère, un nombre égal de molécules, n molécules de chlore et n molécules d'hydrogène. Si la combinaison se faisait avec condensation en un seul volume, celui-ci, d'après

(1) Voyez le mémoire de Gaudin, à la fin de ce livre, page 236.

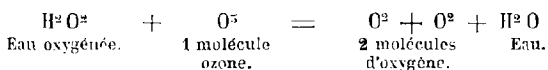
l'hypothèse, renfermerait un même nombre, n molécules d'acide chlorhydrique. Comme il n'y a pas condensation, mais formation de 2 volumes d'acide chlorhydrique, celui-ci renferme $2n$ molécules d'acide chlorhydrique. La molécule de l'acide chlorhydrique étant formée d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène, $2n$ molécules renferment $2n$ atomes de chlore et $2n$ atomes d'hydrogène, fournis par n molécules de chlore et n molécules d'hydrogène. Donc ces molécules sont formées de 2 atomes. L'acide chlorhydrique est formé non par juxtaposition, mais par double décomposition ; H étant le symbole de l'hydrogène, Cl le symbole de l'atome de chlore, l'équation suivante représente exactement la formation de l'acide chlorhydrique :



Favre et Silbermann, dans leurs recherches de thermochimie, sont également arrivés à démontrer que l'oxygène est formé de deux atomes. Ils ont trouvé que le carbone, en brûlant dans l'oxygène, dégage moins de chaleur qu'en brûlant dans le protoxyde d'azote. Dans la combustion du carbone au sein d'une atmosphère de protoxyde d'azote, il y a absorption de chaleur par la séparation de l'oxygène et de l'azote, et production de chaleur par la combi-

raison du carbone et de l'oxygène ; la chaleur observée est la différence entre ces deux effets. Puisque dans la combustion du carbone dans l'oxygène, la chaleur observée est moindre, c'est que l'oxygène absorbe une plus grande quantité de chaleur que le protoxyde d'azote pour se décomposer, c'est-à-dire pour amener la séparation des 2 atomes de la molécule O^2 , atomes qui s'unissent ensuite au carbone.

La décomposition de l'eau oxygénée par l'ozone s'explique également en admettant que les éléments peuvent être formés de plusieurs atomes ; la molécule de l'ozone est formée de 3 atomes d'oxygène, celle de l'oxygène de 2 atomes, et la décomposition de l'eau oxygénée par l'ozone est représentée par :



CHALEURS SPÉCIFIQUES.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES CORPS SIMPLES.

En 1819, Dulong et Petit déterminèrent la chaleur spécifique de 13 corps simples ; les chiffres obtenus, considérés en eux-mêmes, n'offrent aucune relation, mais si on les multiplie par le poids atomique de ces éléments, on constate que le produit est sensiblement le même, et que des poids de ces corps représentés par le poids de leurs atomes possèdent

une même capacité pour la chaleur. Ainsi, le poids atomique du soufre étant 32, sa chaleur spécifique de 0,2026, le produit 6,48 représente la chaleur spécifique de l'atome de soufre; l'iode, poids atomique 127, a une chaleur spécifique égale à 0,0541, dont le produit 6,84 représente la chaleur spécifique de l'atome d'iode.

Dulong et Petit ont donc formulé la loi suivante :

Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.

Par conséquent, pour élever de 1 degré la température des quantités de ces corps proportionnelles à leurs poids atomiques, il faut une quantité constante de chaleur, qu'on appelle la *chaleur atomique*.

C étant la chaleur spécifique observée, P le poids atomique, R la chaleur atomique, on a :

$$CP = R;$$

d'après l'expérience, R est compris entre 6 et 7, la moyenne étant de 6,4.

	P	×	C	=	R
Brome (solide) . . .	80	×	0,0845	=	6,76
Iode	127	×	0,0541	=	6,84
Soufre	32	×	0,2026	=	6,48
Sodium	23	×	0,2954	=	6,7, etc.

La loi de Dulong et Petit peut être énoncée sous

une autre forme; de $CP = R$ on tire $\frac{R}{P} = C$, d'où: *Les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques.*

Vers 1840, quand l'ancienne théorie atomique fut abandonnée et qu'on en revint aux équivalents, Regnault reprit l'étude des chaleurs spécifiques et confirma l'exactitude des relations découvertes par Dulong et Petit; il proposa alors de modifier les équivalents de manière à les faire concorder avec leurs chaleurs spécifiques. Ayant remarqué qu'avec les équivalents alors adoptés, un certain nombre d'éléments ont une chaleur atomique égale à 3,2, et d'autres une chaleur atomique égale à 6,4, il proposa de dédoubler les équivalents de ces derniers; mais comme, par ce dédoublement, l'hydrogène deviendrait 1/2, on évite les nombres fractionnaires en doublant tous les équivalents dont la chaleur atomique est égale à 3,2. Regnault donna aux équivalents ainsi modifiés le nom de *nombres proportionnels thermiques*.

Les nombres proportionnels thermiques coïncident avec les poids atomiques déduits de l'hypothèse d'Avogadro. La concordance est exacte pour tous les éléments qui forment des combinaisons volatiles et dont le poids atomique a été établi d'après le poids moléculaire. Nous sommes donc en droit de considérer les relations observées par Dulong et Petit comme

l'expression d'une loi naturelle, et d'appliquer cette loi à la détermination des poids atomiques des corps non volatils. Par exemple, avant d'avoir pris la densité de vapeur de combinaisons volatiles renfermant de l'étain, on pouvait hésiter pour son poids atomique entre 59, qui se confond avec l'équivalent, et 118, qui en est un multiple simple. La chaleur spécifique de l'étain étant égal à 0,05625, nous avons :

$$\begin{array}{rcl} 59 & \times & 0,05625 = 3,32 \\ 118 & \times & 0,05625 = 6,64 \end{array}$$

Le nombre 118 multiplié par la chaleur spécifique, donnant le chiffre 6,64 voisin de la constante moyenne, est bien le poids atomique de l'étain.

Il est donc possible de fixer les poids atomiques des corps solides au moyen de leurs chaleurs spécifiques.

La loi de Dulong et Petit a été l'origine de la découverte de l'uranium. Regnault ayant remarqué que le métal appelé *urane* avait une chaleur spécifique en désaccord avec son nombre proportionnel, appela l'attention des chimistes sur ce fait, et M. Péligot, reprenant l'étude de l'urane, reconnut que ce prétendu métal était un oxyde d'un nouveau métal, l'*uranium*, qu'il parvint à isoler; l'uranium rentre dans la loi de Dulong et Petit.

Trois éléments sont restés longtemps en dehors de la loi, le carbone, le bore et le silicium; mais

en prenant leurs chaleurs spécifiques à de hautes températures, M. Weber a observé qu'elles deviennent sensiblement constantes et concordent alors avec la loi de Dulong et Petit.

Quant aux écarts que présente la chaleur atomique R , une des causes d'erreur vient, ainsi que le disait Regnault, de ce que la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons par l'expérience, renferme plusieurs autres éléments qu'on n'est pas parvenu à en séparer.

« Le résultat donné par l'expérience, ajoute-t-il, est un résultat complexe dans lequel heureusement la chaleur spécifique proprement dite domine assez pour que la loi élémentaire ne soit pas complètement masquée. »

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES CORPS COMPOSÉS.

Le produit de la chaleur spécifique d'un corps composé par son poids moléculaire constitue la *chaleur moléculaire*.

Les chaleurs moléculaires offrent des relations numériques intéressantes, elles peuvent fournir quelques données pour la détermination du poids atomique et du poids moléculaire.

Wœstyn avait supposé que les éléments, dans leurs combinaisons, conservent leur chaleur spéci-

fique propre, de telle sorte que la chaleur spécifique des corps composés serait la somme des chaleurs spécifiques des éléments qui les constituent. Ce qui revient à dire que la chaleur moléculaire d'un corps composé est la somme des chaleurs atomiques de ses éléments. La chaleur atomique étant une constante (en moyenne 6,4), la chaleur moléculaire CM est égale à $n 6,4$, n étant le nombre des atomes qui entrent dans la combinaison.

$$CM = n 6,4.$$

Cette relation n'est pas générale, comme l'a montré M. Hermann Kopp; elle se vérifie cependant rigoureusement pour les chlorures, les bromures, les iodures et les alliages. Elle a permis à Regnault de déterminer indirectement la chaleur spécifique et le poids atomique du potassium et du sodium, au moyen de la chaleur spécifique de leurs chlorures.

Le chlorure de potassium renferme 39 de potassium et 35,5 de chlore : sa chaleur spécifique est de 0,17448. En admettant que le poids moléculaire est de $39 + 35,5$, la formule $CM = n 6,4$ devient :

$$0,17448 (39 + 35,5) = n 6,4;$$

on en tire n égal à 2. Il y a donc deux atomes dans le chlorure de potassium, un atome de potassium et un atome de chlore; la chaleur atomique du potas-

sium est bien 6,4, d'où sa chaleur spécifique $= \frac{6,4}{39}$.

Notons que, pour ce calcul de la chaleur spécifique d'un élément, il suffit de connaître seulement la composition du corps, sans connaître le poids moléculaire : si nous avons pris un poids moléculaire double pour le chlorure de potassium,

$$2 (39 + 35,5) = 149,$$

nous aurions eu :

$$0,17448 (149) = n (6,4),$$

d'où nous aurions tiré n égal à 4 ; nous aurions conclu également que le chlorure de potassium renfermant 2 atomes de potassium et 2 atomes de chlore, la chaleur atomique du potassium est de 6,4, d'où sa chaleur spécifique $= \frac{6,4}{39}$.

Ultérieurement, M. Regnault a fixé directement la chaleur spécifique du potassium et est arrivé au même chiffre. En les limitant à un même groupe de corps, les relations établies par Wœstyn rendent donc quelques services dans le contrôle des poids atomiques.

Regnault a déterminé par le même raisonnement le nombre proportionnel thermique du silicium, qui, à l'état libre, possède, entre 0° et 100°, une

chaleur spécifique en désaccord avec la loi de Dulong et Petit.

Certaines analogies avaient conduit Berzelius à représenter la silice comme formée d'un atome de silicium et de trois atomes d'oxygène. En faisant le nombre proportionnel de l'oxygène égal à 8, on trouvait 21 pour le nombre du silicium; tandis qu'en le déterminant d'après la notion des équivalents, il aurait été égal à 7, puisque c'est la quantité qui se combine à 8 d'oxygène. D'un autre côté, le poids moléculaire du chlorure de silicium, déduit de la densité de vapeur, est égal à 170; cette molécule 170 renferme 28 de silicium et 4 (35,5) de chlore, c'est-à-dire 4 atomes de chlore. 28 est-il le poids de 1 atome de silicium ou est-il un multiple de ce poids qui serait 14 ou 7?

La chaleur spécifique du chlorure de silicium permet de décider cette question.

En effet, cette chaleur spécifique étant de 0,1907 et le poids moléculaire étant de 170, l'équation $CM = n6,4$ devient

$$170 \times 0,1907 = n 6,4,$$

d'où n est égal à 5 : il y a donc 5 atomes dans la molécule du chlorure de silicium, qui renferme 4 (35,5) de chlore et 28 de silicium. 28 est par conséquent le poids atomique du silicium, dont le chlorure sera représenté par la formule SiCl_5 .

Le chlorure de silicium est alors comparable au chlorure de titane $TiCl^4$, et au chlorure d'étain $SuCl^4$, avec lesquels il présente de grandes analogies.

Les chaleurs moléculaires servent en même temps à contrôler les formules des corps composés. Neumann et surtout Regnault ont étudié les chaleurs spécifiques des corps composés; de leurs recherches est sortie cette loi formulée par Regnault : *Dans tous les corps composés de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids moléculaires; c'est-à-dire que les molécules des corps composés de même composition atomique et de constitution chimique semblable ont une même capacité pour la chaleur.*

Inversement, quand deux corps ont une même capacité pour la chaleur, ils sont constitués d'une façon analogue.

Si l'on prend deux sulfates réellement analogues, le sulfate de potassium et le sulfate de sodium, on trouve que leur chaleur moléculaire est sensiblement la même :

	PM	×	C	=	CM
	Poids		Chaleurs		Chaleurs
	moléculaires.		spécifiques.		moléculaires.
Sulfate de potassium SO^4K^2	174	×	0,19010	=	55,077
Sulfate de sodium SO^4Na^2	142	×	0,25115	=	52,825

Les sulfates de baryum, de calcium et de strontium sont également comparables, ils ont la même

composition atomique; leurs chaleurs moléculaires sont différentes de celles des sulfates de potassium et de sodium.

	PM	×	C	=	CM
Sulfate de baryum . .	253	×	0,11285	=	26,294
Sulfate de calcium . .	136	×	0,19656	=	26,732
Sulfate de strontium.	183,5	×	0,14279	=	26,101

Leur constitution atomique est donc différente de celle des sulfates de potassium et de sodium : l'acide sulfurique ayant pour poids moléculaire SO^2H^2 , le sulfate de potassium SO^2K^2 renferme 2 atomes de potassium, et le sulfate de sodium SO^2Na^2 renferme 2 atomes de sodium. En divisant les chaleurs moléculaires 33,07 et 32,823 par le nombre total des atomes qui est de 7, on voit que la chaleur atomique moyenne dans ces sulfates est environ 4,7.

Si l'on adopte ce chiffre de chaleur atomique moyenne pour les sulfates de calcium, de baryum et de strontium et qu'on divise leurs chaleurs moléculaires 26,294; 26,732; 26,101 par 4,7, on obtient un chiffre voisin de 6; c'est-à-dire que ces sulfates ne renferment que 6 atomes; ils doivent donc être représentés par les formules SO^2Ba , SO^2Ca , SO^2Sr . Ces trois sulfates ne renferment qu'un atome de baryum, de calcium, de strontium. De la composition de ces sulfates on déduit donc les poids atomiques du calcium, du baryum et du strontium, qui coïncident exactement avec les poids atomiques déduits

de la chaleur spécifique des métaux pris isolément.

Le sulfate de plomb, le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium ont des chaleurs moléculaires égales à celles des sulfates de baryum, de strontium et de calcium, ils ont donc la même composition atomique et sont formés de 6 atomes :

SO^4Pb sulfate de plomb;
 SO^4Zn sulfate de zinc;
 SO^4Mg sulfate de magnésium.

Toutes les formules des sels et des oxydes acceptées par la théorie atomique concordent avec la loi de Regnault; les corps qui ont les mêmes chaleurs moléculaires renferment le même nombre d'atomes et sont représentés par des formules analogues.

L'exemple des sulfates montre que l'hypothèse de Wæstyn, qui est probablement vraie pour les chaleurs spécifiques absolues, ne s'applique pas aux sulfates. D'après cette hypothèse en effet, la chaleur moléculaire des sulfates devrait être $\text{CM} = n 6,4$, tandis qu'elle est $n 4,57$. Si dans les chlorures, les bromures, les iodures, les éléments conservent leur chaleur atomique, de telle sorte que la chaleur moléculaire est la somme de chaleurs atomiques, le même fait ne s'observe pas avec d'autres composés.

DE LA VALEUR DE LA LOI DE DULONG ET PETIT.

La loi de Dulong et Petit a surtout été combattue par M. Berthelot. Suivant lui, la loi de Dulong n'est pas d'une certitude suffisante, du moins en ce qui touche les chaleurs spécifiques des corps solides : les chaleurs spécifiques des métaux ne sont pas des quantités constantes, elles changent avec la température. Déjà à 0°, les chaleurs atomiques varient entre 5,750 et 6,34, c'est-à-dire présentent des écarts d'un dixième ; ces écarts sont encore plus grands à 500°, où la chaleur atomique du platine serait d'environ 7,3 ; celle du zinc, 7,6 ; celle du plomb, 8,3. La loi de Dulong et Petit, vraie pour les gaz, perd tout caractère précis quand on l'applique aux éléments solides ; *« ce n'est plus alors que le résidu, la dernière trace d'une loi plutôt qu'une loi véritable. »*

A ces objections, on peut répondre qu'il y a tout au moins avec les chiffres observés par Dulong et Petit des relations remarquables qui ne sont pas l'effet d'un hasard, et si elles sont la trace d'une loi, est-ce une raison pour les repousser ? Les écarts entre les chaleurs atomiques sont faibles auprès des écarts des poids atomiques et des chaleurs spécifiques. « Nous savons bien, dit M. Wurtz, que les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques ne

sont pas rigoureusement égaux, et que, pour un même métal, la chaleur spécifique varie avec la température. Mais on connaît les causes de ces variations, qui apportent à la loi de Dulong et Petit des perturbations sans l'abolir. N'est-ce pas un fait digne de remarque que les chaleurs atomiques ne varient que de 1 à 1,2, tandis que les poids atomiques varient de 1 à 30, et les chaleurs spécifiques de 1 à 7 ! »

M. Fizeau, prenant contre M. Berthelot la défense de la loi de Dulong et Petit, s'exprime ainsi : « Il est permis de dire que les critiques formulées contre la loi de Dulong et Petit ne paraissent pas de nature à modifier le sens et la portée de cette loi confirmée et étudiée par les recherches de M. Regnault; elles doivent avoir encore moins pour résultat de faire rejeter cette loi comme une illusion qu'il faudrait attribuer à la rencontre fortuite de nombres quelconques. »

« Je ne crois pas, dit M. Marignac, avoir à revenir sur l'objection soulevée par M. Berthelot et fondée sur ce que cette égalité des chaleurs atomiques est loin d'être absolue, objection à laquelle il a été suffisamment répondu par M. Fizeau et par M. Wurtz; j'ajouterai seulement que si l'on n'admettait comme lois physiques que celles qui sont absolues, il n'en subsisterait guère. »

Les arguments de M. Berthelot n'ont convaincu,

comme on le voit, aucun de ses éminents adversaires; nous pouvons avec Regnault, Wurtz, Fizeau, Marignac, et la presque totalité des physiciens et des chimistes, sans manquer à la rigueur du raisonnement scientifique, admettre comme légitime l'emploi des chaleurs spécifiques pour la fixation des poids atomiques.

CHAPITRE V

THÉORIE ATOMIQUE (SUITE)

Loi de l'isomorphisme. — Résumé et discussion de la théorie atomique
— Notation en atomes. — Transformation des formules. — Compara-
raison des deux théories

LOI DE L'ISOMORPHISME.

La loi de l'isomorphisme, formulée en 1819 par Mitscherlich, a été appliquée de suite à la détermination des nombres proportionnels. Ainsi Berzelius l'a prise en considération pour fixer divers poids atomiques, entre autres celui de l'aluminium.

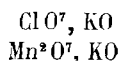
« Les corps composés d'un égal nombre d'atomes disposés de la même manière, dit Mitscherlich, cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques. »

Pour qu'il y ait isomorphisme, il faut non seulement les conditions précédentes, mais encore les éléments qui entrent dans les combinaisons doivent pouvoir se remplacer. Ainsi l'azotate de soude AzO^5Na et le carbonate de calcium CO^3Ca renferment le même nombre d'atomes et cristallisent en cubes, mais ils ne sont pas réellement isomorphes ;

le calcium et le sodium ne peuvent se remplacer.

Il y a au contraire isomorphisme entre les sulfates et les séléniates des métaux alcalins, et ceux-ci sont isomorphes avec le sulfate et le séléniate d'argent. Le soufre et le sélénium peuvent se remplacer sans modifier la forme cristalline: il en est de même des métaux alcalins et de l'argent.

Le perchlorate et le permanganate de potassium sont isomorphes; on les écrivait en équivalents :



Les formules atomiques indiquent qu'ils ont une même constitution et rappellent la loi de l'isomorphisme, elles sont :



le poids atomique du manganèse étant, d'après sa chaleur spécifique, double de son équivalent.

L'adoption des nouveaux poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques permet donc de représenter les corps isomorphes par des formules semblables; c'est une des raisons qui avaient amené Regnault à proposer l'adoption des nombres proportionnels thermiques.

RÉSUMÉ ET DISCUSSION DE LA THÉORIE ATOMIQUE.

La théorie atomique détermine les nombres proportionnels ou *poids moléculaires* des corps volatils au moyen de leur densité de vapeur, en s'appuyant sur l'hypothèse d'Avogadro, et les rapportant à une même unité de volume (2 volumes d'hydrogène pesant 2). Pour les corps non volatils, on établit le poids moléculaire en faisant la somme des poids atomiques des éléments constituants, et en se basant sur les considérations d'ordre chimique et sur la loi de l'isomorphisme.

Les nombres proportionnels des éléments ou *poids atomiques* sont fixés : 1° d'après la composition des corps dont le poids moléculaire est connu ; 2° par les chaleurs spécifiques.

Les nombres proportionnels, appelés *poids atomiques*, représentent aussi bien que les équivalents les rapports pondéraux suivant lesquels s'effectuent les combinaisons, puisqu'ils se confondent avec les équivalents pour un certain nombre de corps et, que pour les autres éléments, ils sont le double des équivalents.

Ils s'accordent avec la loi de Dulong et Petit, avec la loi de Mitscherlich. Les molécules, par définition même, sont rapportées à un même volume de vapeur, et par suite comparées sous la même grandeur. Enfin,

les formules de la théorie atomique respectent absolument les analogies chimiques.

Voilà de nombreux avantages qui sembleraient devoir entraîner l'assentiment de tous les chimistes, et cependant la théorie atomique a été vigoureusement combattue, surtout par M. Deville et par M. Berthelot.

Tour à tour, les divers savants qui ont attaqué la théorie atomique ont rejeté l'hypothèse d'Avogadro, refusé toute valeur à la loi de Dulong et Petit, essayé de mettre la théorie atomique en contradiction avec les faits et de la renverser en prenant à partie la doctrine de la *valence* des atomes, dont les poids atomiques sont pourtant indépendants.

Enfin, on a même été jusqu'à refuser à la chimie ce que l'on accorde à d'autres sciences d'observation, l'emploi légitime des hypothèses.

Reprenons une à une ces nombreuses critiques, et essayons de les réduire à leur juste valeur.

Nous avons répondu aux critiques adressées à l'hypothèse d'Avogadro (voir page 50) et à la loi de Dulong et Petit. Arrivons maintenant aux contradictions que M. Berthelot croit avoir trouvées dans l'établissement des poids atomiques.

Déjà, en 1863, l'éminent professeur du Collège de France avait dirigé une vive attaque contre les nouveaux poids atomiques dans ses Leçons sur l'isomérisie. Il comparait les poids atomiques déduits

des chaleurs spécifiques et des densités gazeuses avec les équivalents, et les condamnait parce qu'ils ne concordent pas avec ces équivalents. Mais, outre une erreur dont nous allons parler tout à l'heure, relative à la constitution atomique des molécules des corps simples, ce raisonnement avait le défaut grave de considérer les équivalents comme des chiffres immuables, indiscutables, d'oublier qu'ils sont fixés par des conventions, et qu'ils représentent des rapports de poids et rien de plus. Enfin une certaine confusion entre les chaleurs spécifiques et les chaleurs moléculaires des hydrocarbures avait fourni un argument que j'ai réfuté en 1866⁽¹⁾. Je n'irai donc pas combattre ces arguments que M. Berthelot semble avoir abandonnés depuis ; il nous suffira de répondre aux objections plus récentes qu'il a élevées en 1877, dans son livre de la *Synthèse chimique*. Nous verrons que la plus importante, la seule qui paraisse avoir une valeur sérieuse, provient d'une connaissance imparfaite de l'hypothèse d'Avogadro.

« Le système atomique repose, dit M. Berthelot, sur cette hypothèse que des volumes égaux de tous les gaz simples ou composés contiennent le même nombre de molécules, dont le poids est proportionnel à celui des atomes. »

(1) *Équivalents, atomes, molécules*, Thèse de concours pour l'agrégation, 1866. — Voir aussi A. Naquet, in *Moniteur scientifique*, 1866, p. 719.

Il y a là une erreur d'énoncé ; le dernier membre de phrase est de trop et mène à des conséquences dont les partisans de la théorie actuelle repoussent absolument la responsabilité. Il n'existe pas, en effet, dans le mémoire d'Avogadro dont *l'hypothèse n'a en vue que les molécules et non pas les atomes*. Cette erreur, du reste, n'est pas du fait de M. Berthelot ; elle a été introduite dans la théorie atomique par Berzelius, et s'y est maintenue longtemps, grâce à l'autorité de ce grand nom.

Berzelius avait, en effet, confondu dans l'hypothèse d'Avogadro la notion de la molécule et celle de l'atome, ou plutôt, de ce que les molécules d'un certain nombre de corps simples, oxygène, hydrogène, chlore, etc., renferment deux atomes, il avait cru découvrir une loi et il avait transporté aux atomes l'hypothèse appliquée aux molécules, en disant : « Les poids relatifs des atomes sont proportionnels à leurs densités gazeuses. »

C'est là ce qui a contribué, vers 1840, à faire rejeter la théorie atomique telle que l'avait comprise Berzelius. Il est inexact, l'expérience le montre, que les molécules des corps simples renferment le même nombre d'atomes. Il y a deux atomes dans la molécule de l'oxygène, du soufre (à 800°), du chlore, de l'hydrogène, quatre dans celles du phosphore et de l'arsenic, un seul dans la molécule du mercure et dans celle du cadmium. Aussi la théorie

atomique actuelle est-elle revenue rigoureusement à l'hypothèse d'Avogadro⁽¹⁾; celle-ci s'applique seulement à la détermination des poids moléculaires, et non à celle des poids atomiques. La combattre avec l'énoncé donné par Berzelius, c'est apporter dans la discussion un argument sans valeur, et cet argument est celui sur lequel M. Berthelot revient le plus souvent : « Le mercure et le cadmium gazeux qui renfermeraient un seul atome, et surtout l'ozone, qui renferme trois atomes d'oxygène, sous l'unité des volumes moléculaires, sont également incompatibles avec la théorie ; » et plus loin, M. Berthelot répète la même critique : « Le système est fondé tout entier sur ces trois hypothèses : identité de nombre des molécules des gaz dans un même volume ; constitution biatomique de chacune des molécules des gaz simples ; enfin formation de toutes les combinaisons chimiques par substitution d'élément dans les molécules biatomiques. Si elles ne sont pas vérifiées (et les faits exposés semblent les contredire), il ne reste plus qu'un roman ingénieux et subtil et de nouvelles conventions de langage. »

Toutes ces critiques tombent d'elles-mêmes, du moment qu'elles s'adressent à un énoncé inexact de l'hypothèse d'Avogadro.

(1) C'est à M. Cannizzaro que revient l'honneur d'avoir en 1858, restitué l'hypothèse d'Avogadro dans toute son intégrité.

Nous reconnaissons, il est vrai, que la théorie atomique renferme à sa base deux hypothèses, l'hypothèse relative à la constitution de la matière, et celle d'Avogadro, concernant le nombre des molécules contenues dans volumes égaux de gaz et de vapeurs.

Mais la première hypothèse n'est pas nécessaire à l'établissement des poids atomiques. Que la matière soit discontinue ou continue, qu'elle soit ou non formée de particules divisibles, invariables en poids ou en volumes, appelés atomes, il n'en est pas moins vrai que l'*atome chimique* est déterminé par sa définition : *c'est la plus petite quantité pondérale d'un élément qui entre en réaction.* « Quel que soit, dit M. Wurtz, le sort de l'hypothèse des atomes, une notation est acquise définitivement, c'est la notation qu'on appelle *atomique*, puisqu'il faut bien lui donner un nom, mais qui est indépendante, jusqu'à un certain point, de l'hypothèse qu'elle rappelle.

« La notation actuelle est fondée sur des faits... Elle repose sur la base inébranlable de l'expérience. »

Quant à l'hypothèse d'Avogadro, elle nous semble traduire heureusement un ensemble de faits qui ne présente aucune exception sérieuse, et nous ne pouvons comprendre qu'au nom d'une science prétendue positive, on veuille refuser à la chimie l'emploi des hypothèses permis à la physique.

Néanmoins, on peut éliminer toute hypothèse

dans la fixation des nombres proportionnels que nous appelons *poids atomiques* : il suffit d'adopter les raisonnements de Regnault et de modifier tout simplement les équivalents de manière à les faire concorder avec la loi de Dulong et Petit. On conservera, si l'on veut, le nom de *poids atomique*, plus court que celui de *nombre proportionnel thermique*, mais on n'attachera plus aucune idée sur la constitution de la matière aux mots *atomes*, *poids atomiques*. Quant aux poids moléculaires, on les fixera en les rapportant à deux volumes de vapeur, sans donner un sens philosophique au mot de molécules.

Même plus, si l'on refuse toute valeur à la loi de Dulong et Petit et que l'on repousse les *nombres proportionnels thermiques*, on pourra néanmoins établir les nombres proportionnels des corps simples de la manière suivante. On rapportera tous les corps composés à un même volume de vapeur, et la densité gazeuse permettra de fixer leurs nombres proportionnels. Puis, en analysant ces corps composés, on choisira comme nombres proportionnels des corps simples, le chiffre représentant la plus petite quantité des éléments qui entrent en combinaison, sans attacher à cette quantité l'idée hypothétique de l'atome.

Le procédé de détermination des nombres proportionnels des éléments, entrant dans des combi-

naisons volatiles, sera donc le même que celui qui nous a servi à déterminer les poids atomiques, mais toute hypothèse sera écartée.

Notre point de départ ne peut être repoussé par les partisans mêmes des équivalents, car ils reconnaissent comme les atomistes que les nombres proportionnels des corps composés, établis d'après les seules considérations chimiques, correspondent à un même volume de vapeur.

En arrivant sans hypothèse à des nombres proportionnels identiques avec les poids atomiques, nous aurons édifié un système certainement bien supérieur à « ce système des équivalents, purement conventionnel, fort arbitraire, et qui ne peut avoir aucune prétention à une valeur scientifique, » comme le dit M. Marignac.

NOTATION ATOMIQUE.

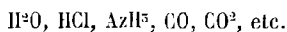
La notation atomique a adopté les mêmes symboles que la notation en équivalents. Seulement, pour le plus grand nombre des éléments, ces symboles représentent un poids double de la valeur qu'ils représentent en équivalents : le symbole S du soufre représente 16 de soufre en équivalents, et 32, en poids atomiques. Il n'y a que l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le phosphore, l'arsenic,

l'antimoine, les métaux alcalins et l'argent, dont le poids atomique et l'équivalent se confondent.

Pendant quelques années, les atomistes avaient l'habitude de marquer d'une barre les symboles des corps dont le poids atomique est double de l'équivalent, S, soufre, O, oxygène, C, carbone.

Depuis que la notation en équivalents est abandonnée dans tous les pays étrangers, qu'en France les mémoires originaux sont, pour le plus grand nombre, écrits en notation atomique, on a supprimé la barre, et les symboles sont les mêmes dans les deux notations.

Pour les corps composés, nous savons, d'après le mode même de détermination du poids moléculaire, qu'ils sont tous rapportés à un même volume.



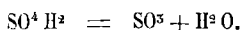
représentent deux volumes (rapportés à $H^2 = 2$ vol.) d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique : si les formules CO et CO^2 représentent dans les deux notations l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, il faut remarquer que le poids atomique du carbone est 12, son équivalent étant 6, et que le poids atomique de l'oxygène est 16, son équivalent étant 8. Les formules atomiques de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique comme celles de l'acide sulfureux, etc.,

représentent donc un poids double et un volume double.

Quant aux acides, on ne les représente plus avec Berzelius comme une combinaison d'acide anhydre et d'eau, mais par une formule unitaire :

	En équivalens.	En poids atomiques
Acide azotique.	AzO^{\cdot}, O	$AzO^{\circ}H$
Acide sulfurique.	$S^{\circ}O^{\cdot}, O$	$SO^{\circ}H^2$.

On comprend ainsi pourquoi l'acide azotique ne renfermant pas les éléments d'une molécule d'eau H^2O , ne peut se déshydrater par l'action de la chaleur, tandis que l'acide sulfurique peut se dissocier en acide sulfurique anhydre et en eau :

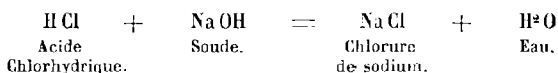


Les sels sont considérés comme dérivant du remplacement de l'hydrogène des acides par les métaux :

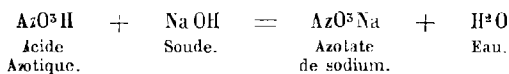
$AzO^{\circ}H$	acide azotique;
$AzO^{\circ}K$	azotate de potassium;
$SO^{\circ}H^2$	acide sulfurique;
$SO^{\circ}HK$	sulfate acide de potassium;
$SO^{\circ}K^2$	sulfate neutre de potassium;
$PhO^{\circ}H^3$	acide phosphorique;
$PhO^{\circ}H^2Ag$	phosphate monoargentique;
$PhO^{\circ}HAg^2$	phosphate diargentique;
$PhO^{\circ}Ag^3$	phosphate triargentique.

Cette manière de représenter les acides et les sels a

l'avantage de faire disparaître l'ancienne distinction entre les oxacides et les hydracides : quand l'acide chlorhydrique s'unit à la soude pour former du chlorure de sodium NaCl , celui-ci résulte bien du remplacement de l'hydrogène par le sodium, remplacement effectué par double décomposition avec élimination d'eau :



La formation de l'azotate de sodium est absolument comparable :



Il y a donc là une simplification proposée dès 1814 par H. Davy, et soutenue par Dulong.

De même pour les oxydes hydratés, au lieu de représenter la soude par NaO,HO , la potasse par KO,HO , l'hydrate d'argent par AgO,HO ($\text{O} = 8$), c'est-à-dire par un équivalent de base anhydre, et un équivalent d'eau, on les écrit NaOH, KOH, AgOH , en admettant qu'ils dérivent du remplacement dans une molécule d'eau H^2O d'un atome d'hydrogène par un atome de potassium, de sodium, et d'argent. C'est qu'en effet la molécule de l'eau étant H^2O , la soude NaOH ne peut renfermer une molécule d'eau, pas

plus qu'il ne peut y avoir une molécule d'eau dans l'acide azotique AzO^3H .

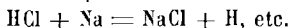
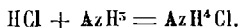
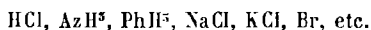
Pour les hydrates des autres métaux comme l'hydrate de plomb, on les écrit indifféremment PbH^2O^2 ou PbO, H^2O , car la molécule de ces oxydes renferme les éléments d'une molécule d'eau.

TRANSFORMATION DES FORMULES

Pour passer des formules en équivalents aux formules atomiques, il faut se rappeler d'abord qu'un certain nombre d'éléments ont un poids atomique double de l'équivalent, ensuite que les formules des corps composés sont toutes rapportées à deux volumes de vapeur ($H^2 = 2$ volumes).

Au moyen d'une table des poids équivalents et des poids atomiques, on réalise cette transformation en observant les règles suivantes :

1° Toutes les fois que la formule ou l'équation renferment seulement des éléments qui ont un même poids atomique et un même équivalent, la formule et l'équation sont les mêmes dans les deux notations :



2° Quand les corps composés ou les équations

renferment des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent, les formules ne sont pas changées. Seulement les formules atomiques représentent un poids double et un volume double, leur volume étant égal à celui de $H^2 = 2$ volumes.

	EN ÉQUIVALENTS.		EN POIDS ATOMIQUES.	
	Équivalents en poids.	Équivalents en volume.	Poids atomiques.	Volumes.
CO	14	1	28	2
CO ²	22	1	44	2
SO ²	32	1	64	2
SO ³	40	1	80	2
CS ²	58	1	76	2, etc.

3° Quand les corps renferment deux sortes d'éléments, les uns dont les poids atomiques sont identiques avec les équivalents, et les autres dont les poids atomiques sont doubles, deux cas se présentent :

a. Quand l'équivalent du corps composé ne représente qu'un volume de vapeur ($H = 1$ étant pris pour unité de volume) ⁽¹⁾, on double l'exposant des éléments dont les poids atomiques et les équivalents se confondent.

⁽¹⁾ Rappelons que ces formules, qui dans la notation atomique représentent un volume de vapeur, en représentent deux dans la notation en équivalents; ici l'unité de volume est différente, car elle correspond à 8 d'oxygène, qui occupe seulement moitié du volume de l'hydrogène.

	Équivalents.	Poids atomiques.
Eau.	H ₂ O	H ₂ O;
Protoxyde d'azote.	AzO	Az ² O;
Acide sulfurique.	SO ⁴ H	SO ⁴ H ² ;
Sulfate de potassium.	SO ⁴ K	SO ⁴ K ² ;
Chlorure de plomb.	PbCl	PbCl ² ;
Azotate de zinc.	AzO ⁵ Zn	Az ² O ⁵ Zn = (AzO ⁵) ² Zn.

b. Quand la formule équivalente correspond à 2 volumes de vapeur (H = 1 étant l'unité de volume)⁽¹⁾, on dédouble l'exposant des éléments dont le poids atomique est double de l'équivalent :

	Équivalents.	Poids atomiques.
Alcool.	C ² H ⁶ O ²	C ² H ⁶ O;
Acide azotique.	AzO ⁵ H	AzO ⁵ H;
Bioxyde d'azote.	AzO ²	AzO;
Acide acétique.	C ⁴ H ⁴ O ⁴	C ² H ⁴ O ² ;
Gaz des marais.	C ² H ²	(H ⁴).

COMPARAISON DES DEUX THÉORIES.

Dans l'exposé des deux théories nous avons eu l'occasion d'indiquer les avantages et les inconvénients propres à chacun des procédés de détermination.

Rappelons-les en quelques mots : 1° Les équivalents fixés d'après des conventions discutables, représentent des rapports pondéraux, leur fixation

⁽¹⁾ En équivalents, ces formules représentent 4 volumes, l'unité de volume étant 8 d'oxygène.

a été nécessaire au développement de la chimie, mais ils ne représentent rien de plus que ces rapports pondéraux.

2° Ils ne tiennent compte d'aucune des relations physiques qu'on observe avec les poids atomiques et avec les poids moléculaires. Ils ne concordent pas avec la loi de Dulong et Petit, et quand on veut les faire concorder avec la loi de l'isomorphisme, on est obligé d'abandonner les conventions admises tout d'abord.

3° Ils ne tiennent pas compte des densités gazeuses; les équivalents des corps composés représentent des volumes de vapeur différents: les équivalents de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, de l'acide bromhydrique, etc., occupent des volumes doubles des équivalents de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux, etc.

4° La notion de l'équivalent rappelle une idée fausse; l'expression est impropre.

5° Les poids atomiques s'accordent avec la loi de l'isomorphisme.

6° En étudiant plus tard la classification des éléments, d'après Mendéléeff, nous verrons qu'il existe entre ces poids atomiques des relations extrêmement importantes et qui mènent à des résultats de premier ordre.

7° Dans la théorie atomique, tous les corps com-

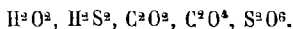
posés (poids moléculaires), sont considérés sous un même volume de vapeur.

8° Les poids atomiques actuels, qui indiquent plus de rapports, plus d'analogie que les équivalents, leur sont donc préférables.

Comparons maintenant les deux théories au point de vue de la notation. La notation en équivalents a-t-elle au moins l'avantage de présenter une uniformité telle que tous ses partisans représentent les mêmes corps par les mêmes formules? Il est facile de montrer qu'il n'en est pas ainsi.

Gay-Lussac adoptait le chiffre 9,1 pour l'équivalent de l'aluminium, tandis qu'on adoptait généralement le chiffre 13,75. Pour quelques-uns l'équivalent du silicium est de 21 (établi par Berzélius) et la silice a pour formule SiO^3 ; pour d'autres, l'équivalent est 14 et la silice SiO^2 .

Pour les corps composés, on écrit en équivalents HO , HIS , CO , CO^2 , SO^3 ; M. Berthelot, voulant avec raison tenir compte des densités gazeuses et comparer tous les corps composés sous un même volume, écrit d'ordinaire :



Pour les sels, il double leur formule et les écrit comme le voulaient Davy et Dulong, tout en gardant les poids équivalents des éléments. Le sulfate de po-

tasse par exemple est SO^5, KO pour la plupart de ceux qui emploient la notation en équivalents ; pour M. Berthelot, le sulfate de potassium est $\text{S}^2\text{O}^8\text{K}^2$; l'acide oxalique sera écrit par les uns $\text{C}^2\text{O}^5, \text{HO}$: M. Berthelot en double la formule et l'écrit $\text{C}^4\text{O}^8\text{H}^2$; la notation en équivalents de M. Berthelot n'est donc pas la notation en équivalents de MM. Deville et Pelouze.

Dans sa notation, M. Berthelot arrive à des formules où il y a toujours 2 équivalents d'oxygène (égal à 8), 2 équivalents de carbone (égal à 6) ; de telle sorte que l'oxygène n'entre jamais dans une formule pour une valeur égale à 8, mais bien pour une valeur double ; même raisonnement pour le carbone, qui entre pour une valeur égale à 12. N'est-ce pas reconnaître que le nombre proportionnel du carbone est de 12, et que celui de l'oxygène est de 16, chiffres qui sont ceux des poids atomiques, et l'illustre savant ne dit-il pas lui-même : « L'équivalent de carbone peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12, ce qui simplifie toutes les formules ? Pour l'oxygène et le soufre, il y a certainement quelque avantage en chimie organique à en doubler aussi l'équivalent, mais ces avantages semblent compensés en chimie minérale, parce que la notation nouvelle détruit le parallélisme des réactions entre les chlorures et les sulfures, les oxydes, et complique dès lors l'exposé de la science. »

Cette dernière raison nous semble d'ordre très secondaire, et je ne vois pas quel intérêt on retire pour l'enseignement d'écrire en équivalents AgCl et AgO , au lieu de la notation atomique AgCl , et Ag^2O .

Ainsi, les auteurs qui adoptent les équivalents n'ont même pas l'uniformité dans la notation des corps composés.

Dans la notation atomique, au contraire, il n'y a aucune divergence entre les chimistes, ils adoptent les mêmes poids atomiques pour les corps simples, les mêmes poids moléculaires pour les corps composés, ils ont la plus parfaite unité de notation.

CHAPITRE VI

THÉORIE ATOMIQUE (SUITE)

Relations numériques des éléments. — Classification de Mendéléeff. —
Volumes atomiques et volumes moléculaires.

RELATIONS NUMÉRIQUES DES ÉLÉMENTS.

Il existe entre les poids atomiques des éléments analogues par leurs propriétés chimiques, des relations numériques qui ont été signalées par un grand nombre de chimistes. Ainsi les éléments de la famille de l'oxygène ont des poids atomiques multiples de 16 :

Oxygène.	Soufre.	Sélénium.	Tellure.
16	32	80 (79)	128

Le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum ont des poids atomiques multiples de 8.

Magnésium.	Calcium.	Strontium.	Baryum.
24	40	88	136

et il est à remarquer qu'en comparant deux à deux les éléments de ces séries, on observe entre eux une différence constante de 8.

Oxygène. .	16	Soufre. .	32	Sélénium	80	Tellure .	128
Magnésium	24	Carbone.	40	Strontium	88	Baryum .	136
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 8		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 8		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 8		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 8

M. Dumas fait remarquer que, pour ces éléments, comme pour ceux de la famille du lithium, les nombres proportionnels font partie de progressions $a + nd$.

	Oxygène.	Soufre.	Sélénium.	Tellure.
$d = 16$	a	$a + d$	$a + 4d$	$a + 7d$
$a = 16$	16	32	80	128
	Magnésium.	Calcium.	Strontium.	Baryum.
$d = 16$	a	$a + d$	$a + 4d$	$a + 7d$
$a = 24$	24	40	88	136
	Lithium.	Sodium.	Potassium.	
$d = 16$	a	$a + d$	$a + 2d$	
$a = 7$	7	25	39	

De même pour la famille du fluor :

Fluor.	$14 + 5 = 19$
Chlore	$2.14 + 7,5 = 35,5$
Brome	$5.14 + 10 = 80$
Iode	$8.14 + 12,5 = 126,5$

Dans les familles de corps analogues, on remarque que les propriétés physiques se modifient avec les poids atomiques ; le point de fusion et le point d'ébullition s'élèvent en même temps que le poids atomique ; souvent il en est de même des densités ; le chlore est gazeux, le brome liquide, l'iode solide.

La densité du brome est sensiblement la moyenne entre celle du chlore liquide et celle de l'iode.

On a pu arriver à établir quelques relations curieuses entre des éléments d'une même famille, mais qui ont été à peu près sans influence sur les progrès de la science.

CLASSIFICATION DE MENDELÉEFF.

Des relations plus importantes ont été établies dernièrement par M. Mendéléeff, qui a eu l'idée, non pas de comparer seulement les poids des éléments d'une même famille, mais de comparer entre eux les poids atomiques de tous les éléments.

En inscrivant ces éléments à la suite les uns des autres, d'après l'accroissement de leurs poids atomiques, il a observé que les propriétés des corps simples sont fonctions des poids atomiques et que cette fonction est périodique.

L'hydrogène qui n'entre dans aucune série étant mis à part, il écrit à la suite les éléments qui ont le plus faible poids atomique. Pour les 7 premiers termes

Li	Cl	Bo	C	Az	O	Fl
7	9,4	11	12	14	16	19

on constate dans leurs propriétés physiques des relations régulières : la volatilité et la fusibilité

vont en diminuant du premier terme, le lithium, jusqu'au carbone, puis elles augmentent brusquement avec les trois derniers termes qui sont gazeux. Le même accroissement s'observe dans les densités en allant du lithium au carbone :

	Li	Cl	Bo	C
$d = . . .$	0,59	2,1	2,68	5,5

Les 3 derniers termes étant gazeux, sont naturellement moins denses. Après cette série de 7 corps simples, nous trouvons, en continuant de les écrire d'après l'accroissement des poids atomiques, la série :

Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
23	24	27,5	28	31	32	35,5

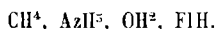
Même remarque pour la fusibilité et la volatilité, qui diminuent du 1^{er} au 4^e terme; puis elles augmentent de nouveau : le phosphore et le soufre sont facilement fusibles, volatils à des températures peu élevées, le chlore est gazeux. Les densités vont également en augmentant du sodium au silicium, puis diminuent du phosphore au chlore :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
$d =$	0,97	1,75	2,67	2,49	2,54 ⁽¹⁾	2,04	gazeux.

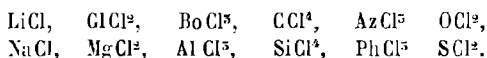
Les propriétés chimiques suivent une variation

(1) Densité du phosphore rouge cristallisé.

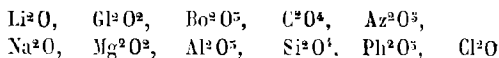
également périodique. Dans la première série, les 5 premiers termes (*Lithium, Glucinium, Bore*) ne se combinent pas à l'hydrogène, les 4 derniers éléments s'y combinent, mais en proportion décroissante du carbone au fluor :



Dans les deux séries, sauf pour le fluor, les éléments se combinent au chlore ; le nombre d'atomes de chlore va en augmentant jusqu'au 4^e terme, pour diminuer ensuite avec la même régularité :



Pour l'oxygène, la puissance de combinaison va en augmentant du 1^{er} terme au dernier dans chaque série, de sorte qu'après les 7 premiers termes, elle diminue pour croître de nouveau ; c'est ce qu'indiquent les formules des composés les plus riches en oxygène fournis par chaque élément :



(On a doublé les formules de la glucine G^2O , de la magnésie MgO , de l'acide carbonique CO^2 , et de la silice SiO^2 , pour montrer plus clairement l'accroissement du nombre des atomes d'oxygène pour un même nombre d'atomes des éléments.)

De plus, dans chacune de ces deux séries, les 2 premiers termes sont des oxydes basiques puissants, le 3^e terme un acide faible comme l'acide borique, ou une base indifférente, comme l'alumine; les derniers termes sont des acides énergiques.

Ces quatorze éléments constituent donc deux séries présentant le même ordre de variations dans les propriétés physiques et les propriétés chimiques.

Ces séries sont appelées par M. Mendéléeff des périodes, l'une commençant avec le lithium et l'autre avec le sodium. Il a rangé ensuite tous les éléments en séries présentant le même changement périodique, et de ses recherches il a formulé comme une loi la proposition suivante :

« Les propriétés des corps simples sont en relations périodiques avec leurs poids atomiques. »

Après le chlore qui ferme la 2^e période, viennent le potassium et le calcium :

	K	Ca
<i>Poids atomiques.</i>	59	40;

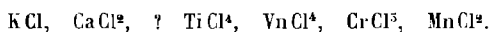
mais, comme jusqu'au 16^e terme, les poids atomiques ne diffèrent au maximum que de 3 ou 4 unités, et que l'élément dont le poids atomique est le plus voisin de celui du calcium est le titane avec 48 pour poids atomique, M. Mendéléeff a supposé entre ces deux éléments l'existence probable d'un élément

inconnu avec un poids atomique voisin de 44. La 3^e série renferme alors les 7 termes suivants :

K	Ca	?	Ti	Vn	Cr	Mn
39	40	44	48	51	52,4	54,8

Les deux premiers termes donnent des combinaisons oxygénées qui sont des bases énergiques; les derniers, outre des oxydes salifiables, donnent avec l'oxygène des acides énergiques.

Le degré de saturation par le chlore va en croissant, puis en décroissant, comme dans les deux premières séries :



Quant aux densités, elles vont en croissant du premier au dernier terme. De plus cette période est augmentée de 3 termes. A la suite du chrome et du manganèse, M. Mendéléeff a ajouté 3 termes, le fer, le cobalt et le nickel, dont les propriétés sont voisines et les poids atomiques très rapprochés, de telle sorte que la 3^e série est ainsi conçue :

K	Ca	?	Ti	Vn	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
39	40	44	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6

C'est ce que M. Mendéléeff appelle une grande période, donnant à la première série le nom de période typique et, à la seconde, le nom de petite

période. Après la grande période, vient de nouveau une petite période, et la même alternance continue.

Le tableau suivant indique comment, en partant de ces principes, M. Mendéléeff est arrivé à ranger tous les éléments. Les lacunes correspondent à des éléments inconnus, et qu'il reste à découvrir.

Il est à remarquer que les éléments de la période typique présentent deux à deux avec les éléments placés en-dessous une différence qui varie entre 14,7 et 16,5.

Entre la 2^e et la 3^e période, la différence est de 16 à 19,7 ; pour les autres elle est de 24.

TABLEAU.

CLASSIFICATION

PÉRIODE TYPIQUE.	H = 1 Poids atomiques. . . Densités	Li	Gl	Bo
		7.02 0.59	9.3 2.1	11.1 2.68
PETITE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Na	Mg	Al
		23 0.97	24 1.74	27.3 2.49
GRANDE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	K.	Ca	?
		39.14 0.86	39.90 1.57	44 »
PETITE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Cu	Zn	Ga
		63.5 8.8	64.9 7.45	69.9 5.96
GRANDE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Rb	Si	Y
		85.2 1.52	87.2 2.50	89.6 »
PETITE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Ag	Cd	In
		108 10.5	111.6 8.65	113.4 7.42
GRANDE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Cs	Ba	Ce
		132.45 »	136.8 3.75	137 »
PETITE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	?	?	?
GRANDE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	?	?	Er
		» »	» »	170.6 »
PETITE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	Au	Hg	Tl
		196.2 19.3	200 13.59	203.6 11.86
GRANDE PÉRIODE.	Poids atomiques. . . Densités	?	?	?
		» »	» »	» »

DE MENDELÉEFF.

C 12 3.3	Az 14.04 »	O 15.96 »	Fl 19.1 »			
Si 28 2.56	Ph 31 2.3	S 32 2.04	Cl 35.5 4.58			
Ti 48 »	V 51.2 5.5	Cr 52.4 6.8	Mn 54.8 8	Fe 55.9 7.8	Co 58.6 8.5	Ni 58.6 8.8
? 72 »	As 74.9 5.67	Se 78 4.6	Br 79.75 2.97			
Zr 90 4.15	Nb 94 6.27	Mo 95.8 8.6	? » »	Ru 105.5 11.3	Rh 104.2 12.1	Pd 106.2 11.5
Sn 117.8 7.29	Sb 122 6.77	Te 128? 6.25	I 127 4.95			
La 139 »	? 142 »	Di 147 »	? 148 »	? ?	? ?	? ?
? » »	? ?	? ?	? ?			
? » »	Ta 182 10.8?	W 184 19.13	? » »	Os 198.6 21.4	Ir 196.7 21.15	Pt 196.7 21.15
Pb 206.4 11.83	Bi 210 9.82	? ?	? ?	?		
Th 253.9 7.7	? ?	U 240 18.3	? ?	? ?	? ?	? ?

L'examen de ce tableau montre que les colonnes verticales renferment les éléments qui ont le plus d'analogies chimiques ; ainsi le lithium, le sodium, le potassium sont dans la même colonne verticale ; il en est de même du magnésium, du calcium, du strontium, du baryum, et dans une autre colonne verticale, on trouve l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine. Le chrome est placé avec raison dans la série du soufre, puisqu'il donne un acide CrO^5 analogue à l'anhydride sulfurique ; et que les chromates sont isomorphes avec les sulfates. Le manganèse paraît singulièrement placé dans la série du chlore, mais l'acide perchlorique Cl^7O^7 et l'acide permanganique M^7O^7 sont à rapprocher, le perchlorate et le permanganate de potasse étant isomorphes. Ces relations qui ont apparu dès l'établissement des 3 premières séries ont guidé M. Mendéléeff dans l'établissement des autres séries. C'est ainsi que le zinc est venu se placer sous le magnésium, les sulfates de zinc et de magnésium étant isomorphes.

Cette classification offre plus d'un côté faible : le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, surtout les 3 premiers éléments ont beaucoup d'analogies ; ils forment une famille naturelle qui est placée dans une série horizontale, au lieu d'être placée dans une série verticale. Rien ne rappelle l'isomorphisme des sels chromiques et ferriques avec les sels aluminiques.

Si le poids du tellure est réellement 128, il devrait être placé horizontalement après l'iode, dont le poids atomique est moins élevé, ce que l'on ne peut faire, car on séparerait le tellure du sélénium, et l'iode du brome.

Dans une même série verticale, on trouve en outre des corps qu'il est difficile d'y admettre; ainsi le cuivre, quoiqu'il donne un oxyde cuivreux Cu^2O , analogue à l'oxyde de potassium K^2O , paraît difficilement à sa place dans la série des métaux alcalins.

Cette classification n'est donc pas à l'abri de toute critique. Ses imperfections tiennent en partie à ce que l'histoire de certains métaux n'est pas suffisamment connue, et que leur poids atomique n'est pas rigoureusement déterminé.

Ce qu'elle présente de remarquable, c'est d'avoir pour la première fois indiqué des relations qui ont embrassé tous les éléments de la chimie, d'avoir prévu l'existence d'éléments non encore isolés et d'avoir montré combien il reste de corps simples à découvrir. Les propriétés physiques et chimiques étant fonctions des poids atomiques et en relations périodiques avec ceux-ci, l'histoire de ces éléments inconnus a pu être faite avec une approximation suffisante; M. Mendéléeff a décrit plusieurs de ces éléments hypothétiques.

Par exemple il avait supposé l'existence de deux éléments placés entre le zinc et l'arsenic dans la

colonne horizontale, le premier appartenant à la famille de l'aluminium (3^e colonne verticale) et ayant un poids atomique de 68, le second dans la famille du carbone (4^e série verticale) et d'un poids atomique égal à 72.

Le premier de ces corps, appelé par M. Mendeléeff *ékaluminium*, aurait, disait-il, pour poids atomique environ 68; pour densité 5,9 : son oxyde serait Ek^2O^3 , soluble dans les acides et les alcalis, et donnerait avec les sulfates alcalins, des sels doubles constitués comme l'alun. Cet oxyde serait réductible par le charbon; le métal serait fixe et fusible à basse température.

Peu de temps après, M. Lecoq de Boisbaudran découvrait un métal nouveau, dont il poursuivait la recherche depuis de longues années, en se basant sur des considérations toutes différentes de celles de M. Mendeléeff. Ce métal, le *gallium*, répond au signalement de l'ékaluminium; son poids atomique est de 69,9; sa densité de 5,96. Il forme un oxyde Ga^2O^3 , réductible par le charbon, amorphe, soluble dans les acides et les alcalis, donnant un alun; le métal est fixe et fond à 29°⁽¹⁾.

La découverte du gallium est venue apporter une confirmation éclatante aux vues de M. Mendeléeff, et

(¹) Le *Scandium*, récemment découvert, vient remplir la lacune qui existe dans la 5^e série verticale entre l'aluminium et le gallium.

tout nous porte à croire que les autres lacunes seront un jour comblées.

Sans présenter tous les caractères d'une loi précise, encore est-il que ces relations sont l'indice d'une loi plus générale qui nous échappe encore.

La classification de M. Mendeléeff n'étant possible qu'avec les nombres proportionnels, dits *poids atomiques*, tous ces rapprochements eussent été méconnus avec les nombres proportionnels, dits *équivalents*; elle est une preuve nouvelle de l'intérêt et des ressources que présentent les poids atomiques actuels.

VOLUMES ATOMIQUES ET VOLUMES MOLÉCULAIRES

A l'état gazeux, les molécules occupent un égal volume; à l'état solide, elles occupent des volumes différents. Les rapports de ces volumes sont appelés *volumes moléculaires*; on les détermine en divisant les poids moléculaires par les densités.

Les volumes relatifs qu'occupent les atomes sont appelés *volumes atomiques*; ils sont égaux aux quotients des poids atomiques par les densités.

Les chiffres ainsi obtenus ne donnent pas seulement le volume occupé par l'atome ou par la molécule. La matière n'étant pas continue, mais formée de particules séparées par des intervalles, le volume atomique comprend en outre une partie de l'espace

qui sépare les atomes. La même observation s'applique aux volumes moléculaires.

Par la comparaison des volumes atomiques et des volumes moléculaires, on a tenté d'établir des relations entre le poids de l'atome ou de la molécule et la densité du corps; on n'est arrivé à rien de bien précis. La densité d'un corps solide est en effet trop variable, elle dépend de l'état physique des corps, et se modifie suivant que le corps est amorphe ou cristallisé, qu'il a, comme les métaux, subi la solidification après la fusion, le battage ou le laminage.

Quelques éléments de la même famille offrent bien certaines relations entre leurs poids atomiques et leurs densités, celles-ci étant inversement proportionnelles aux poids atomiques. En d'autres termes, ces éléments ont un même volume atomique, ou des volumes très voisins; tels sont le soufre et le sélénium :

	Soufre.	Sélénium.
Poids atomiques	32	79
Densités	2,4	4,6
Volumes atomiques	15,7	17

Ce sont là plutôt des coïncidences. Les corps les plus voisins, comme le calcium, le strontium, le baryum, ont des volumes atomiques très différents; le volume atomique croît en même temps que le poids atomique, mais nullement suivant la même progression.

Tout ce que l'on sait des volumes atomiques a été observé par M. Mendéléeff. Comme les densités croissent pour chaque période de sa classification jusqu'à un certain point pour décroître ensuite, les volumes atomiques étant en raison inverse des densités, décroissent jusqu'à ce même point de la série périodique pour croître ensuite avec les poids atomiques.

Quant aux volumes moléculaires, on peut en tirer quelque parti pour la fixation théorique de la densité de quelques corps solides et liquides. Ces relations ont été établies par M. Mendéléeff et par M. Seménoff.

Les molécules à l'état de gaz ou de vapeur occupant le même volume, les volumes moléculaires des corps à l'état gazeux sont égaux ; en effet, de l'équation $PM = DV \cdot 28,88$, nous avons $\frac{PM}{DV} = 28,88$, donc les volumes moléculaires $\frac{PM}{DV}$ des gaz ou des vapeurs sont égaux.

De telle sorte que dans une réaction entre corps gazeux effectuée par double décomposition, c'est-à-dire sans condensation, et donnant naissance à des corps gazeux, la somme des volumes moléculaires des corps formés est égale à la somme des volumes moléculaires des corps constituants.

Les corps liquides ayant une très faible compres-

sibilité, on peut supposer que, dans les réactions par double décomposition entre les liquides et les solides, les volumes ne sont pas changés, et que la somme des volumes moléculaires formés est sensiblement égale à la somme des volumes moléculaires des corps constituants ; exemple :

	AzO^5H	+	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	=	$\text{AzO}^5, \text{C}^2\text{H}$	+	H^2O
	Acide azotique.		Alcool.		Éther azotique.		Eau.
PM	65	+	46	=	91	+	18
d	1,55		0,79		1,151		1
$\text{VM} = \frac{\text{PM}}{d}$	40,54	+	57,62	=	80,51	+	18
	98,16				98,31		

En comparant un grand nombre de doubles décompositions entre des corps liquides ou des corps liquides ou solides, on observe l'égalité des volumes moléculaires. Étant connues les densités des corps constituants et celle de l'un des corps produits, on peut déduire le volume moléculaire et par suite la densité de l'autre.

Soit à calculer la densité de l'éther azotique, connaissant la densité de l'alcool et de l'acide azotique. Nous avons $\text{VM} = 40,54 + 57,62 - 18 = 80,16$. Du volume moléculaire 80,16, nous déduisons la densité :

$$d = \frac{\text{PM}}{\text{VM}} = \frac{91}{80,16} = 1,135,$$

chiffre peu différent du chiffre observé.

Quand un des deux corps produits est l'eau, dont le volume moléculaire est 18, il s'ensuit que le volume moléculaire du corps formé en même temps est égal à la somme des volumes moléculaires des corps constituants, moins le volume moléculaire de l'eau (Berthelot).

Comme la densité varie avec la température, et que les relations précédentes ont été établies sur des densités prises entre 0° et 25°, elles ne constituent qu'une loi approchée; on peut cependant calculer les densités avec une approximation suffisante, car elles varient peu entre les températures où elles ont été comparées.

CHAPITRE VII

THÉORIE ATOMIQUE (FIN)

De l'atomicité ou valence des atomes. — Des formules de constitution. — Conclusion.

ATOMICITÉ OU VALENCE DES ATOMES.

Lors de l'établissement des nombres proportionnels, on avait constaté, avons-nous dit, que ces nombres pour certains éléments possèdent une même valeur de combinaison ou de substitution, aussi leur avait-on donné le nom d'*équivalents*. 108 d'argent et 23 de sodium se combinent à 35,5 de chlore : ces deux quantités d'argent et de sodium sont équivalentes; de même à 108 d'argent, 23 de sodium, on peut unir 35,5 de chlore ou 80 de brome ou 127 d'iode : ces quantités sont également équivalentes.

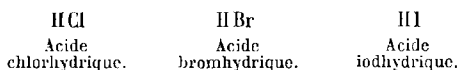
Il nous a été facile de montrer qu'en généralisant ces faits particuliers et considérant les nombres proportionnels de tous les corps simples comme des quantités équivalentes, on avait été plus loin que l'observation.

Il n'en est pas moins vrai que, pour certains groupes d'éléments, on observe une égale puissance

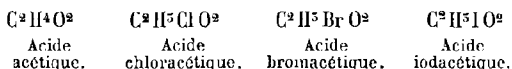
de combinaison et de substitution. On a donc cherché à établir l'équivalence propre à chaque groupe d'éléments; à cette puissance de combinaison, on a donné le nom d'*atomicité* ou de *valence* des *atomes*.

En comparant les composés que fournissent les éléments en s'unissant à l'hydrogène, on aperçoit que ceux-ci ont une puissance de combinaison variable.

Le chlore, le brome, l'iode s'unissent à un seul atome d'hydrogène :



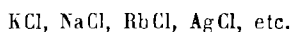
Relativement à l'hydrogène, ces trois éléments sont dits *univalents*, ou *monoatomiques*. L'hydrogène lui-même est univalent, puisqu'il est saturé par un seul atome de chlore, de brome ou d'iode. Cette valeur de combinaison est égale à la valeur de substitution, car l'atome d'hydrogène peut être remplacé dans les combinaisons par un atome de chlore, de brome ou d'iode :



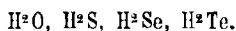
Ces corps soumis à l'action de l'hydrogène naissant, régénèrent l'acide acétique en remplaçant

l'atome de chlore, de brome ou d'iode par un atome d'hydrogène.

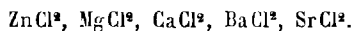
Les métaux alcalins et l'argent sont des éléments univalents ou monoatomiques; ils ne forment pas de combinaisons avec l'hydrogène, mais ils s'unissent au chlore, univalent comme l'hydrogène, et n'en fixent qu'un atome :



L'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure fixent deux atomes d'hydrogène :



Ils sont *bivalents* ou *diatomiques*. Pour d'autres éléments, la valence est mesurée par la nature des combinaisons chlorées. Le zinc, le magnésium, le calcium, le baryum, le strontium, sont divalents, leurs chlorures étant :



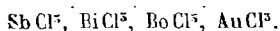
L'azote, le phosphore, l'arsenic se combinent avec trois atomes d'hydrogène :



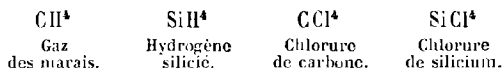
ils sont *trivalents* ou *triatomiques*.

L'antimoine, le bismuth, le bore, l'or, sont aussi

trivalents, comme il ressort de l'examen de leurs chlorures :



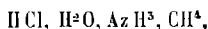
Enfin le carbone, le sélénium, sont *quadrivalents* ou *tétratomiques* :



Il en est de même de l'étain, qui donne un chlorure Sn Cl^4 .

Par conséquent les éléments constituent des groupes ayant chacun une puissance de combinaison propre.

Dans ces différentes combinaisons



le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbone ne pouvant fixer plus d'hydrogène, on dit que ces éléments sont *saturés*. La saturation peut aussi avoir lieu par des éléments polyatomiques. Par exemple le carbone quadrivalent est saturé dans l'oxychlorure de carbone CO Cl^2 , par un atome d'oxygène bivalent et par deux atomes de chlore univalents; dans l'acide cyanhydrique CAzH , le carbone est saturé par un atome d'azote trivalent et par un atome d'hydrogène.

Voilà la doctrine de l'atomicité ou valence des éléments dans sa simplicité, mais elle offre des diffi-

cultés réelles. L'atomicité n'est pas une propriété absolue; un élément ne conserve pas la même puissance de combinaison vis-à-vis d'éléments divers de même atomicité.

Le phosphore nous en donne un exemple; il se combine seulement avec trois atomes d'hydrogène; il est donc trivalent vis-à-vis de l'hydrogène. Il forme aussi avec le chlore un composé où il est trivalent, le trichlorure de phosphore Ph Cl^3 , analogue à l'hydrogène phosphoré Ph H^3 ; mais tandis que Ph H^3 ne peut plus fixer d'hydrogène et que le phosphore y est saturé, le trichlorure Ph Cl^3 peut fixer deux autres atomes de chlore pour former le pentachlorure, ou perchlorure de phosphore Ph Cl^5 , dans lequel le phosphore est pentatomique. Même observation pour l'antimoine, il donne l'hydrogène antimonié Sb H^3 , le trichlorure d'antimoine Sb Cl^3 et le pentachlorure Sb Cl^5 . Ces éléments fonctionnent donc tantôt comme trivalents, tantôt comme quintivalents. L'azote est trivalent dans Az H^3 , quintivalent dans le chlorhydrate d'ammoniaque $\text{Az H}^3 \text{Cl}$, où il fixe 5 atomes univalents.

L'iode est généralement univalent, cependant dans le trichlorure d'iode ICl^3 , il fonctionne comme trivalent.

Le carbone est quadrivalent, et ses quatre atomicités sont satisfaites dans le gaz des marais CH^4 , le chlorure de carbone CCl^4 . Dans l'oxyde de carbone

CO, il n'est pas saturé et fonctionne comme bivalent, mais l'oxyde de carbone peut fixer un atome d'oxygène pour donner l'acide carbonique CO_2 , ou deux atomes de chlore pour former l'oxychlorure COCl_2 , combinaisons dans lesquelles le carbone est arrivé à sa limite de saturation.

Les groupes d'éléments peuvent donc présenter deux sortes de valence : l'azote, le phosphore sont tantôt trivalents, tantôt quintivalents ; le carbone est bivalent ou quadrivalent.

Le soufre, qui appartient au groupe de l'oxygène, est bivalent comme lui, et cependant dans certaines combinaisons il fonctionne comme quadrivalent. Le plomb, bivalent dans presque tous les sels, est quadrivalent dans le plomb-tétréthyle $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Il y a donc pour chaque élément une valence maximum qui ne s'exerce pas vis-à-vis de tous les éléments auxquels il s'unit : la valence maximum du phosphore, la quintivalence, s'observe dans ses combinaisons avec le chlore et non dans ses combinaisons avec l'hydrogène.

Il est à remarquer que ces valences marchent par paires : le soufre et le plomb, ordinairement bivalents, sont quelquefois quadrivalents ; le carbone n'est que bivalent ou quadrivalent ; le phosphore, l'antimoine sont tri ou quintivalents. On ne connaît qu'une exception pour l'azote, qui dans le bioxyde d'azote AzO est bivalent.

Ces variations de la valence, dont on pourrait donner d'autres exemples, sembleraient devoir faire rejeter toutes les considérations basées sur la puissance de combinaison des éléments, puisque cette puissance de combinaison n'a rien d'absolu et que nous ignorons pour le moment à quelle loi elle obéit.

Mais dans la grande majorité des combinaisons, l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, les métaux alcalins et l'argent sont monoatomiques; on ne connaît qu'une exception pour le chlore (l'acide perchlorique), et deux exceptions pour l'iode (le trichlorure d'iode et l'acide periodique). L'oxygène et les éléments de sa famille fonctionnent le plus ordinairement comme diatomiques, et quelquefois comme tétratomiques, mais jamais ne présentent de valence d'ordre impair; les éléments de la famille de l'azote sont tri ou pentatomiques (sauf dans le bioxyde d'azote).

En considérant ces faits et sans nous préoccuper des exceptions, nous pouvons tirer de la doctrine de la valence des éléments des notions précieuses, qui ont puissamment contribué aux progrès les plus récents de la chimie, surtout de la chimie organique. Elle a permis d'établir des formules de constitution, qui ont amené la réalisation de synthèses importantes.

Quatre éléments seulement contribuent à former la presque totalité des composés organiques; le carbone qui en est l'élément essentiel et qui les caracté

rise, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; quelques-uns renferment en outre du chlore, du brome, du phosphore, du soufre, et plus rarement d'autres corps simples.

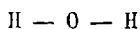
Pour tous ces éléments, les atomistes admettent que l'hydrogène est toujours univalent, le carbone quadrivalent, l'oxygène bivalent, le soufre bivalent, quelquefois quadrivalent, l'azote le plus souvent trivalent, mais quintivalent dans les sels analogues au chlorhydrate d'ammoniaque.

Avec ces notions, on arrive, en procédant du simple au composé, à établir les formules de constitution des corps.

FORMULES DE CONSTITUTION.

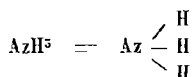
Dans l'acide chlorhydrique HCl, l'acide bromhydrique HBr, l'acide iodhydrique HI, les éléments sont fixés l'un à l'autre, ils se saturent réciproquement.

Dans l'eau où il y a H² pour O, les 2 atomes d'hydrogène ne peuvent être fixés l'un à l'autre; ils ne se saturent pas réciproquement comme dans la molécule H², ils sont réunis dans la molécule par l'intermédiaire de l'oxygène bivalent qu'ils saturent et par qui ils sont saturés; la formule de constitution de l'eau



l'indique suffisamment.

Pour l'ammoniaque, l'azote est le lien qui unit les trois atomes d'hydrogène dans la molécule. Dans la formule de constitution, nous indiquons par des traits ce qu'il est permis d'appeler des points d'attache :

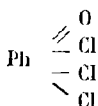


Pour le carbone tétratomique, les formules de constitution du gaz des marais CH^4 et du tétrachlorure de carbone CCl^4 sont analogues,



Ce sont des formules de constitution extrêmement simples ; on peut se dispenser de les développer ainsi ; les formules H^2O , AzH^3 , CH^4 , CCl^4 suffisent, du moment qu'on admet la bivalence de l'oxygène, la trivalence de l'azote, la quadrivalence du carbone.

Arrivons à une formule plus complexe, celle de l'oxychlorure de phosphore Ph O Cl^5 ; dans ce composé, le phosphore est quintivalent ; deux de ses valences sont satisfaites par l'oxygène bivalent et les trois autres par les 3 atomes de chlore univalent. La formule



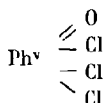
nous représente la façon dont le phosphore est saturé. L'oxychlorure de carbone fournit un exemple du même genre; le carbone quadrivalent est saturé par un atome d'oxygène et deux atomes de chlore :



Pour indiquer dans une formule l'atomicité ou valence des éléments, on affecte quelquefois leurs symboles des signes ', " , ''' , iv , v.

Cl'	univalent;
O''	bivalent;
Az'''	trivalent;
C ^{iv}	quadrivalent;
Ph ^v	quintivalent.

Ainsi on écrit Ph'''Cl³, le trichlorure de phosphore où le phosphore fonctionne comme trivalent, et



l'oxychlorure de phosphore où le phosphore est quintivalent. L'emploi de ces signes est du reste très limité.

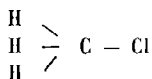
L'établissement de la formule de constitution d'un composé est beaucoup plus difficile quand il renferme un grand nombre d'éléments polyatomiques,

soit l'acide phosphorique PhO^3H^5 , dans lequel on trouve 4 atomes d'oxygène bivalent, 1 atome de phosphore dont la valence maximum est égale à 5, et 3 atomes d'hydrogène. Par quel lien tous ces atomes sont-ils réunis dans la molécule ?

Il nous faut, pour comprendre comment s'établissent les formules de constitution des corps complexes, déterminer ce qu'on appelle la valence des *groupes d'éléments* ou *radicaux*.

Dans l'eau $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, l'oxygène est saturé par deux atomes d'hydrogène qui, eux-mêmes, sont saturés par l'atome d'oxygène. Si nous considérons un quelconque des atomes d'hydrogène de cette formule, nous voyons que cet atome est saturé par une seule des valences de l'oxygène; par conséquent, relativement à cet atome d'hydrogène, c'est le groupe $(-\text{O}-\text{H})$ qui le sature et fonctionne comme univalent. Dans l'acide hypochloreux, $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$, l'atome de chlore est aussi saturé par le groupe $(-\text{O}-\text{H})$ univalent, tandis que l'hydrogène est saturé par le groupe univalent $(-\text{O}-\text{Cl})$.

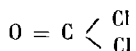
Prenons le gaz des marais CH^4 , il fournit avec le chlore un dérivé de substitution CH^3Cl ; développons cette formule :



le chlore univalent est fixé à une des valences du

carbone qui tient encore 5 atomes d'hydrogène, le groupe CH^5 fonctionne comme univalent.

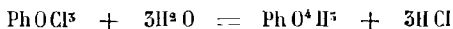
Dans le chlorure de carbonyle, ou oxychlorure de carbone



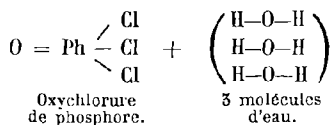
les deux atomes de chlore sont saturés par le groupe CO qui est bivalent.

La valence de ces radicaux ou groupes d'éléments vient donc de ce que ces groupes renferment des éléments plurivalents, dont la valence n'est pas satisfaite. Tel est le cas du groupe $-\text{O}-\text{H}$; bien entendu que ce groupe, appelé *oxhydryle*, n'est pas un corps isolable, une molécule; il ne peut pas exister à l'état libre, car l'oxygène, qui fonctionne toujours par valence paire, y serait univalent; il en est de même du groupe CH^5 , où le carbone est trivalent.

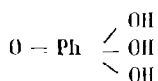
Appliquons ces considérations à l'établissement de la formule de constitution de l'acide phosphorique. L'oxychlorure de phosphore se transforme par l'action de l'eau en une molécule d'acide phosphorique et en trois molécules d'acide chlorhydrique :



Représentons l'eau et l'oxychlorure par leurs formules de constitution :

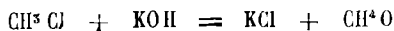


chacun des atomes de chlore s'empare d'un atome d'hydrogène de chaque molécule d'eau pour fournir 3 molécules d'acide chlorhydrique 3 H Cl, et ces atomes de chlore sont remplacés par les trois groupes oxhydrides (—O—H), qui sont univalents ; on a donc

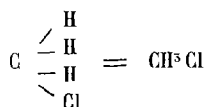


qui représente la formule de constitution de l'acide phosphorique. Des quatre atomes d'oxygène de la molécule, l'un est complètement saturé par le phosphore ; les trois autres le sont par le phosphore et par l'hydrogène. Quant à celui-ci, il n'entre dans la molécule que fixé à l'oxygène, et non pas au phosphore, comme il l'est dans l'hydrogène phosphoré PhH^5 .

Prenons un autre exemple dans la chimie organique, et proposons-nous d'établir la formule de constitution de l'alcool méthylique ou esprit de bois CH^3O . Il se forme dans l'action du chlorure de méthyle sur la potasse :

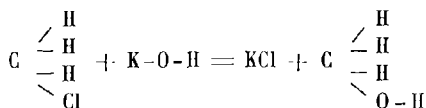


Le chlorure de méthyle est :



la potasse résultant de la substitution d'un atome de potassium à un atome d'hydrogène de l'eau est K-O-H.

Dans la réaction, le chlore s'empare du potassium, et l'oxhydyle (-O-H) vient prendre sa place :

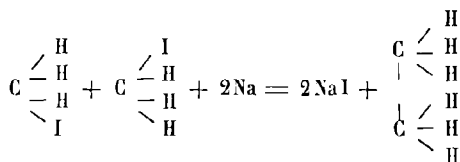


L'examen de cette formule indique que, dans l'alcool méthylique, sur 4 atomes d'hydrogène, 3 seulement sont fixés au carbone ; le quatrième est fixé à l'oxygène ; aussi n'ont-ils pas les mêmes propriétés, l'hydrogène du groupe OH peut être remplacé par un métal alcalin, potassium ou sodium.

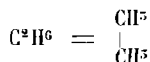
Réduite à ces simples exemples, la doctrine de l'atomicité ne rendrait que de faibles services, mais si nous poussons plus loin l'examen des formules, nous voyons que les atomes d'un même élément peuvent se saturer réciproquement ; on observe ce fait surtout pour le carbone, et la facilité avec laquelle les atomes de carbone peuvent s'unir les uns aux au-

tres explique l'immense variété des combinaisons organiques, fournies par un nombre relativement si petit d'éléments.

Quand on traite le corps $\text{CH}^{\text{I}}\text{Cl}$ ou plus ordinairement le corps $\text{CH}^{\text{I}}\text{I}$ par le sodium, ce métal enlève l'iode, mais ne le remplace pas. Le groupe CH^{I} ne pouvant pas exister à l'état de liberté, deux groupes CH^{I} s'unissent par l'atomicité libre du carbone :

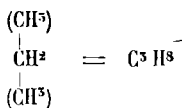


Le carbure

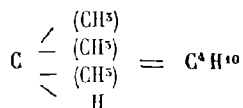


est donc formé par la soudure des deux groupes CH^{I} : chaque atome de carbone épuise sa puissance de combinaison en s'unissant à 3 atomes d'hydrogène et à l'autre atome de carbone.

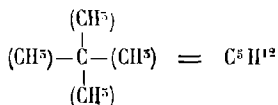
Dans le carbure C^3H^8 , on démontrerait de la même façon qu'un des atomes de carbone a *deux* de ses valences satisfaites par les valences de deux autres atomes de carbone, les autres valences étant satisfaites par de l'hydrogène; c'est ce que nous représente la formule :



On connaît également le carbure



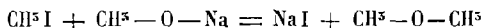
et le carbure



Un des grands avantages des formules de constitution est de montrer la différence des corps isomères, d'indiquer leurs fonctions et leurs propriétés chimiques.

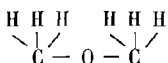
Il existe deux corps de la formule $\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O}$, l'oxyde de méthyle et l'alcool ordinaire. De leur mode de production on déduit leurs formules.

L'oxyde de méthyle se forme dans l'action de l'iode de méthyle sur l'alcool méthylique sodé dont nous connaissons la constitution; nous avons :



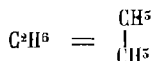
L'oxyde de méthyle est donc formé par deux

groupes méthyle CH^3 , univalents, unis l'un et l'autre à l'oxygène; les atomes de carbone ne sont pas unis entre eux; la formule $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^3$ est une formule de constitution qui développée serait :



mais il est inutile de la développer ainsi, du moment que nous avons constaté que le groupe CH^3 est univalent, qu'il renferme une valence du carbone non satisfaite.

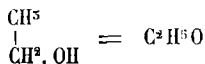
L'alcool dérive d'un carbure



dont le produit de substitution monochloré est



Ce corps, par l'hydrate d'argent $\text{Ag} - \text{O} - \text{H}$, fournit l'alcool dont la formule de constitution



nous montre que les 2 atomes de carbone sont unis entre eux; que l'oxygène est fixé à un seul atome de carbone et à un atome d'hydrogène. Elle le

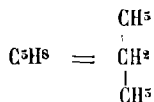
différence complètement de son isomère, l'oxyde de méthyle. Par les deux formules



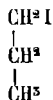
formules moins développées, mais suffisantes, on devine l'origine et on prévoit les réactions de ces deux isomères.

Les formules de constitution permettent de représenter des isoméries plus délicates, pour ainsi dire, de nous rendre compte des différences que présentent des corps de même poids moléculaire et de même fonction chimique, de prévoir enfin le nombre d'isomères correspondant à une même formule brute.

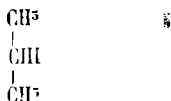
Prenons pour point de départ le *propane* ou hydrure de propyle



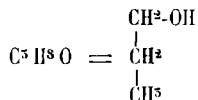
Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'iode fournira deux dérivés iodés isomères, $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$. Dans l'un, l'iode sera substitué à un atome d'hydrogène d'un des groupes CH^3 ; la formule de constitution sera



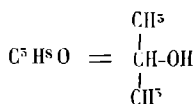
Dans l'autre, il remplacera un atome d'hydrogène du groupe CH^2 : la formule



indiquera sa constitution; soumettons chacun de ces dérivés à l'action des réactifs, ils fourniront des corps isomères : ainsi, avec l'hydrate d'argent $\text{Ag} \cdot \text{O} - \text{H}$, le premier donne l'alcool propylique normal, le même qu'on a retiré des eaux-de-vie de marc :



Le second fournit l'alcool isopropylique

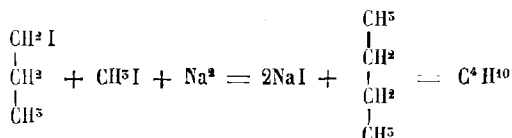


identique avec l'alcool obtenu par M. Friedel dans l'hydrogénation de l'acétone, et à chacun de ces alcools correspondent des dérivés isomères.

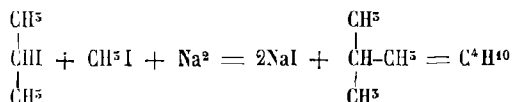
Allons plus loin, et cherchons à calculer le nombre des isomères possibles de la formule $\text{C}^3 \text{H}^8 \text{O}$.

Les deux dérivés iodés du propane traités par l'io-

de méthyle en présence du sodium fournissent deux hydrocarbures isomères de la formule C^4H^{10} :



et



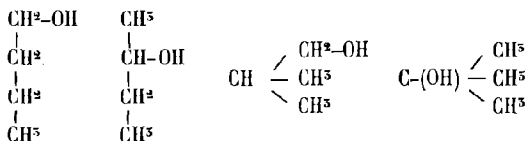
Ces deux hydrocarbures, appelés *butanes* ou *hydrures de butyle*, de la formule brute C^4H^{10} , sont donc :



dans lesquels toutes les atomicités des différents atomes du carbone quadrivalent sont satisfaites.

Chacun de ces deux hydrocarbures, comme le propane, peut fournir deux dérivés iodés qui, traités par l'hydrate d'argent $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}$, remplaceront l'atome d'iode par le groupe $-\text{O}-\text{H}$, de telle sorte qu'il y aura théoriquement quatre alcools butyliques

de la formule brute $C^3H^{10}O$, représentés par les formules de constitution :



et de fait ces quatre alcools sont connus.

On a ainsi pu calculer à l'avance le nombre des isomères d'une formule donnée, et jusqu'à présent les faits sont tous venus confirmer les prévisions théoriques.

CONCLUSION.

La doctrine de l'atonicité et les formules de constitution ont été fort discutées. Dans les attaques dont la théorie atomique a été l'objet, on a mêlé tout à la fois la critique des poids atomiques et la critique de la valence des atomes. Ce sont là des conceptions d'ordre tout différent; la notion de l'atonicité n'est venue qu'après l'établissement des nouveaux nombres proportionnels et en est absolument indépendante. Serait-elle même erronée, cela ne toucherait en rien les raisonnements et les lois qui ont servi à établir les poids atomiques.

On a dit aussi que ces formules sont un jeu de symboles, *une architecture d'atomes*, que ce symbo-

lisme masque la réalité des faits, tout en ayant la prétention de déterminer la place réelle des éléments dans les corps composés. Rien de plus injuste; les règles qui ont présidé à l'établissement des formules de constitution découlent de l'observation rigoureuse des faits; et nul de nous ne s'imagine, avec des figures tracées dans un plan, déterminer la place réelle des atomes dans l'espace : mais en nous indiquant le rapport des atomes entre eux, ces formules, déduites d'un grand nombre de réactions, nous rappellent ces réactions elles-mêmes; elles permettent de synthétiser, en un langage abrégé, les analogies et les relations des corps, de distinguer les composés isomères, de disséquer pour ainsi dire les molécules, de faire prévoir leurs transformations et de nous montrer la voie à suivre pour les reconstituer par synthèse.

Toutes les reproductions des corps naturels réalisées dans ces dernières années, celle de la névrine, de l'alizarine, de l'indigo, de la vanilline, de la rosaniline, des dérivés uriques, les grands travaux accomplis dans la série aromatique, ont eu pour point de départ l'étude de la constitution de ces corps et l'établissement de leurs formules de constitution. Et cette voie si heureuse nous fait espérer d'ici peu de temps la reproduction synthétique des alcaloïdes.

De ce que nous défendons avec chaleur la doctrine de la valence des atomes, est-ce à dire que nous la re-

gardions comme immuable dans sa forme actuelle et comme renfermant le dernier mot de la chimie ? Ce serait faire preuve de peu d'esprit philosophique, méconnaître la transformation continuelle des théories, ces instruments nécessaires de la science, modifiés incessamment par les découvertes nouvelles.

Habitué à diriger nos recherches par la doctrine de l'atomicité, nous en connaissons mieux que nos adversaires les défauts et l'insuffisance. Chaque jour, il se découvre des faits qu'elle peut encore expliquer, et qu'elle a été impuissante à prévoir. Peut-être au moment où elle brille du plus vif éclat, est-elle sur le point, non de disparaître, mais de se transformer. Elle ne disparaîtra pas tout entière, elle renferme des vérités indiscutables, elle se complétera. Ainsi la théorie des types de Gerhardt n'est pas morte, elle est contenue dans la théorie de la valence des atomes, dont elle est une première ébauche, et celle-ci elle-même servira à édifier la théorie qui lui succédera. J'appelle de tous mes vœux l'homme de génie, le Lavoisier ou le Gerhardt auquel nous devons cette transformation qui rajeunira notre science en lui ouvrant de nouveaux horizons, et, de même, les théories se succéderont d'âge en âge, renfermant à chaque éclosion nouvelle une plus grande part de vérité, et tendant par une marche régulière vers cette vérité absolue qu'elles ne sauraient jamais atteindre.

En attendant, nous combattons pour la doctrine actuelle, parce qu'elle est supérieure à toutes celles qu'on lui oppose; *maniée avec prudence*, elle est un outil merveilleux; avec elle, la médiocrité laborieuse même peut apporter sa part de travail utile à l'agrandissement des connaissances chimiques.

En dehors d'elle, sauf quelques individualités puissantes qui se forgent à elles-mêmes leurs outils, et vont, indépendantes, dans le champ des découvertes de la chimie organique, il n'y a qu'impuissance et stérilité.

Aussi est-ce avec une conviction profonde que j'ai écrit ce petit livre, où je me suis simplement efforcé de traduire, en un langage précis, les doctrines des maîtres.

Puissé-je atteindre le but proposé, faire partager cette conviction aux jeunes chimistes et leur apprendre quelles ressources précieuses les nouveaux poids atomiques et la doctrine de la valence des atomes fournissent aux travailleurs.

DEUXIÈME PARTIE

NOTATIONS DIVERSES

CHAPITRE I

POIDS ATOMIQUES ET NOTATION DE BERZELIUS

Symboles, notation et poids atomiques de Berzelius en 1819. — Nouveaux poids atomiques et symboles adoptés en 1826. — Formules des corps composés. — Notation de Wöhler et Liebig, etc.

Dans les pages suivantes je n'ai pas l'intention, je le répète, d'exposer les idées théoriques qui ont guidé les auteurs des diverses notations ; je laisserai de côté l'histoire des doctrines chimiques pour lesquelles on consultera les ouvrages de M. Wurtz. Je veux simplement rappeler ces notations pour permettre aux jeunes chimistes d'étudier les œuvres des maîtres dans les mémoires originaux.

Les progrès de l'analyse ayant modifié beaucoup de nombres proportionnels à quelques unités près ou seulement à quelques décimales, nous n'avons pas l'intention de suivre pas à pas ces légères mo-

difications. Nous marquerons seulement les différences assez importantes pour influencer sur la notation, comme les changements de rapports des nombres proportionnels de l'hydrogène, de l'oxygène, du carbone, du silicium, etc.

POIDS ATOMIQUES ET NOTATION DE BERZELIUS.

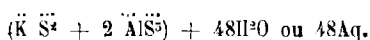
Berzelius a établi son système de nombres proportionnels en fixant les chiffres d'après les rapports pondéraux, les rapports volumétriques, la notion de l'équivalence, et en adoptant l'hypothèse de l'atome due à Dalton.

Dans l'*Essai sur la Théorie des proportions chimiques*⁽¹⁾, l'illustre chimiste a proposé pour la première fois l'emploi des symboles et des équations chimiques destinés à représenter les rapports pondéraux suivant lesquels les corps entrent en réaction.

Il choisit, pour représenter les différents éléments, des symboles formés par la lettre initiale de leurs noms, et indique le nombre des *atomes composés* (*molécules*) par des coefficients et le nombre des *atomes simples* ou des groupes d'atomes simples par des exposants. Dans les oxygénés, il remplace le symbole de l'oxygène par des points placés sur l'élément

(1) Parn à Stockholm en 1818; l'édition française a été publiée à Paris en 1819.

qui y est uni, et le nombre de points correspond au nombre d'atomes d'oxygène : H[•] est le symbole de l'eau, S^{••} le symbole de l'acide sulfurique. Admettant dans les sels l'existence séparée de l'oxyde anhydre et de l'acide anhydre, il écrit d'abord le nom de l'oxyde : ainsi le sulfate de cuivre est CũS^{••} au lieu de CuO[•], 2SO^{••}; l'alun cristallisé est :



Dans les sels à acide organique, l'acide anhydre est représenté par l'initiale surmontée d'une barre : \bar{A} = acide acétique (dans les acétates, correspond à la formule C[•]H^{••}O^{••}), \bar{T} = acide tartrique, $\bar{C}i$ = acide citrique, etc.

La table suivante comprend les poids atomiques donnés par Berzelius en 1819, rapportés à O = 100 et H = 1, et comparés aux poids atomiques actuels.

TABLE.

Noms	Symboles	Poids atomiques de Berzelius (1819)		Poids atomiques actuels.
		O = 100	H = 1	H = 1
		H = 6,2477	O = 16	O = 16
Aluminium	Al	542,53	57,77	27,5
Antimoine	Sb	1612,90	258,06	122
Argent	Ag	2705,21	432,25	108
Arsenic	As	940,77	150,52	75
Azote (nitrogène)	N	177,26	28,26	14,04
Baryum	Ba	1743,86	274,17	157,2
Bismuth	Bi	1773,8	283,80	210
Bore	Bo	69,655	11,43	11
Calcium	Ca	512,06	81,92	39,9
Carbone	C	75,35	12,05	12
Chrome	Cr	705,64	112,50	52,4
Chlore ⁽¹⁾	»	221,235	35,39	35,5
Cobalt	Co	738,00	118,00	58,6
Cuivre	Cu	791,59	126,62	65,5
Étain	Sn	1470,58	235,29	118
Fer	Fe	678,43	108,54	55,9
Glucinium ⁽²⁾ (Berylium)	Be	662,56	106,00	9,25
Iode	I	1266,7	202,67	127
Lithium	L	255,65	40,90	7
Magnésium	Mg	316,72	50,67	24
Manganèse	Mn	744,57	113,85	54,8
Mercure	Hg	2531,60	405,05	200
Molybdène	Mo	596,80	95,48	95,8
Nickel	Ni	752,51	117,20	58,6
Or	Au	2486,00	377,76	196,2
Palladium	Pd	1407,5	225,00	106,2
Phosphore	P	392,3	62,76	31

⁽¹⁾ En 1819, Berzelius ne croit pas encore à l'existence du chlore; il admet que l'acide muriatique (acide chlorhydrique) est formé d'un atome du radical *muriaticum* et de deux atomes d'oxygène. « Si l'on suppose, dit-il, que l'acide muriatique oxygéné est un corps simple, le chlore, 221,325, sera le poids de l'atome »; mais il ne place pas le chlore dans sa table des poids atomiques.

⁽²⁾ Voir la note de la page 159.

Noms	Symboles.	Poids atomiques de Berzelius (1819)		Poids atomiques actuels. H = 1
		O = 100 H = 6,2177	H = 1 O = 16	
—	—	—	—	—
Platine	Pt	1215,23	194,45	196,7
Plomb	Pb	2589,00	414,24	206,4
Potassium	K	979,83	156,77	39
Rhodium	R	1500,10	240,16	104,2
Sélénium	Se	495,91	79,54	78
Silicium	Si	296,42	47,42	28
Sodium (Natrium)	Na	581,84	93,09	23,04
Strontium	Sr	1094,60	175,13	87,02
Soufre	S	201,16	32,18	32
Tantalum	Ta	1823,15	291,70	182
Tellure	Te	806,45	129,08	128
Uranium	U	5146,86	503,33	120 ou 240
Tungstène (Wolfram)	W	1207,69	193,23	184
Yttrium	Y	805,14	128,82	89,6
Zinc	Zn	806,45	129,05	64,9

En comparant les poids atomiques adoptés par Berzelius en 1819 avec les poids atomiques actuels, nous voyons que les poids de l'hydrogène, du bore, du carbone, du chlore, du silicium, du soufre, du tellure, du tungstène sont identiques. Quant aux métaux, ils ont des poids doubles ou quadruples des poids atomiques actuels.

Les métaux alcalins (sauf le lithium, dont le poids sera changé plus tard d'après de nouvelles analyses), ont des poids quadruples; l'iodure d'argent est AgI⁴, l'iodure de potassium KI⁴, la potasse anhydre KO⁴.

Les métaux que nous appelons aujourd'hui bi-valents, mercure, cuivre, plomb, ont des poids

doubles; l'oxyde mercurique est HgO^2 , la litharge PbO^3 , l'oxyde noir de cuivre CuO^2 ; leurs iodures sont: HgI^4 , iodure mercurique; PbI^4 , iodure de plomb, CuI^4 , iodure cuivrique.

Il en est de même de l'aluminium et de l'antimoine: l'alumine est AlO^3 , l'oxyde d'antimoine est SbO^3 .

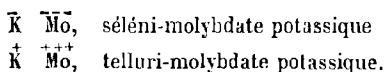
Cette notation dura peu; on la trouve cependant vers 1827, dans des mémoires de Polydore Boullay, Henri Rose, Longchamp.

En 1826, Berzelius modifia ses premiers poids atomiques d'après diverses considérations, les uns par suite de nouvelles analyses plus exactes, les autres pour les faire concorder avec la loi de l'isomorphisme. Mais la plus grande modification qu'il apporta fut le dédoublement du poids atomique de la plupart des métaux, en considérant comme poids atomique la quantité qui se combine à 16 d'oxygène; les oxydes, les chlorures, furent représentés par des formules analogues:

KO potasse.	KCl^2 chlorure de potassium.
PbO litharge.	PbCl^2 chlorure de plomb.
CuO oxyde cuivrique.	CuCl^2 chlorure cuivrique.

De plus, il chercha à simplifier la notation en supprimant dans les sulfures le symbole du soufre et le remplaçant par des virgules placées sur l'autre

élément : $\overset{\cdot}{\text{A}}\text{g} = \text{AgS}$, *sulfure d'argent*; $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{d} = \text{CdS}$,
 sulfure de cadmium; $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{a} = \text{CaS}^2$, *pentasulfure de calcium*, etc. Pour le sélénium et le tellure, il applique le même principe : le sélénium est remplacé par un petit trait horizontal, et le tellure par le signe + :



Un changement moins heureux fut l'emploi de deux symboles pour un même élément, l'un d'eux ayant une valeur double. Berzelius représente l'atome simple par la lettre initiale du nom, comme précédemment, et un double atome par la même lettre traversée d'une barre. Ainsi (O étant égal à 100), le symbole H représente un atome d'hydrogène pesant 6,24, et le symbole H̄, un atome double pesant 12,48.

L'emploi du double atome avait pour but de mettre la notation de Berzelius en harmonie avec la notation en équivalents, tout en conservant l'idée de l'atome.

L'atome de l'hydrogène étant H, le double atome H̄ représente l'équivalent; la formule de l'eau H̄ = HO montre que l'eau renferme un équivalent d'hydrogène (H = 12,48) et un équivalent d'oxy-

gène ($O = 100$); en même temps, H étant égal à H^2 (H pesant 6,24), la même formule indique que l'eau renferme 2 atomes ou 2 volumes d'hydrogène pour 1 atome ou 1 volume d'oxygène. Les atomes doublés étaient une concession à la doctrine des équivalents.

Ce qui complique cette notation, c'est que Berzelius emploie le symbole H , l'atome simple, dans les formules des composés organiques, tandis qu'il écrit avec le double atome l'eau, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque. Pour les métaux, il emploie les deux symboles :

$HgBr$ bromure mercureux.

$HgBr$ bromure mercurique.

$Cu = CuO$, oxyde cuivreux.

$Cu = CuO$, oxyde cuivrique.

Berzelius a donné en 1835 une table des poids atomiques où il indique le poids de l'atome simple et celui de l'atome double pour lequel le symbole est barré. Cependant il ne double pas les atomes de tous les corps simples, et pour un certain nombre, il ne donne qu'un chiffre, quand celui-ci se confond avec l'équivalent.

Dans une première colonne, Berzelius rapporte les poids atomiques à 100 d'oxygène; les poids des atomes simples correspondent aux poids atomiques, et ceux des atomes doubles aux équivalents. Ainsi H

pesant 6,239 représente l'atome, et H pesant 12,479 représente l'équivalent.

Dans une seconde colonne H est pris pour unité, O est égal à 8, et ce sont les chiffres correspondant aux symboles non barrés qui représentent les équivalents.

Nous avons ajouté à ce tableau une troisième colonne où les chiffres des atomes simples de Berzelius sont rapportés à l'atome d'hydrogène H, pesant 1, afin de les comparer aux poids atomiques actuels⁽¹⁾.

(1) Ces derniers sont empruntés à la *Théorie atomique* de M. Wurtz.

TABLEAU.

NOTATION DE BERZELIUS

Noms	Symboles.	Poids atomiques de Berzelius rapportés à			Poids atomiques actuels.
		O = 100 H = 6,239 H = 12,479	H = 1 O = 8	H = 1 O = 16	H = 1 O = 16
Aluminium	Al	171,17	15,72	27,45	27,5
	Al	542,35	27,45		
Antimoine	Sb	806,45	64,62	129,24	122
	Sb	1612,90	129,24		
* Argent	Ag	1351,61	108,50	216,60	108
Arsenic	As	470,04	37,67	14,19	
	As	940,08	75,35		
Azote (nitrogène)	N	88,52	7,09	75,55	7,5
	N	177,04	14,19		14,044
Baryum	Ba	856,88	68,66	137,52	137,2
Bismuth (1)	Bi	886,92	71,07	142,14	210
	Bi	1773,84	142,14		
* Bore	B	156,25	10,91	21,82	11
Brome	Br	489,15	59,20	78,59	80
	Br	978,31	78,59		
Cadmium	Cd	696,77	55,85	111,66	111,6
Calcium	Ca	256,02	20,52	40,04	59,9
Carbone (2)	C	76,44	6,15	12,25	12
	C	152,88	12,25		
* Cerium	Ce	574,70	46,05	92,10	137
	Ce	1149,59	92,10		
Chlore	Cl	221,55	17,74	35,47	55,5
	Cl	442,65	55,47		
Chrome	Cr	351,82	28,19	56,58	52,4
	Cr	703,65	56,58		

(1) En 1847, Berzelius donne (O = 100) 1350,377 pour le bismuth, qui, rapporté à H = 1, devient 220.

(2) En 1847, C = 75,12 et, par rapport à H, il égale 12.

Noms	Symboles	Poids atomiques de Berzelius rapportés à			Poids atomiques actuels.
		O = 100 H = 6,259 H = 12,479	H = 1 O = 8	H = 1 O = 16	H = 1 O = 16
Cobalt.	Co	568,99	29,57	59,14	58,6
	Co	757,98	59,14		
Cuivre.	Cu	595,70	51,71	65,42	65,5
	Cu	791,59	65,42		
Étain	Sn	755,29	58,92	117,84	118
	Sn	1470,59	117,84		
Fer	Fe	539,21	27,18	54,56	55,9
	Fe	678,42	54,56		
Fluor	F	116,90	9,57	18,74	19,1
	F	233,80	18,74		
*Glucinium (1)	G	531,26	26,54	55,08	9,25
	G	662,52	55,08		
Hydrogène.	H	6,2598	0,50	1	1
	H	12,4795	1,00		
Iode.	I	789,75	65,28	126,57	127
	I	1579,50	126,57		
Iridium	Ir	1253,50	98,84	197,68	196,7
	Ir	2467,00	197,68		
*Lithium.	L	80,55	6,44	12,88	7
Magnésium.	Mg	158,55	12,69	24,58	24

(1) Le poids atomique du glucinium donné en 1819 avait été déterminé au moyen d'un sulfate qu'on prenait pour un sel neutre et qui était un sel basique. En 1847, Berzelius a dédoublé ce poids atomique d'après les recherches d'Awdejew. Il l'a représenté par :

	O = 100	H = 1	H = 1
G	87,124	6,97	15,94
G	174,248	15,94	

Dans les deux cas, Berzelius admettait dans la glucine deux atomes de métal pour trois atomes d'oxygène, et l'écrivait G_2O_3 . Le poids atomique actuel est établi d'après la supposition que la glucine est G_2O .

NOTATION DE BERZELIUS

Noms	Symboles.	Poids atomiques de Berzelius rapportés à			Poids atomiques actuels.
		O = 100 H = 6,239 H = 12,479	H = 1 O = 8	H = 1 O = 16	H = 1 O = 16
Manganèse	Mn	345,89	27,72	55,44	54,8
	Mn	691,78	55,44		
Mercure	Hg	1265,82	101,43	202,86	200
	Hg	2531,65	202,86		
Molybdène	Mo	598,52	47,96	95,92	95,8
Nickel	Ni	369,68	29,62	59,24	58,6
Or	Au	1243,01	99,60	199,21	196,2
	Au	2486,05	199,21		
Osmium	Os	1244,49	99,72	199,44	198,6
	Os	2488,97	199,44		
Palladium	Pd	665,90	53,36	106,72	106,6
Phosphore	P	196,14	15,72	31,45	31
	P	392,29	31,45		
Platine	Pt	1235,50	98,84	197,68	197,7
Plomb	Pb	1294,50	103,73	207,46	206,9
	Pb	2589,00	207,46		
* Potassium	K	489,92	39,96	78,51	59
	K	979,83	78,51		
Rhodium	R	651,39	52,20	104,39	104
	R	1302,77	104,39		
* Sélénium	Se	494,58	39,63	79,36	78
Silicium (1).	Si	277,31	22,22	44,44	28
* Sodium	Na	290,90	23,31	46,62	23,04
	Na	581,79	46,62		
Soufre	S	201,17	16,12	32,24	32
	S	402,35	32,24		

(1) Le poids atomique donné par Berzelius au Silicium correspond à la formule Si^2O^3 pour la silice; SiCl^5 pour le chlorure. Le poids actuel correspond à SiO^2 et SiCl^4 .

Noms	Symboles.	Poids atomiques de Berzelius rapportés à			Poids atomiques actuels.
		O = 100 H = 6,259 H = 12,479	H = 1 O = 8	H = 1 O = 16	H = 1 O = 16
Strontium	Sr	547,29	43,85	87,70	87,2
Tantale	Ta	1155,72	92,45	184,90	182
	Ta	2307,43	184,90		
Tellure	Te	801,76	64,25	128,49	128
	Te	1603,53	128,49		
*Thorium ⁽¹⁾	Th	744,90	59,83	119,66	235,9
Titane	Ti	303,66	24,33	48,66	48,5
Tungstène (Wolfram)	W	1183,00	94,80	189,60	184
Uranium ⁽²⁾	U	742,87	59,45	119,86	120 ou 240
	U	1485,75	119,86		
*Vanadium ⁽³⁾	V	856,89	68,66	157,32	51,2
*Yttrium ⁽⁴⁾	Y	402,51	52,25	64,50	89,6
Zinc	Zn	403,25	32,51	64,42	65
*Zirconium ⁽⁵⁾	Zr	420,20	53,67	67,34	90
	Zr	840,40	67,34		

(1) Berzelius admettait pour l'oxyde de thorium ThO; aujourd'hui il est ThO².

(2) Les chiffres donnés en 1855 sont antérieurs aux travaux de M. Péligot; j'y substitue les chiffres adoptés en 1847.

(3) Roscoe a montré que le vanadium de Berzelius est un oxyde.

(4 et 5) L'oxyde d'yttrium et l'oxyde de zirconium étaient, pour Berzelius, YO et ZrO, tandis que les poids atomiques actuels correspondent aux formules Y²O³ et Zr²O³.

En comparant les deux dernières colonnes du tableau précédent, on voit que, sauf 12 éléments (marqués d'un astérisque), les poids atomiques de Berzelius se confondent sensiblement avec les poids atomiques actuels. L'argent et les métaux alcalins

ont un poids atomique double du poids atomique actuel déduit des chaleurs spécifiques.

FORMULES DES CORPS COMPOSÉS

La valeur donnée à l'argent et aux métaux a eu une très grande influence sur les formules des acides. Berzelius admettait comme nombres proportionnels des acides, les quantités qui se combinent avec AgO ($\text{Ag} = 216$) ou avec KO ($\text{K} = 78$) pour former des sels neutres. Il arrivait ainsi à écrire l'acide chlorhydrique $\text{HCl} = \text{H}^2\text{Cl}^2$, l'acide acétique $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3, \text{H}^2\text{O} = \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$, etc. Tous les acides avaient ainsi des formules doubles de celles que nous adoptons aujourd'hui. Par suite, la quantité d'ammoniaque qui s'unit à H^2Cl^2 étant deux fois NH^3 , l'ammoniaque était représentée par la formule $\text{NH}^3 = \text{N}^3\text{H}^6$.

Faisons remarquer que les formules des corps volatils, dans la notation de Berzelius, correspondent à des volumes de vapeur différents; ainsi $\text{HO} = \text{H}^2\text{O}$ occupe la moitié du volume de $\text{HCl} = \text{H}^2\text{Cl}^2$, ou de N^3H^6 .

Ne croyons pas cependant que la notion des densités de vapeur fût négligée. M. Dumas, en donnant un nouveau procédé pour les déterminer, avait, en 1826, attiré l'attention sur leur importance.

On avait remarqué que les corps volatils composés dont le nombre proportionnel avait été fixé par l'analyse des sels occupent un même volume de vapeur, H^2Cl^2 acide chlorhydrique, $C^2H^2O^2$ acide acétique, Az^2H^6 ammoniaque; on avait donc été amené à rapporter un grand nombre de formules des corps organiques neutres et volatils à ce même volume de vapeur, et on disait qu'ils représentaient 4 volumes de vapeur. Qu'entendait-on par là, à cette époque?

L'acide chlorhydrique étant H^2Cl^2 , est formé de :

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ atomes ou } 2 \text{ volumes d'hydrogène} = 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\
 2 \text{ atomes ou } 2 \text{ volumes de chlore} = 2 \times 2,44 = 4,88 \\
 \hline
 5,0186
 \end{array}$$

La somme 5,0186 représente donc la somme des densités des 4 volumes constituants.

Si ces 4 volumes constituants étaient condensés en un seul, l'acide chlorhydrique aurait pour densité 5,0186, tandis que la densité observée est de $\frac{5,0186}{4} = 1,255$; par conséquent, il n'y a pas eu condensation, et les 4 volumes constituants occupent encore 4 volumes après la combinaison. On dit alors que la formule H^2Cl^2 représente 4 volumes de vapeur.

Pour les corps carbonés, il faut d'abord connaître quelle est la densité théorique de la vapeur de car-

bone. Berzelius la déterminait en admettant qu'un volume d'acide carbonique renferme son propre volume d'oxygène et un demi-volume seulement de vapeur de carbone.

Le poids du volume (la densité) de l'acide carbonique étant 1,524, il suffit d'en retrancher la densité de l'oxygène, pour avoir le poids d'un demi-volume de vapeur de carbone :

Densité de l'acide carbonique.	1,5240
Densité de l'oxygène.	1,1026
Poids d'un demi-volume de vapeur de carbone	<u>0,4214</u>

D'où le poids d'un volume (la densité) de vapeur de carbone est de 0,8428.

Appliquons ces données à l'acide benzoïque; d'après les analyses des sels et la combinaison avec l'oxyde d'argent AgO , ($\text{Ag} = 216$, $\text{O} = 16$), l'acide benzoïque renferme $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$ (1).

14 atomes ou 14 vol. de carbone. . .	$14 \times 0,8428 =$	11,8048
12 atomes ou 12 vol. d'hydrog. . .	$12 \times 0,0688 =$	0,8256
4 atomes ou 4 vol. d'oxygène . . .	$4 \times 1,1026 =$	4,4104
		<u>17,0408</u>

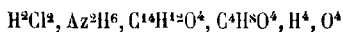
La somme des volumes constituants est de 17,0408; s'ils étaient condensés en un seul volume,

(1) Nous prenons les exemples dans les mémoires du temps, avec les densités alors admises pour l'hydrogène et pour l'oxygène.

ce chiffre serait celui de la densité de l'acide benzoïque; or la densité observée est de 4,270, c'est-à-dire sensiblement le quart : $\frac{17,0408}{4} = 4,260$.

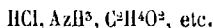
La formule de l'acide benzoïque représente donc 4 volumes de vapeur.

L'oxygène pesant 16 et l'hydrogène pesant 1 occupent chacun un volume; on voit qu'ils peuvent être pris l'un ou l'autre pour unité de volume. Dire que la formule d'un corps représente 4 volumes de vapeur dans la notation de Berzelius, c'est dire qu'un poids de ce corps donné par la formule occupe à l'état de vapeur le même volume que 4 d'hydrogène ou que 64 d'oxygène : en effet,



occupent un même volume.

Ceci explique pourquoi les formules de Berzelius sont pour la plupart doubles des nôtres; l'unité de volume est la même, $\text{H} = 1$ ou $\text{O} = 16$, mais elles sont rapportées à 4 volumes de cette unité, H^2Cl^2 , Az^2H^6 , $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4$, tandis que les nôtres sont rapportées à 2 volumes



Autre remarque, l'expression 4 volumes de vapeur dans la notation de Berzelius, de Dumas, de Liebig,

n'a pas la même signification que dans la notation en équivalents, où l'unité de volume est moitié moindre; c'est en effet le volume occupé par l'équivalent d'oxygène égal à 8 ou par un demi-équivalent d'hydrogène. Les formules en équivalents rapportés à 4 volumes représentent un nombre proportionnel moitié de celui des formules de Berzelius. Reprenons l'exemple de l'acide benzoïque.

L'équivalent de l'acide benzoïque déterminé par l'analyse de ses sels est $C^6H^5O^2$ (C = 6, H = 5, O = 8).

Pour savoir à quel volume de vapeur cet équivalent correspond, on fait comme précédemment la somme des vapeurs constituantes (¹).

14 éq. (ou 14 vol. de vap.) de carbone.	$14 \times 0,8428 =$	11,8048
6 éq. (ou 12 volumes) d'hydrogène. .	$12 \times 0,0688 =$	0,8256
4 éq. (ou 4 volumes) d'oxygène. . .	$4 \times 1,1026 =$	4,4104
		17,0408

La densité de vapeur observée de l'acide benzoïque étant 4,270 est sensiblement le quart de 17,0408, car $\frac{17,0408}{4} = 4,260$. Mais on voit que l'unité de volume est donnée par un équivalent d'oxygène égal à 8 ou par un demi-équivalent d'hydrogène.

Ainsi dans Berzelius, Dumas, Liebig et leurs

(¹) L'équivalent de l'oxygène O = 8 occupe 1 volume, tandis que l'équivalent H = 1 occupe 2 volumes, comme le montre la formule équivalente de l'eau HO.

contemporains, l'unité de volume est 16 d'oxygène ou 1 d'hydrogène, et on rapporte les formules à 4 volumes; dans la notation atomique actuelle, l'unité de volume est la même, mais les formules sont rapportées à 2 volumes; dans la notation en équivalents, l'unité de volume est 8 d'oxygène ou un demi d'hydrogène, et l'on rapporte à 4 volumes de vapeur.

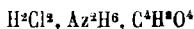
Les exemples suivants montrent les différences des formules dans les trois notations :

	NOTATION DE BERZELIUS.	NOTATION ATOMIQUE.	NOTATION EN ÉQUIVALENTS.
	H = 1 unité de volume.		H = 0,5 unité de volume.
	O = 16 unité de volume.		O = 8 unité de volume.
	C = 12		C = 6
	4 volumes de vapeur.	2 volumes de vapeur.	4 volumes de vapeur.
Acide acétique	$C^4H^8O^4$	$C^2H^4O^2$	$C^1H^1O^1$
Alcool	$C^4H^{12}O^4$	C^2H^6O	$C^1H^6O^2$
A. benzoïque	$C^4H^{12}O^4$	$C^7H^6O^2$	$C^1H^6O^4$
Chlorure de méthyle	$C^2H^6Cl^2$	CH^3Cl	C^1H^3Cl
Chlorure d'éthyle	$C^4H^{10}Cl^2$	C^2H^5Cl	C^1H^5Cl

Au lieu de prendre la somme des densités des vapeurs constituantes, de faire intervenir la vapeur théorique du carbone, on peut déterminer autrement les nombres proportionnels de Berzelius, rapportés à 4 volumes de vapeur (H = 1 ou O = 16, étant l'unité de volume).

Comme nous l'avons dit en traitant de l'équivalence en volume, du moment que H^2Cl^2 , Az^2H^6 , $C^1H^1O^1$

occupent le même volume que H^4 ou O ($H^4=4$, $O=16$), les nombres proportionnels de



sont dans les mêmes rapports avec H^4 ou O^4 (4 d'hydrogène ou 64 d'oxygène) que leurs densités gazeuses avec les densités de l'hydrogène ou celle de l'oxygène. NP étant par exemple le nombre proportionnel de l'acide chlorhydrique, 1,27 sa densité, celle de l'hydrogène étant 0,0688 ⁽¹⁾ et H^4 le poids de 4 volumes d'hydrogène, on a :

$$\frac{NP}{4} = \frac{1,27}{0,0688}$$

d'où

$$NP = \frac{4 \times 1,27}{0,0688} = 75, \text{ poids de } H^2Cl^2$$

d'où la formule générale

$$NP = \frac{4D}{0,0688}$$

qui donne le nombre proportionnel du corps composé au moyen de sa densité gazeuse D.

Si l'on prend l'oxygène pour unité de volume, 4 volumes d'oxygène pesant 64, on a (1,1026 étant la densité de l'oxygène) :

$$\frac{NP}{64} = \frac{D}{1,1026}$$

(1) Densité donnée par Dulong, adoptée par Berzelius.

d'où

$$NP = \frac{64D}{1,1026}$$

Avec les équivalents, l'unité de volume étant 0,5 d'hydrogène ou 8 d'oxygène, on a dans le premier cas, pour 4 volumes d'hydrogène pesant 2 :

$$\frac{E(\text{équivalent})}{2} = \frac{D}{0,0688}$$

d'où

$$E = \frac{2D}{0,0688}$$

Dans le second cas, 4 volumes d'oxygène pesant 32, on a

$$\frac{E}{32} = \frac{D}{1,1026}$$

d'où

$$E = \frac{32D}{1,1026}$$

formule que nous avons déjà donnée dans la première partie, en traitant de l'équivalence en volumes.

Avec les poids atomiques qui, sauf pour les métaux alcalins et l'argent, se confondent presque tous avec ceux de Berzelius, les poids moléculaires sont rapportés, avons-nous dit, à l'unité adoptée par Berzelius, (H=1, O=16), mais à deux volumes seulement.

L'équation donnée plus haut pour établir les for-

mules de Berzelius devient donc pour deux volumes d'hydrogène :

$$\frac{\text{PM (poids moléculaire)}}{2} = \frac{D}{0,0695}$$

d'où

$$\text{PM} = \frac{2D}{0,0695}$$

et effectuant la division

$$\text{PM} = 2D \times 14,41 = D \times 28,88$$

Nous revenons donc, sans aucune hypothèse, à la formule déduite de l'hypothèse d'Avogadro, en admettant seulement, comme le font depuis longtemps presque tous les chimistes, ce fait d'observation que les poids moléculaires déterminés par des considérations chimiques correspondent à un même volume de vapeur.

NOTATION DE WÖHLER, LIEBIG, ETC.

Un grand nombre de chimistes, surtout les chimistes allemands, adoptèrent les poids atomiques de Berzelius, tandis que d'autres gardèrent la notation équivalente ou choisirent les poids atomiques de M. Dumas.

Liebig et Wöhler furent parmi les premiers, mais ils repoussèrent la conception des atomes doubles

de Berzelius, et l'emploi des points destinés à désigner l'oxygène.

Ils ont donc adopté des formules doubles de celles que nous donnons aujourd'hui à la plupart des corps; ils écrivaient :

$C^2H^2Az^2O^2$	acide cyanique.
$C^2H^2Az^4O^2$	urée.
$C^4H^4O^2$	alcool.
$C^8H^{16}Az^4O^6$	asparagine.
$C^4H^{10}Cl^2$	chlorure d'éthyle.
$C^{14}H^{12}O^2$	hydrure de benzoyle.
$C^{14}H^{12}O^4$	acide benzoïque.
$C^2H^6Cl^2$	chlorure de méthyle.

Néanmoins toutes leurs formules ne doivent pas être dédoublées, car on n'avait pas pris pour règle générale de rapporter tous les corps volatils à un même volume de vapeur; ainsi Liebig et Wöhler représentaient l'éther ordinaire par la formule C^2H^4O , qui correspond à un volume moitié de celui qu'occupe l'alcool $C^4H^8O^2$. De même pour quelques corps non volatils, leurs formules sont les mêmes que les formules actuelles de la théorie atomique: ils donnent à l'allantoïne la formule actuelle $C^4H^6Az^4O^5$, tandis qu'ils donnent à l'alloxane, à l'acide urique, des formules doubles.

Mitscherlich emploie la même notation; il écrit la benzine $C^{12}H^{12}$, l'acide benzoïque $C^{14}H^{10}O^2, H^2O$, etc.

Il en est de même de Pelouze, qui en 1836 repré-

sente la glycérine par $C^3H^{10}O^3$, et qui plus tard, en 1842, reviendra aux équivalents; de Regnault, qui jusqu'en 1840 s'est occupé de chimie organique. Regnault adopte les rapports $H=1$, $C=12$, $O=16$, mais, dans ses premiers mémoires, il ne tient pas compte de la densité de vapeur; il écrit l'éthylène chloré $C^2H^6Cl^2$ ou C^2H^6Cl , et le chlorure d'éthylène avec la formule la plus simple CH^2Cl ; plus tard il écrit comme Liebig, $C^2H^6Cl^2$ pour le chlorure de méthyle et $C^2H^6Cl^6$ pour le chloroforme en les rapportant à 4 volumes de vapeur ($O=16$ étant l'unité de volume).

CHAPITRE II

NOTATION DE M. DUMAS

Les poids atomiques donnés par M. Dumas en 1827 ⁽¹⁾, se confondent pour la plupart avec ceux de Berzelius que nous avons inscrits dans le tableau précédent.

Les différences portent seulement sur le bore, le carbone, le lithium, le mercure et le silicium.

Pour le lithium, il est la moitié de celui que Berzelius avait donné en 1819, et qui correspondait à LiCl^4 ⁽²⁾.

Le poids atomique du bore a été établi par M. Dumas, d'après la composition et la densité de vapeur du chlorure de bore qu'il avait étudiées en 1826; il en est de même du silicium, qui est rapporté à la formule SiO^3 pour la silice, tandis que Berzelius admettait SiO^5 .

Le poids atomique du mercure est rapporté au poids d'un volume de mercure comparé à un volume

⁽¹⁾ *Traité de Chimie*, t IV, p. 50.

⁽²⁾ Plus tard, le poids atomique de ce métal a été changé par suite de meilleures analyses des sels.

d'oxygène pesant 16 ; il est donc déterminé par la densité de vapeur, dans l'hypothèse présentée par Berzelius qu'un atome correspond à un volume.

C'est en raison de cette même supposition que Berzelius et Dumas ont déterminé le poids atomique du carbone ; seulement Berzelius supposait que dans un volume d'acide carbonique, il y a un demi-volume de vapeur de carbone, ce qui donne 0,4214 pour le poids de ce demi-volume : en effet, du poids de un volume d'acide carbonique retranchant un volume d'oxygène, nous avons le poids du demi-volume de carbone. (Voir page 164.)

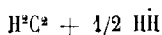
Densité de l'acide carbonique.	1,5240
Densité de l'oxygène	1,1026
Demi-volume de vapeur de carbone. . . .	<u>0,4214</u>

d'où pour Berzelius le volume de vapeur de carbone pèse $2 \times 0,4214 = 0,8428$. Pour M. Dumas, un volume d'acide carbonique renferme son volume de vapeur de carbone, d'où 0,4214 est le poids de ce volume, ce qui donne 6 pour le poids atomique, 0 étant égal à 16.

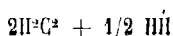
Le tableau suivant indique ces différences :

Noms	Dumas (1827).		Berzelius (1855).		Poids atomiques actuels. H=1 O=16
	O=100 H=6,26	H=1 O=16	O=100 H=6,259	H=1 O=16	
—	—	—	—	—	—
Bore	67,97	10,71	136,10	21,82	11
Carbone	37,66	6,03	76,44	12,25	12
Lithium	127,80	20	80,33	6,44	7
Mercure	632,9	101	1235,82	202,86	200
Silicium	92,60	14,8	277,31	22,22	28

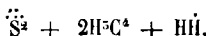
Dans un de ses premiers mémoires, en 1827, M. Dumas emploie encore en partie la notation de Berzelius de 1819; il écrit l'eau HĤĤ et ne paraît pas s'occuper des volumes de vapeur. Il écrit l'alcool :



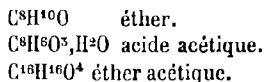
l'éther



l'acide sulfovinique



mais la même année, il supprime les points, et emploie les formules suivantes, qui sont toutes rapportées à 4 volumes de vapeur, l'unité étant 1 volume d'hydrogène pesant 1 :



Cependant ce n'est pas encore une règle générale,

car l'éther oxalique $C^{12}H^{10}O^4$ n'est rapporté 'qu'à 2 volumes; il en est de même de l'acide carbonique, qui est écrit CO, au lieu de C^2O^2 .

Les formules de M. Dumas ne diffèrent généralement de celles de Liebig et de Berzelius que par la valeur donnée au carbone.

	Liebig.	Dumas.
Acide acétique	$C^4H^8O^4$	$C^8H^8O^4$
Chloroforme	$C^4Cl^6H^2$	$C^8Cl^6H^2$
Oxyde de carbone	CO	C^2O
Acide benzoïque	$C^{14}H^{12}O^4$	$C^{28}H^{12}O^4$
Hydruie de benzoyle	$C^{14}H^{12}O^2$	$C^{28}H^{12}O^2$
Oxamide	$C^2H^4Az^2O^2$	$C^4H^4Az^2O^2$.

Cependant la brillante école dont M. Dumas fut le chef illustre employa la notation du maître depuis 1827 ⁽¹⁾, et l'abandonna entre 1840 et 1849. C'est d'abord Laurent qui, dans son premier mémoire, représente la naphthaline par les rapports simples C^8H^4 , ensuite l'écrivit, avec M. Dumas, $C^{16}H^{16}$, et reste fidèle à la notation jusqu'au moment où il se rallie à Gerhardt; puis ce sont Pelletier et Walter découvrant le toluène C^9H^{16} ; Piria, Stas, Peligot, les savants collaborateurs de Dumas qui devaient les uns et les autres se distinguer par des travaux personnels; Malaguti avec ses recherches sur les éthers chlorés; De-

⁽¹⁾ Le classique *Traité de Chimie* de Thenard est écrit avec la notation de M. Dumas.

ville dans son étude de l'essence de térébenthine $C^{10}H^{10}$ et du toluène $C^{23}H^{16}$; Gerhardt, destiné à la gloire et aux luttes du réformateur; Chancel, bientôt associé aux travaux du jeune maître; Melsens qui réalise l'hydrogénation de l'acide trichloracétique $C^2H^2Cl^3O^2$; Cahours qui débute en 1839 avec ses recherches sur l'alcool amylique $C^{20}H^{24}O^2$, et n'abandonne qu'en 1849 la notation de Dumas.

Mais déjà, dès 1843, les poids atomiques de Berzelius et ceux de Dumas (1) sont battus en brèche de deux côtés. Gmelin ramène la plus grande partie des chimistes aux équivalents, tandis que Gerhardt apporte un nouveau système de nombres proportionnels.

La théorie atomique est alors abandonnée peu à peu; par Pelouze en 1842, Balard en 1844, Piria en 1845, Cahours en 1849 et par M. Dumas lui-même; la notation de Berzelius meurt avec lui. En même temps que succombe l'ancienne théorie atomique, une lutte nouvelle, lutte qui dure encore, s'établit entre les partisans des équivalents et les chimistes ralliés à Gerhardt dont les *atomistes* d'aujourd'hui sont les fils intellectuels.

(1) Les principales objections élevées alors contre la théorie atomique sont dues à M. Dumas lui-même. (*Philosophie chimique*, 1836.)

CHAPITRE III

POIDS ATOMIQUES ET NOTATION DE GERHARDT

Poids atomiques de Gerhardt. — Tableau comparatif des poids atomiques de Gerhardt avec les poids atomiques de Berzelius, les poids atomiques actuels et les équivalents. — Théorie des types.

POIDS ATOMIQUES DE GERHARDT.

Gerhardt avait 27 ans en 1843 quand il proposa toute une réforme de la notation chimique (1), et en 1844 il publiait un *Précis de Chimie organique* où il exposait l'état actuel de la science avec les nombres proportionnels nouveaux.

La réforme de Gerhardt porta tout à la fois sur les nombres proportionnels des corps simples, et sur les formules des corps composés.

Les nombres proportionnels se confondent avec les poids atomiques de Berzelius, sauf pour les métaux dont Gerhardt dédouble les poids atomiques; il donne à l'argent la valeur 108 au lieu de 216, au potassium la valeur 39 au lieu de 78. Les nombres proportionnels adoptés par Gerhardt pour les

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3^e série), t. VII, p. 129, et t. VIII, p. 258.

métaux sont donc les mêmes que les équivalents, mais l'oxygène, le carbone, le soufre, le sélénium, le tellure, conservant la même valeur que dans la notation de Berzelius, ont des valeurs doubles des équivalents.

Les poids atomiques actuels en diffèrent en ce que ceux d'un certain nombre de métaux ont été doublés de nouveau et ramenés aux chiffres de Berzelius, pour les faire concorder avec leurs chaleurs spécifiques. .

Cette modification, due à Cannizzaro, fait concorder les poids atomiques actuels avec ceux de Berzelius, sauf pour l'argent, les métaux alcalins et quelques autres éléments.

Le tableau suivant permet de comparer les poids atomiques de Gerhardt avec les poids atomiques de Berzelius, les équivalents et les poids atomiques actuels. Il ne nous paraît pas utile de donner les chiffres rapportés à $O = 100$, la comparaison sera plus facile en ramenant tous les chiffres à l'hydrogène pris pour unité.

Poids atomiques et équivalents rapportés à H = 1 (*).

Noms	Symboles.	Berzelius (1835).	Gerhardt (1848).	Poids atomiques actuels.	Équi- valents.	Observations
Aluminium.	Al	27,45	13,7	27,5	13,75	
Antimoine	Sb	120,24	64,5	122	122	
Argent.	Ag	216,80	108	108	108	
Arsenic	As	75,53	75	75	75	120,8 d'après de nouvelles analyses.
Azote	Az	14,19	14	14,04	14	
Baryum	Ba	137,22	68	137	68,5	
Bismuth	Bi	142,14	210	210	210	
Bore.	Bo	21,80	10,8	11	11	
Brome.	Br	78,39	80	80	80	
Cadmium.	Cd	111,66	56	112	56	
Calcium	Ca	40,04	20	40	20	
Carbone	C	12,25	12	12	6	
Cerium.	Ce	»	»	141,5	70,65	Oxyde C ² O ⁵
Id.	Ce	92,10	»	92	46	Oxyde CeO
Cesium.	Cs	»	»	132,6	135	
Chlore.	Cl	35,47	36	35,5	35,5	
Chrome	Cr	56,38	26	52,4	26,2	
Cobalt	Co	59,14	29,6	59	29,5	
Cuivre.	Cu	63,21	31,8	63,5	31,75	
Didyme	Di	»	»	147	73,5	Oxyde Di ² O ⁵
Id.	Di	»	»	98	49	Oxyde DiO
Erbium.	Er	»	»	170,55	85,27	Oxyde Er ² O ⁵
Id.	Er	»	»	113,7	56,8	Oxyde ErO
Étain	Sn	117,84	59	118	59	
Fer	Fe	54,36	28	56	28	
Fluor	Fl	18,74	18,6	19	19	
Gallium	Ga	»	»	69,87	34,933	
Glucinium	Gl	55,09	»	13,88	6,94	Oxyde Gl ² O ⁵
Id.	Gl	»	»	9,50	4,65	Oxyde GlO

(*) Les chiffres de Gerhardt sont empruntés à son *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire* (Paris, 1848); Gerhardt n'a donné que les nombres proportionnels des principaux corps simples. Les poids atomiques sont relevés dans la *Théorie atomique* de M. Wurtz et dans l'*Agenda du chimiste*; les équivalents sont ceux qu'on trouve dans l'*Encyclopédie chimique* de M. Fremy.

Poids atomiques et équivalents rapportés à H = 1 (suite)

Noms	Symboles.	Berzelius (1855).	Gerhardt (1848).	Poids atomiques actuels.	Équi- valents.	Observations
Hydrogène	H	1	1	1	1	—
Indium	In	»	»	115,4	56,7	Oxyde In ² O ⁵
Id.	Iu	»	»	75,6	57,8	Oxyde InO
Iode	I	126,57	126	127	127	
Iridium	Ir	197,68	»	193,7	98,5	
Lanthane	La	»	»	159	69,5	Oxyde La ² O ⁵
Id.	La	»	»	93,6	46,8	Oxyde LaO
Lithium	Li	12,88	6,4	7	7	
Magnésium	Mg	24,58	12	24	12	
Manganèse	Mn	55,42	28	54,8	27,5	
Mercure	Hg	202,86	100	200	100	
Molybdène	Mo	95,92	48	95,8	48	
Nickel	Ni	59,24	29,6	58,6	29,5	
Niobium	Nb	»	»	94	47	
Or.	Au	199,21	196	196,2	98,5	
Osmium	Os	199,4	»	198,6	99,3	
Oxygène	O	16	16	16	8	
Palladium	Pd	106,72	»	106,6	53,3	
Phosphore	Ph	31,43	32	31	31	
Platine	Pt	197,68	99	197	98,5	
Plomb	Pb	207,46	104	203,9	103,45	
Potassium	K	78,51	59	59,157	39,1	
Rhodium	R	104,59	»	104	52	
Rubidium	Rb	»	»	85,4	85,4	
Ruthénium	Ru	»	»	103,5	51,75	
Sélénium	Se	79,56	78,5	79	59,5	
Silicium	Si	44,44 (SiO ²)	14 (SiO)	28 (SiO ²)	14	
Sodium	Na	46,62	23	23,04	23	
Soufre	S	32,24	32	32	16	
Strontium	Sr	87,70	44	87,5	43,75	
Tantale	Ta	184,90	»	182	91	
Tellure	Te	128,49	128	128	64	
Thallium	Tl	»	»	201	201	

NOTATION DE GERHARDT

Poids atomiques et équivalents rapportés à H = 1 (*suite*).

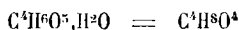
Noms	Symboles.	Berzelius (1835).	Gerhardt (1848).	Poids atomiques actuels.	Équi- valents.	Observations
Thorium	Th	119,66	»	255,9	117	
Titane	Ti	48,66	»	50	25	
Tungstène	W ou Tu	189,60	96	184	92	
Uranium	U	119,86	120	120	60	240 (Mende- lécif).
Vanadium	V	157,52	»	51,5	51,5	
Yttrium	Y	64,50	»	61,7	50,85	Oxyde YO
Id.	Y	»	»	89,55	44,77	Oxyde Y ² O ⁵
Zinc	Zn	64,62	55	65	32,5	
Zirconium	Zr	67,54	»	»	»	Oxyde ZrO
Id.	Zr	»	»	90	45	Oxyde Zr ² O ⁵

Un changement radical fut apporté par Gerhardt dans la formule des corps composés. Le premier, il eut l'idée de ramener *toutes les formules des corps volatils* à un même volume de vapeur, moitié de celui qu'adoptaient Berzelius, Liebig et Dumas. Il prend la même unité de volume qu'eux, un volume de H égal à 1 ou de O égal à 16, et rapporte toutes les formules à 2 volumes de vapeur. Il écrit l'eau H²O, l'acide chlorhydrique HCl, l'ammoniaque AzH³, l'oxyde de carbone CO, l'acide carbonique CO² qui occupent le même volume que deux atomes d'hydrogène.

Cette modification due à Gerhardt est restée dans le système atomique actuel.

Les formules de Liebig et de Berzelius rapportées à

4 volumes sont dédoublées. L'acide acétique, par exemple,



devient



Pour les formules de M. Dumas, où le carbone est égal à 6, il faut diviser par 4 son exposant.

	Dumas.	Gerhardt.
Acide acétique	$C^6H^9O^4$	$C^2H^4O^2$
Acide benzoïque	$C^{24}H^{12}O^4$	$C^7H^6O^2$
Chloroforme	$C^6H^3Cl^6$	$CHCl^3$
Chlorure de méthyle	$C^6H^6Cl^3$	CH^3Cl

De plus Gerhardt repoussait absolument les idées dualistiques de Berzelius; d'abord il représenta les corps par une formule brute, *une*, sans se préoccuper de l'arrangement des éléments: l'acétate d'argent était $C^2H^3O^2Ag$, l'acétate de potassium $C^2H^3O^2K$, au lieu de $C^3H^6O^5, AgO$ et $C^4H^6O^5, KO$ (formules de Berzelius avec ses poids atomiques); de là le nom de *chimie unitaire* qu'il donna à l'ensemble de ses doctrines. Il devait plus tard créer de véritables formules rationnelles avec la théorie des types dont il nous reste à dire quelques mots.

Gerhardt employa sa notation dans ses mémoires, mais il crut devoir conserver les équivalents dans son *Traité de Chimie organique*, publié en 1856, et

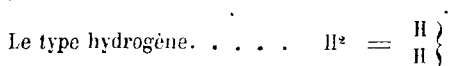
ne se servit de ses poids atomiques que dans la 4^e partie, toute théorique. Néanmoins, ses formules, quoique écrites en équivalents, se distinguèrent par deux caractères des formules des autres chimistes : elles étaient rapportées à deux volumes de vapeur, elles n'étaient plus des formules brutes, comme au début de sa carrière, encore moins établies d'après le système dualistique ; elles constituaient ce qu'il a appelé des *formules rationnelles*.

« Représenter un corps par une formule rationnelle, dit-il, c'est résumer par des signes de convention un certain nombre d'équations dans lesquelles figure ce corps, un autre corps étant pris pour unité de comparaison. Les formules rationnelles sont donc en quelque sorte des équations contractées » (1).

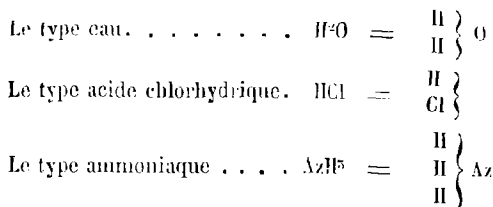
THÉORIE DES TYPES.

Gerhardt établit ses formules rationnelles en comprenant tous les corps de la chimie dans quatre *formules types*. Il en dérive les composés les plus divers en admettant que l'hydrogène de ces types peut être remplacé par des groupes d'éléments, des radicaux.

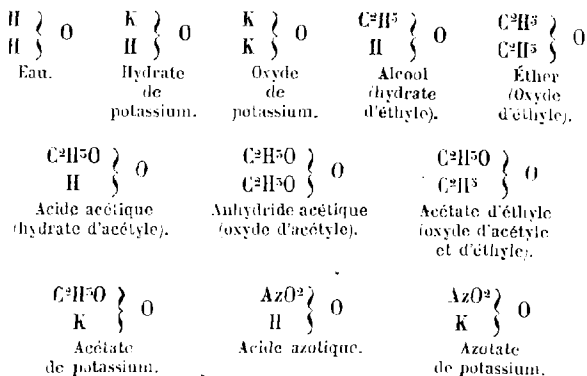
Ces quatre types représentent des volumes gazeux égaux, ce sont



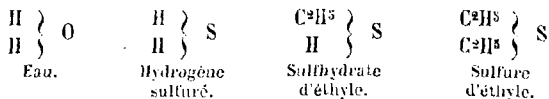
(1) *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 566.



Tous les oxydes, les hydrates, les alcools, les éthers sont rangés dans le *type eau* :

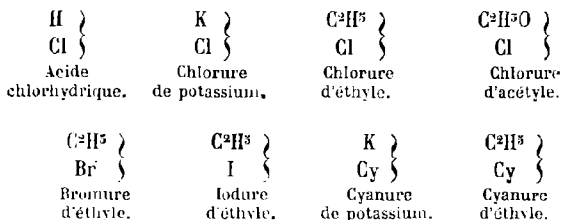


L'analogie du soufre, du sélénium, du tellure et de l'oxygène permet de rattacher les sulfures, les séléniures, les tellurures au type eau :

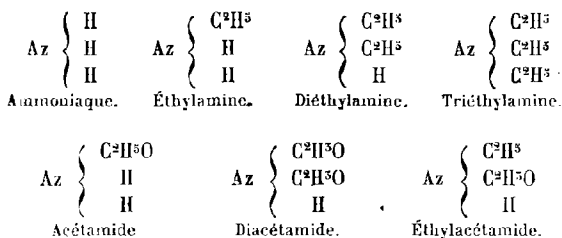


Le *type acide chlorhydrique* comprend les chlo-

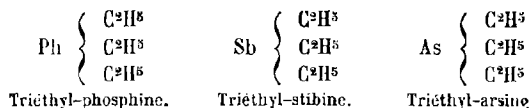
rures, et par suite les bromures, les iodures et les cyanures :



Le *type ammoniaque* comprend les azotures basiques (ammoniaques composées), les azotures acides (amides) et les azotures mixtes ou alcalamides :



L'analogie de l'azote, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic permet de faire rentrer les phosphines, les stibines, les arsines dans le même type :



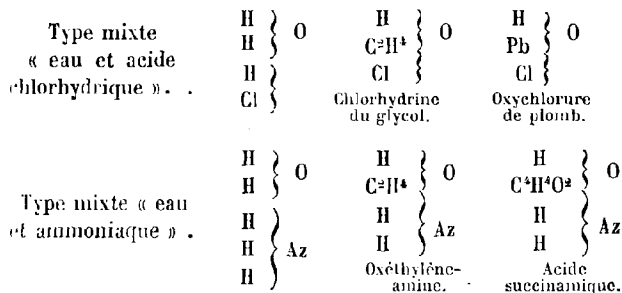
Enfin le *type hydrogène* IIIH comprend les hydrides, les hydrocarbures, les métaux :

$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{H} \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{Cl}^3 \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{K} \\ \text{K} \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{H} \end{matrix} \}$
Hydrogène.	Hydride de méthyle.	Hydride de benzoyle.	Méthylure de méthyle.	Potassium.	Hydride de cuivre.

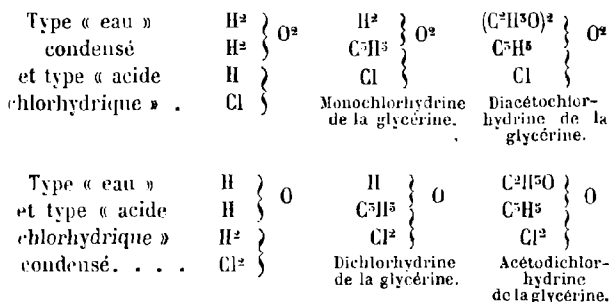
La théorie des types fut complétée par la notion des types condensés, auxquels se rattachent les corps qui paraissent formés par la substitution de radicaux plurivalents à l'hydrogène de plusieurs molécules-types.

Type « eau » condensé.	$\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ O ²	$\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ O ² Glycol.	$\begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ O ² Hydrate de plomb.
Type « eau » condensé.	$\begin{matrix} \text{H}^5 \\ \text{H}^5 \end{matrix} \}$ O ⁵	$\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^5 \end{matrix} \}$ C ⁵ Glycérine.	$\begin{matrix} \text{PhO}^4 \\ \text{H}^5 \end{matrix} \}$ O ⁵ Acide phosphorique.
Type « acide chlorhydrique » condensé.	$\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{Cl}^2 \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{Cl}^2 \end{matrix} \}$ Chlorure d'éthylène.	$\begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Cl}^2 \end{matrix} \}$ Chlorure de plomb.
Type « acide chlorhydrique » condensé.	$\begin{matrix} \text{H}^5 \\ \text{Cl}^5 \end{matrix} \}$	$\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{Cl}^5 \end{matrix} \}$ Trichlorhydrine glycérique.	$\begin{matrix} \text{Sb} \\ \text{Cl}^5 \end{matrix} \}$ Chlorure d'antimoine.
Type « ammoniacque » condensé.	$\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ Az ²	$\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ Az ² Éthylène-amine.	$\begin{matrix} \text{Zn} \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \}$ Az ² Amidure de zinc.

Dans les types mixtes, les radicaux polyatomiques se substituent aux atomes d'hydrogène de molécules-types différentes :



Enfin il y a des types mixtes qui renferment des types condensés :

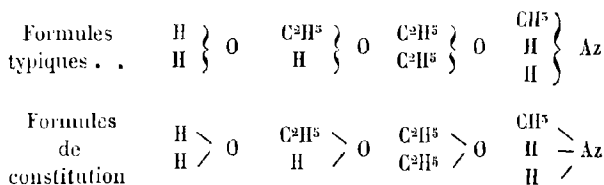


Les poids atomiques de Gerhardt et les formules typiques avaient conquis la presque universalité des chimistes quand, en 1858, M. Cannizzaro modifia

les poids atomiques d'un certain nombre de métaux pour les mettre en rapport avec leurs chaleurs spécifiques : c'est de là que viennent les poids atomiques actuels.

Quant aux formules typiques, elles sont restées en faveur jusqu'à ce jour : elles sont adoptées par des chimistes éminents, qui ont gardé la notation en équivalents, mais ont profité des ressources merveilleuses de ces formules pour l'enseignement de la chimie. Les savants qui, dès le début des travaux de Gerhardt, se sont ralliés aux idées du jeune maître : Wurtz, Kekulé, Odling, Cannizzaro, Hofmann, Chancel, etc., les ont ensuite modifiées et ont transformé les formules typiques en formules de constitution déduites de la valence des atomes.

Il est à remarquer en effet que beaucoup de formules typiques sont de véritables formules de constitution.



CHAPITRE IV

NOTATION DE M. BERTHELOT

M. Berthelot a adopté pour nombres proportionnels des corps simples les chiffres des équivalents $C=6$, $H=1$, $O=8$, etc. Néanmoins, dans le dernier chapitre de sa *Synthèse chimique*, (1) il s'est servi des poids atomiques, en rapportant les formules des corps tantôt à 2 volumes, tantôt à 4 volumes (l'unité de volume est 0,5 d'hydrogène ou 8 d'oxygène); mais c'est la seule fois qu'il se soit servi de cette notation.

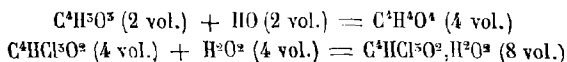
Quant aux formules des corps composés, elles ont varié aux différentes phases de la carrière de l'illustre savant.

En 1860, M. Berthelot ne se sert que des formules équivalentes, sans tenir compte des densités de vapeur; il écrit l'éther C^4H^6O rapporté à 2 volumes, l'alcool $C^4H^6O^3$, rapporté à 4 volumes; l'eau est indifféremment HO ou H^2O^2 , l'hydrogène sulfuré HS ou H^2S^2 ; l'oxyde de carbone est toujours C^2O^2 , l'acide carbonique C^2O^4 . Dans aucune formule, il n'y a un nombre impair d'équivalents de carbone. Aussi

(1) La *Synthèse chimique*, in-8°. Paris, 1877, p. 219 à 266.

s'étonne-t-on que M. Berthelot ait conservé le nombre proportionnel du carbone égal à 6. Gerhardt avait pourtant fait remarquer dès 1843 que le carbone entrant toujours dans les réactions avec une quantité égale à C^3 ($C = 6$) ou un multiple de C^3 , il était logique de doubler son équivalent, et M. Berthelot a dit lui-même : « L'équivalent du carbone 6 peut être doublé et identifié avec son poids atomique 12; ce qui simplifie toutes les formules. »

Plus tard, M. Berthelot⁽¹⁾ rapporte toutes les formules à 4 volumes de vapeur; il écrit l'éther $C^4H^{10}O^2$, l'acide oxalique $C^4H^2O^8$, de telle sorte qu'il n'y a qu'à diviser par 2 les exposants du carbone, de l'oxygène, du soufre, de quelques métaux pour transformer ces formules en formules atomiques; mais il n'est pas resté fidèle à cette uniformité de volume, si nécessaire pour rendre les réactions comparables. Dans ses mémoires il emploie de nouveau tantôt 2 volumes, tantôt 4 volumes, et cela dans la même page. On trouve dans un mémoire de 1877⁽²⁾ les équations suivantes :



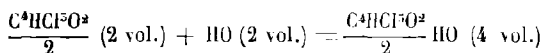
« Remarquons, en terminant, ajoute M. Berthelot,

⁽¹⁾ *Traité de Chimie organique*, Paris, 1872.

⁽²⁾ *Bull. de la Société chimique*, 1877, t. XXVIII, p. 544.

combien ces réactions, si claires pour les chimistes qui écrivent l'eau HO et les acides anhydres AzO^2 et $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2 = 2$ volumes, se compliquent dans la notation atomique. »

M. Berthelot nous permettra de croire qu'il n'arrive pas à simplifier les équations, en étant obligé de placer après chaque corps l'indication 2 ou 4 volumes, et puisqu'il lui paraît si clair d'écrire HO et d'employer 2 volumes, il aurait dû logiquement écrire la seconde équation :



J'avoue que je ne reconnais pas dans ces lignes le savant qui la même année disait :

« En chimie organique, pour exprimer les transformations, il est utile de rapporter en général les formules des corps à des poids qui occupent le même volume gazeux ; tous les chimistes sont d'accord sur ce point » (1).

Ainsi, au point de vue des nombres proportionnels, M. Berthelot emploie les équivalents, en reconnaissant qu'on peut doubler celui du carbone, et même ceux du soufre et de l'oxygène ; au point de vue de la grandeur des molécules, il se sert indifféremment de formules rapportées à 2 ou à 4 volumes

(1) La *Synthèse chimique*, p. 163.

de vapeur, tout en préférant les dernières dans son enseignement.

Mais l'éminent professeur du Collège de France ne s'est pas seulement servi de formules brutes ; il a souvent représenté les corps par des formules rationnelles, qu'il nous reste à indiquer.

M. Berthelot tout d'abord distingue les composés en corps saturés et en corps non saturés ; il désigne ces derniers sous le nom de *corps incomplets*, *incomplets de 1^{er} ordre*, *incomplets de 2^e ordre*, suivant qu'ils fixent pour se saturer 4 ou 8 volumes d'un corps simple ou composé. Les composés incomplets du premier ordre sont ceux que nous appelons *diatomiques* ou *bivalents*. Pour marquer dans leur formule ce caractère de corps incomplet, il se sert du signe (—), répété autant de fois que le corps peut fixer quatre volumes de vapeur :



Hydure d'éthylène
(corps saturé).



Ethylène
(incomplet de 1^{er} ordre).



Acétylène
(incomplet de 2^e ordre).

Ces notions établies, le système de formules rationnelles de M. Berthelot en découle tout entier.

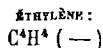
« Dans les cas, dit-il, où il nous paraîtra possible

d'abrégier les réactions génératrices sans confusion (¹), nous remplacerons la formule brute par une formule rationnelle, très simple et construite de façon à satisfaire aux réactions de substitution et aux réactions d'addition les plus répandues. Voici le principe de ces formules :

« 1^o Réaction de substitution. — L'un des générateurs sera envisagé comme un type naturel, au sein duquel nous remplacerons le corps *réel* qui s'élimine, par l'autre corps *réel* qui entre en réaction, les volumes gazeux demeurant égaux.

Type = Alcool	$C^4H^6O^2$	ou	$C^4H^4 (H^2O^2)$
Ether chlorhydrique.		$C^4H^4 (HCl)$
Ether acétique			$C^4H^4 (C^2H^2O^4)$
Type = Hydrure d'éthylène			$C^4H^4 (H^2)$
Ether chlorhydrique.			$C^4H^4 (HCl)$
Alcool			$C^4H^4 (H^2O^2)$
Acide acétique			$C^4H^4 (O^4)$.

« 2^o Réaction d'addition. — Lorsqu'un principe perd certains éléments sans substitution, il engendre un *composé* dit *incomplet*, lequel est capable de se combiner par *addition* soit avec l'élément éliminé, soit avec un volume gazeux égal de divers autres éléments, voici comment on écrit ces réactions :



(¹) *Traité de Chimie organique*, p 22.

Il dérive de l'hydrure d'éthylène, $C^2H^6 - H^2$.

Il engendre à son tour :

Hydrure d'éthylène	$C^2H^6 (H^2)$
Chlorure d'éthylène	$C^2H^4 (Cl^2)$
Iodhydrate d'éthylène	$C^2H^4 (HI)$
Hydrate d'éthylène	$C^2H^4 (H^2O^2)$
Acide acétique	$C^2H^4 (O^4)$.

Dans ce système, les corps réels qui entrent dans les réactions demeurent toujours présents. »

L'examen des formules précédentes montre que, dans les réactions par substitution, M. Berthelot admet le remplacement dans l'alcool de 4 volumes de vapeur d'eau H^2O^2 par 4 volumes d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, ou bien dérive ces corps de l'hydrure d'éthylène par remplacement de 4 volumes d'hydrogène par HCl , de H^2O^2 ou O^4 qui occupent le même volume.

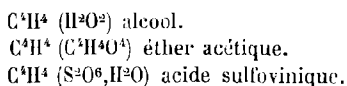
Dans les réactions d'addition, l'éthylène composé incomplet de 1^{er} ordre fixe 4 volumes de vapeur ou de gaz, H^2 , ou HCl , ou HI , ou H^2O^2 , ou O^4 .

Guidé par ses belles recherches sur [les synthèses pyrogénées, M. Berthelot a étendu cette] vue à la représentation des carbures d'hydrogène. La benzine C^6H^6 est formée par la condensation de 3 équivalents d'acétylène C^2H^2 , l'acétylène ou carbure incomplet de 2^e ordre $C^2H^2 (-)(-)$, se sature par deux autres équivalents d'acétylène $C^2H^2 (C^2H^2) (C^2H^2)$, de telle sorte que la benzine peut être rapportée à l'hydrure d'éthy-

lène C^4H^2 (H^2) (H^2), dont 8 volumes d'hydrogène sont remplacés par volumes égaux d'acétylène.

Le toluène C^2H^8 dérive de la benzine $C^{12}H^6$ dans laquelle H^2 sont remplacés par le formène (gaz des marais) C^2H^4 ; il est alors $C^{12}H^4$ (C^2H^4).

Les éthers, comme nous l'avons vu pour l'éther acétique, dérivent de l'alcool, qui remplace H^2O^2 par l'acide :

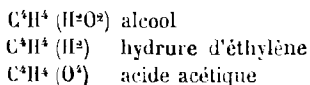


Les ammoniacales composées sont formées de la même manière : $C^{12}H^4$ (AzH^5) représente l'aniline; quant aux amines secondaires, elles sont écrites :



Ici la complication est très grande; on est obligé d'admettre que l'éthylamine C^4H^4 (AzH^5), représentant 4 volumes, remplace dans un équivalent de C^2H^4 ou de C^4H^6 , 4 volumes d'hydrogène.

Les acides ont des formules variables; tantôt on rappelle leurs relations avec l'alcool ou l'hydrocarbure générateur :



C^4H^6 (HO^2) alcool benzylique.

C^4H^6 (H^2) toluène.

C^4H^6 (O^4) acide benzoïque.

tantôt la formule indique un mode de synthèse ou un dédoublement : ainsi l'acide benzoïque est écrit ($C^4H^6O^4$) pour rappeler qu'il renferme les éléments de la benzine C^4H^6 et de l'acide carbonique C^2O^4 .

Quant aux alcools, nous voyons d'après les formules précédentes que l'auteur les dérive d'un carbure générateur par substitution de H^2O^2 à H^2 ; d'autres fois, il les représente comme formés par substitution de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ à H^2 dans un hydrocarbure moins carboné; ainsi l'alcool benzylique est écrit : C^4H^6 ($C^2H^4O^2$) dérivant de la benzine C^4H^6 .

Ces exemples suffisent pour nous faire comprendre le point de départ des formules rationnelles de M. Berthelot. Elles varient parce qu'elles doivent rappeler des équations génératrices différentes, mais toujours elles représentent la substitution ou l'addition de 4 volumes d'une vapeur ou d'un gaz.

M. Berthelot a eu pour but de supprimer dans sa notation les corps fictifs, les radicaux non isolables, les groupes d'éléments qui se transportent dans les molécules, et de les remplacer par des corps réels. Il nous est facile de montrer que l'avantage est bien faible à côté des inconvénients nombreux de cette notation, qui présente un caractère au moins tout

aussi artificiel, tout aussi hypothétique que les formules atomiques.

Prenons d'abord les carbures d'hydrogène. Pourquoi admettre, par exemple, que le diphenyle est $C^{12}H^4$ ($C^{12}H^6$)? « Cette manière d'écrire le diphenyle, disais-je en rendant compte du *Traité de Chimie organique*⁽¹⁾, est logique avec le principe qui sert à M. Berthelot à construire des formules rationnelles, mais elle affirme sans aucune preuve que les deux équivalents d'hydrogène sont éliminés aux dépens d'un seul équivalent de benzine. C'est là une hypothèse toute gratuite, même plus, contradictoire avec les faits.

« En inscrivant des corps réels dans cette formule, on arrive à faire croire qu'on peut unir directement la benzine $C^{12}H^6$ au phénylène $C^{12}H^4$; de plus, on laisse dans l'ombre la production du diphenyle par l'action du sodium sur la benzine bromée, suivant l'équation:



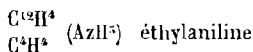
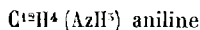
« Dans cette réaction, on voit que les deux équivalents d'hydrogène sont d'abord remplacés dans chaque équivalent de benzine par du brome et sont ainsi éliminés; puis, par l'action du sodium, le brome est enlevé, et la formule $C^{12}H^4, C^{12}H^6$ adoptée pour le diphenyle représente mieux l'équation génératrice que la formule $C^{12}H^4, C^{12}H^6$ »

(1) *Revue scientifique*, 1872, p. 1106

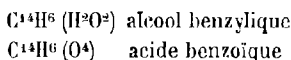
Le toluène soulève des objections analogues : M. Berthelot l'écrit $C^{12}H^3(C^2H^4)$, qui pourrait être aussi bien $C^2H^2(C^{12}H^6)$. Et l'une et l'autre de ces formules présenteraient le même inconvénient ; elles ne feraient pas prévoir la nature des dérivés chlorés de substitution. On sait que le chlore à froid se substitue dans le groupe *benzine*, et à chaud, dans le groupe *formène* ; substitué dans ce dernier groupe, il peut être facilement enlevé par les réactifs, tandis que le chlore du groupe *benzine* résiste à leur action. Avec la première formule $C^{12}H^3(C^2H^4)$, il devrait y avoir un dérivé $C^{12}H^3(C^2Cl^4)$, dont les quatre équivalents de chlore seraient facilement enlevés, avec la seconde il se formerait un dérivé $C^2Cl^2(C^{12}H^6)$, renfermant seulement deux équivalents de chlore peu stables. Et de fait, le dérivé le plus chloré dont le chlore puisse être enlevé par les réactifs contient trois équivalents de chlore, ce qui s'accorde avec la formule rationnelle $C^{12}H^5, C^2Cl^5$. La formule de M. Berthelot est donc contredite par l'observation.

Si nous passons en revue les formules rationnelles des diverses fonctions, nous aurons les mêmes critiques à en faire.

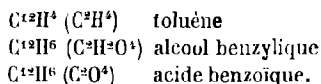
Ne faut-il pas reconnaître que les formules



rendent compte, beaucoup moins clairement que la théorie des types, de la nature des amines primaires et secondaires. Si nous trouvons une relation précise entre l'alcool benzylique et l'acide benzoïque dans les formules

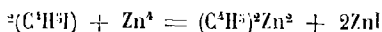


cette relation disparaît avec les formules suivantes, qui n'indiquent pas les rapports du toluène, de l'acide benzoïque, de l'alcool benzylique et leur transformation réciproque; nous n'y trouvons plus rien de commun :

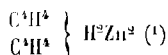


Enfin, si la théorie atomique crée des radicaux fictifs, groupes non isolables, se transportant dans les molécules par suite de réactions diverses qu'ils rappellent, l'hypothèse de M. Berthelot a l'inconvénient plus grave de supposer réels des corps fictifs. Nous en avons un exemple dans les formules rationnelles qu'il attribue aux composés organo-métalliques.

Si nous prenons la synthèse du zinc-éthyle par l'iode d'éthyle et le zinc, nous avons l'équation :



Une partie du zinc a enlevé l'iode à l'iodure d'éthyle, et l'autre partie s'est combinée avec les groupes hydrocarbonés C^2H^3 , résidus des deux molécules d'iodure d'éthyle, qui ont perdu leur iode. La formule $(C^2H^3)^2Zn^2$, prouvée par la densité de vapeur du zinc-éthyle, est donc la seule qui jaille de l'équation précédente et qui rappelle la réaction génératrice; mais le désir de rejeter les groupes fictifs comme l'éthyle C^2H^3 , engage M. Berthelot à repousser la formule $(C^2H^3)^2Zn^2$ et à représenter le zinc-éthyle comme une combinaison d'éthylène et d'hydrure de zinc, un éther d'hydrure métallique :



Enfin les formules rationnelles de M. Berthelot sont impuissantes à rendre compte des isoméries et surtout à prévoir le nombre des corps isomères d'une même formule brute. Établissant les isomères d'après les équations génératrices, il admet, par exemple, qu'en partant de l'hydrure de propyle C^3H^6 , on peut arriver au moins à 12, sinon à 25 composés de la formule $C^3H^6Cl^2$. Or, de ce grand nombre d'isomères, il n'y en a que cinq connus, tous les cinq prévus par la théorie de la valence des atomes. Jamais, pour aucun corps, on n'a obtenu plus d'isomères

(1) *Revue scientifique*, 1872, p. 4106.

que n'en établit la doctrine de l'atonicité, jamais aucun fait n'est venu à l'appui des opinions de M. Berthelot sur le nombre possible des corps isomères.

Pour nous résumer, les nombres proportionnels de M. Berthelot sont les équivalents et présentent les inconvénients des équivalents; les formules brutes des corps composés rapportés à des volumes de vapeur différents ne présentent pas cette uniformité exigée pour les besoins de l'enseignement; les formules rationnelles ne rappellent que quelques réactions et sont souvent en opposition avec les faits; elles sont impuissantes à faire prévoir les isoméries.

Tout incomplète qu'elle est, cette notation a grandement servi à l'éminent savant qui l'emploie. Son puissant esprit, comme celui des maîtres de la science, est au-dessus des imperfections du langage ou du symbole, mais entre les mains des disciples sa notation est insuffisante pour les guider dans leurs travaux; elle représente moins complètement les équations génératrices, les équations de dédoublement, les isomères, que les formules atomiques; aussi, malgré le grand nom de son auteur, n'a-t-elle rallié qu'un petit nombre de fidèles.

APPENDICE

DOCUMENTS DIVERS

Nous reproduisons dans cet appendice quelques documents qu'il nous a paru utile de remettre sous les yeux des lecteurs; ils comprennent le mémoire *in extenso* d'Avogadro, la partie du mémoire d'Ampère où se trouve l'hypothèse relative au nombre de particules dans volumes égaux de gaz, et des fragments d'un mémoire très important de Gaudin, où il indique, avec une netteté sans pareille, la distinction à faire entre la molécule et l'atome.

ESSAI

*d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules
élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles
entrent dans ces combinaisons;*

Par **A. AVOGADRO** (*)

I

M. Gay-Lussac a fait voir dans un Mémoire intéressant (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome II) que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très simple avec celui de ses composants; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent, et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.

(*) *Journal de physique*, 1811, t. XXXIII. p. 58.

En effet, si on supposait que le nombre des molécules contenues dans un volume donné fût différent pour les différents gaz, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présiderait à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules. Au contraire, on conçoit très bien que les molécules dans les gaz étant à une distance telle, que leur attraction différente pour le calorique puisse se borner à en condenser une quantité plus ou moins grande autour d'elles, sans que l'atmosphère formée par ce fluide ait plus d'étendue pour les unes que pour les autres, et par conséquent, sans que la distance entre les molécules varie, ou, en d'autres termes, sans que le nombre de molécules contenues dans un volume donné soit lui-même différent. M. Dalton, à la vérité, a proposé une hypothèse directement contraire à cet égard, savoir, que la quantité de calorique soit toujours la même pour les molécules d'un corps quelconque à l'état de gaz, et que l'attraction plus ou moins grande pour le calorique, ne fasse que condenser plus ou moins cette quantité de calorique autour des molécules, et varier par là la distance entre les molécules mêmes; mais dans l'obscurité où nous sommes sur la manière dont cette attraction des molécules sur le calorique s'exerce, rien ne nous peut déterminer à priori, pour l'une de ces hypothèses plutôt que pour l'autre, et on serait plutôt porté à adopter une hypothèse mixte, qui ferait varier la distance des molécules et la quantité de calorique selon des lois inconnues, si celle que nous venons de proposer

n'était pas appuyée sur cette simplicité de rapport entre les volumes dans les combinaisons des gaz qui paraît ne pouvoir être autrement expliquée.

En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons ; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différents gaz, à pression et températures égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison, est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par exemple, les nombres 1,40559 et 0,07321 exprimant les densités des deux gaz oxygène et hydrogène, lorsqu'on prend celle de l'air atmosphérique pour unité, et le rapport entre les deux nombres représentant par conséquent celui qui a lieu entre les masses de 2 volumes égaux de ces deux gaz, ce même rapport exprimera dans l'hypothèse proposée, le rapport des masses de leurs molécules. Ainsi la masse de la molécule de l'oxygène sera environ 15 fois celle de la molécule d'hydrogène, ou plus exactement, elle sera à celle-ci comme 15,074 à 1. De même, la masse de la molécule de l'azote sera à celle de l'hydrogène comme 0,96913 à 0,07321, c'est-à-dire comme 15, ou plus exactement 15,238 à 1. D'un autre côté, comme on sait que le rapport des volumes de l'hydrogène à l'oxygène dans la formation de l'eau est de 2 à 1, il s'ensuit que l'eau résulte de l'union de chaque molécule d'oxygène avec 2 molécules d'hydrogène. De même, d'après les proportions en volume, établies par M. Gay-Lussac dans les

éléments de l'ammoniaque, des gaz oxyde d'azote et nitreux, et de l'acide nitrique, l'ammoniaque résultera de l'union d'une molécule d'azote avec 3 d'hydrogène, le gaz oxyde d'azote d'une molécule d'oxygène avec 2 d'azote, le gaz nitreux d'une molécule d'azote avec une d'oxygène, et l'acide nitrique d'une d'azote avec 2 d'oxygène.

II

Une réflexion paraît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires, devrait avoir sa masse égale à la somme des masses de ces molécules, et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre des molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourrait avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou, ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse : c'est de supposer que les molécules

constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc., du nombre de molécules élémentaires dont était formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devrait se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui-ci de demi-molécules, de quarts de molécule, etc., de cette seconde substance ; en sorte que le nombre des molécules intégrantes du composé devienne double, quadruple, etc., de ce qu'il devrait être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte (1).

En parcourant les différents composés gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composants, qui s'adjoint une ou plusieurs fois son volume de l'autre : on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniac est, comme on sait, double de celui

(1) Ainsi la molécule intégrante de l'eau, par exemple, sera composée d'une demi-molécule d'oxygène avec une molécule, ou, ce qui est la même chose, deux demi-molécules d'hydrogène.

de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxyde d'azote est égal à celui de l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxygène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène a un volume égal à la somme des deux gaz composants, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux. Ainsi, dans tous les cas, il doit y avoir partage des molécules en deux; mais il est possible que dans d'autres cas le partage se fasse en quatre, en huit, etc. La possibilité de ce partage des molécules composées aurait pu être conjecturée, même a priori; car sans cela les molécules intégrantes des corps composés de plusieurs substances avec des nombres relatifs de molécules un peu considérables, deviendraient une masse excessive en comparaison des molécules des corps simples; on pouvait donc penser que la nature avait quelque moyen de les faire rentrer dans l'ordre de ces dernières, et les faits nous ont indiqué l'existence de ce moyen. D'ailleurs une autre considération paraît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit; car comment pourrait-on concevoir sans cela une véritable combinaison entre deux corps gazeux qui se réuniraient à volumes égaux, sans qu'il y eût condensation, ainsi que cela a lieu dans la formation du gaz nitreux? Les molécules restant à la même distance à laquelle l'attraction mutuelle des molécules de chacun des deux gaz ne pouvait s'exercer, on ne pourrait supposer qu'une nouvelle attraction eût eu lieu entre les molécules de l'un et celles de l'autre; mais dans l'hypothèse du partage, on voit que la combinaison réduit réellement deux molécules différentes à une seule,

et qu'il y aurait contraction de tout le volume de l'un des gaz, si chaque molécule composée ne se divisait pas en deux molécules de même nature. M. Gay-Lussac a bien vu que d'après les faits la diminution de volume dans la combinaison des gaz ne peut représenter le rapprochement de leurs molécules élémentaires. Le partage des molécules dans les combinaisons nous explique comment ces deux choses peuvent être rendues indépendantes l'une de l'autre.

III

M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molécules dans les combinaisons, a tâché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée.

Ainsi Dalton a supposé ⁽⁴⁾ que l'eau se formait par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, molécule à molécule. Il en résulterait, d'après le rapport en poids de ces deux composants, que la masse de la molécule de l'oxygène serait à celle de l'hydrogène environ, comme $\frac{1}{8}$ à 1, ou, d'après les évaluations de Dalton,

(4) Dans ce qui suit, je me servirai de l'exposition des idées de Dalton, que Thomson nous a donnée dans son *Système de chimie*.

comme 6 à 1. D'après notre hypothèse ce rapport est double, savoir de 15 à 1, comme on a vu. Quant à la molécule de l'eau, elle devrait avoir sa masse exprimée par $15 + 2 = 17$ environ, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'y avait pas partage de la molécule en deux; mais à cause de ce partage elle se réduit à la moitié $8\frac{1}{2}$, ou plus exactement 8,547, comme on le trouverait aussi immédiatement en divisant la densité de la vapeur aqueuse 0,625, selon Gay-Lussac, par la densité de l'hydrogène 0,0732. Cette masse ne diffère de 7, que Dalton lui assigne, que par la différence dans l'évaluation de la composition de l'eau; en sorte qu'à cet égard le résultat de Dalton se trouvait à peu près juste par la combinaison de deux erreurs qui se compensent, celle sur la masse de la molécule de l'oxygène et celle de n'avoir pas égard au partage.

Dalton suppose que dans le gaz nitreux la combinaison de l'azote et de l'oxygène se fait de molécule à molécule : nous avons vu que cela est effectivement ainsi d'après notre hypothèse. Ainsi Dalton aurait trouvé la même masse de molécules que pour nous l'azote, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'était pas parti d'une évaluation différente de celle de l'oxygène, et s'il avait suivi précisément la même évaluation des quantités des éléments du gaz nitreux en poids; mais en supposant la molécule de l'oxygène moindre de la moitié de la nôtre, il a dû faire aussi celle de l'azote égale à moins de la moitié de celle que nous lui avons assignée, savoir, 5 au lieu de 15. Quant à la molécule du gaz nitreux même, le défaut de la considération du partage rapproche encore

le résultat de Dalton du nôtre ; il l'a fait de $6 + 5 = 11$, tandis que selon nous elle est $\frac{15 + 13}{2} = 14$ environ, ou

plus exactement, $\frac{15,074 + 13,238}{2} = 14,156$, comme on

le trouverait aussi en divisant 1,05636, densité du gaz nitreux, selon Gay-Lussac, par 0,07321. Dalton a encore établi de la même manière que les faits nous l'ont donné, le nombre relatif des molécules dans la composition de l'oxyde d'azote et de l'acide nitrique, et la même circonstance a rectifié le résultat de la grosseur de la molécule par rapport au premier ; il la fait de $6 + 2.5 = 16$, tandis que selon nous elle doit être $\frac{15,074 + 2.13,238}{2} = 20,775$, nombre qu'on obtient de

même en divisant 1,52092, densité du gaz oxyde d'azote, selon Gay-Lussac, par celle du gaz hydrogène.

Quant à l'ammoniaque, la supposition de Dalton sur le nombre relatif des molécules dans sa composition, serait entièrement fautive selon notre hypothèse ; il y suppose l'azote et l'hydrogène unis molécule à molécule, tandis que nous avons vu qu'une molécule d'azote s'y adjoint trois molécules d'hydrogène. Selon lui, la molécule de l'ammoniaque serait $5 + 1 = 6$; selon nous elle doit être $\frac{13 + 5}{2} = 8$, ou, plus exactement, 8,119, comme cela peut se déduire aussi immédiatement de la densité du gaz ammoniac. Le partage de la molécule que Dalton n'a pas fait entrer dans son calcul, corrige encore ici en partie l'erreur qui résulterait de ses autres suppositions.

Toutes les combinaisons que nous venons de parcourir, résultent de l'union d'une molécule de l'un des composants avec une ou plusieurs molécules de l'autre. L'acide nitreux nous présente une autre combinaison de deux de ces mêmes substances dont nous avons parlé, dans laquelle les deux termes du rapport entre le nombre des molécules sont tous deux différents de l'unité. En effet, il résulte des expériences de Gay-Lussac à cet égard (même volume de la *Société d'Arcueil* déjà cité), que cet acide est formé d'une partie en volume d'oxygène et trois de gaz nitreux, ou, ce qui revient au même, de trois parties d'azote et cinq d'oxygène ; d'où il suivrait, d'après notre hypothèse, que sa molécule, abstraction faite de tout partage qu'il puisse y avoir, serait composée de 3 molécules d'azote et 5 d'oxygène ; mais on peut ramener cette manière de composition à la forme plus simple des précédentes, en la considérant comme le résultat de l'union d'une molécule d'oxygène avec trois de gaz nitreux, c'est-à-dire avec trois molécules composées chacune d'une demi-molécule d'oxygène et d'une demi-molécule d'azote, ce qui renferme le partage de quelques-unes des molécules de l'oxygène qui entre dans celle de l'acide nitreux. En ne supposant point d'autre partage, la masse de cette dernière molécule serait 57,542, celle de l'hydrogène étant prise pour unité, et la densité du gaz acide nitreux serait 4,21267, la densité de l'air étant prise pour unité ; mais il est probable qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à moitié ; il faut attendre que l'on ait déterminé cette densité par l'expérience.

IV

Parcourons encore quelques autres combinaisons qui peuvent nous donner, selon notre hypothèse, des connaissances au moins conjecturales sur les masses relatives des molécules et sur leur nombre dans ces combinaisons, et comparons-les avec les suppositions de Dalton.

M. Gay-Lussac a fait voir qu'en supposant que l'acide sulfurique sec est composé de 100 de soufre et 138 d'oxygène en poids, ainsi que les derniers travaux des chimistes l'ont établi, et que la densité du gaz acide sulfureux est 2,260, celle de l'air étant prise pour unité. comme Kirwan l'a déterminée, et en admettant que l'acide sulfurique est composé de deux parties en volume de gaz sulfureux et une de gaz oxygène, ainsi que cela résulte des expériences de Gay-Lussac, le volume de l'acide sulfureux est à peu près le même que celui du gaz oxygène qui y entre ; et cette égalité se trouverait exacte si les bases sur lesquelles on a établi le calcul l'étaient elles-mêmes. Si on suppose la détermination de Kirwan exacte, et qu'on rejette toute l'erreur sur l'analyse de l'acide sulfurique, on trouve dans l'acide sulfureux que 100 de soufre en poids prennent 95,02 d'oxygène, et par conséquent dans l'acide sulfurique $95,02 + \frac{95,02}{2} = 142,53$ au lieu de 138. Si, au contraire, on suppose l'analyse de l'acide sulfurique exacte, il s'en suivra que l'acide sulfureux contient 92 d'oxygène sur 100 de soufre, et sa pesanteur spécifique devra être 2,30314 au lieu de 2,265.

Une réflexion paraît nous porter à prendre le premier parti, jusqu'à ce que la densité du gaz acide sulfureux ait été confirmée ou rectifiée par de nouvelles expériences ; c'est qu'il a dû y avoir dans la détermination de la composition de l'acide sulfurique, une cause d'erreur tendante à augmenter la quantité du radical, ou, ce qui revient au même, à y diminuer celle de l'oxygène. Cette détermination a été faite par la quantité d'acide sulfurique sec produit. Or, il paraît à peu près certain que le soufre ordinaire contient de l'hydrogène ; on a donc ajouté au poids véritable du radical, celui de cet hydrogène qui a dû se convertir en eau dans cette opération. Je supposerais donc l'acide sulfureux composé de 92,02 d'oxygène sur 100 de soufre, ou plutôt de radical sulfurique, au lieu de 92 (1).

Pour déterminer maintenant la masse de la molécule du radical sulfurique, il faudrait savoir quelle serait la proportion en volume de ce radical supposé gazeux, par rapport à l'oxygène dans la formation de l'acide sulfureux. L'analogie tirée des autres combinaisons dont nous avons déjà parlé, où il y a en général redoublement de volume, ou partage de la molécule en deux, nous porte à supposer qu'il en est de même de celle dont il s'agit

(1) Ceci était écrit avant que j'eusse vu le Mémoire de M. Davy sur l'acide oximuriatique, qui contient aussi de nouvelles expériences sur le soufre et le phosphore. Il y détermine la densité du gaz acide sulfureux, et ne la trouve que de 2,0967, ce qui donne une nouvelle force aux réflexions que je faisais ici. Si on admet cette densité, on trouve que dans l'acide sulfureux 100 de soufre prennent 111 d'oxygène en poids, et dans l'acide sulfurique 167 au lieu de 158 ; mais peut-être cette densité du gaz acide sulfureux, selon Davy, pêche-t-elle par défaut.

c'est-à-dire, que le volume du gaz de soufre est la moitié de celui de l'acide sulfureux, et par conséquent aussi du gaz oxygène qui y entre. Dans cette supposition, la densité du gaz de soufre sera à celle de l'oxygène comme 100 à $\frac{95,02}{2}$, ou 47,51 ; ce qui donne 2,323 pour cette densité du gaz de soufre, en prenant pour unité celle de l'air. Les masses des molécules étant, selon notre hypothèse, dans le même rapport que les densités des gaz auxquels elles appartiennent, la masse de la molécule du radical sulfurique sera à celle de l'hydrogène comme 2,323 à 0,07321, ou comme 31,73 à 1. Une de ces molécules combinées, d'après ce que nous avons dit, avec deux d'oxygène, formera l'acide sulfureux (abstraction faite du partage), et combinée encore avec une molécule d'oxygène de plus, formera l'acide sulfurique. D'après cela l'acide sulfureux sera analogue, pour le nombre relatif des molécules de ses composants, à l'acide nitrique, et l'acide sulfurique n'aura point d'analogue relativement à l'azote. La molécule de l'acide sulfureux, en égard au partage, sera égale à $\frac{31,73 + 2,15,074}{2}$, ou 30,94, comme on l'obtiendrait aussi immédiatement en divisant la densité 2,265 du gaz acide sulfureux par celle du gaz hydrogène. Quant à celle de l'acide sulfurique, on ne peut la déterminer, parce qu'on ne sait s'il y a encore partage ultérieur, ou non, de la molécule dans sa formation (1).

(1) M. Davy, dans le Mémoire cité, a fait les mêmes suppositions sur le nombre relatif des molécules d'oxygène et de radical dans les acides sulfureux et sulfurique. En partant d'ailleurs de la

Dalton avait supposé que l'acide sulfurique était composé de deux molécules d'oxygène sur une de radical,

détermination de la densité du gaz acide sulfureux, on trouve que la densité du radical sulfurique serait 1,9862, et sa molécule, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, 27,13. Davy par un calcul analogue la fixe à la moitié environ, savoir : 13,7, parce qu'il suppose, d'après l'hypothèse de Dalton sur l'eau, la molécule de l'oxygène égale à la moitié environ de la nôtre.

Il trouve la même masse à peu près, savoir 13,4 en partant de la densité du gaz hydrogène sulfuré qui est, d'après ses expériences, 1,0645, résultat peu différent de celui de Kirwan, et supposant que ce gaz (qui contient, comme on le sait, un volume égal au sien de gaz hydrogène uni au soufre) est composé d'une molécule de soufre et d'une d'hydrogène. Comme nous supposons la molécule du soufre à peu près double, nous devons admettre que ce gaz résulte de l'union d'une molécule de ce radical avec deux au moins d'hydrogène, et que son volume est double de celui de ce radical supposé gazeux, comme dans tant d'autres cas. Je dis au moins avec deux molécules d'hydrogène, car s'il y avait déjà de l'hydrogène dans le soufre ordinaire, comme les expériences connues sur cette substance l'indiquent, il faudrait y ajouter cette quantité. Si, par exemple, le soufre ordinaire était composé d'une molécule de radical sulfurique et d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré le serait de 3 molécules d'hydrogène sur une de radical. Cela pourrait se décider par la comparaison de la pesanteur spécifique du gaz hydrogène sulfuré avec celle du gaz acide sulfureux, si on les connaissait toutes deux exactement. Par exemple, en supposant exacte celle du gaz hydrogène sulfuré, selon Davy, la molécule du radical sulfurique dans la supposition de 2 molécules d'hydrogène seulement, serait 27,08, en prenant celle de l'hydrogène pour unité; mais dans la supposition de 3 molécules d'hydrogène, 27,08 serait encore la somme d'une molécule de radical avec une d'hydrogène, et la première se réduirait en conséquence à 27,08. Si la densité du gaz acide sulfureux supposée exacte, confirmait l'un ou l'autre de ces résultats, elle confirmerait par là l'une ou l'autre de ces hypothèses; mais on n'est pas encore assez d'accord sur ces densités, pour pouvoir tirer aucune conclusion à cet égard, des déterminations qu'on en a jusqu'ici.

et l'acide sulfureux d'une molécule d'oxygène et une de soufre. Ces deux suppositions sont incompatibles entre elles, d'après les résultats de Gay-Lussac, selon lesquels les quantités d'oxygène dans ces deux acides, pour une quantité donnée de radical, sont représentées par 1 et $1\frac{1}{2}$. Il est parti d'ailleurs pour la détermination de la molécule d'une fausse évaluation de la composition de l'acide sulfurique, et ce n'est que par accident que la masse 15, qu'il lui assigne, se trouve avoir avec la masse de celle de l'oxygène, selon lui, un rapport approchant de celui que les masses de ces deux substances présentent selon nos hypothèses.

Le phosphore a tant d'analogie avec le soufre, qu'il paraît qu'on doit supposer aussi que l'acide phosphorique est composé de trois molécules d'oxygène contre une de radical, et l'acide phosphoreux de deux seulement d'oxygène contre une de radical. On peut, dans cette supposition, calculer par approximation la masse de la molécule du radical phosphorique. Rose a trouvé par une méthode analogue à celle qui avait été employée pour l'acide sulfurique, que l'acide phosphorique contient environ 115 d'oxygène en poids sur 100 de phosphore. Il doit y avoir un peu plus d'oxygène si on suppose que le phosphore contient, comme le soufre, de l'hydrogène; nous pouvons, par approximation, faire cet accroissement dans la même proportion que nous avons vu qu'il aurait lieu pour l'acide sulfurique, d'après la pesanteur spécifique de l'acide sulfureux, et porter ainsi la quantité d'oxygène à 120. On trouve alors, d'après nos hypothèses, que la masse de la molécule du radical phosphorique est environ 38, celle de l'hydrogène étant prise pour unité.

Dalton a aussi adopté pour les acides phosphoreux et phosphorique, des hypothèses analogues à celles qu'il avait faites pour les acides sulfureux et sulfurique; mais comme il est parti d'évaluations différentes des éléments de ces acides en poids, il est arrivé à une détermination de la molécule du phosphore, qui ne garde pas même avec celle du soufre, selon lui, le même rapport qu'il y a, selon nous, entre ces deux molécules; il a fixé celle du phosphore à 8, en prenant pour unité celle de l'hydrogène (1).

Voyons maintenant quelle conjecture nous pouvons former sur la masse de la molécule d'une substance qui joue dans la nature un beaucoup plus grand rôle que le soufre et le phosphore, savoir, celle du carbone. Comme il est certain que le volume de l'acide carbonique est égal à celui du gaz oxygène qui y entre, si l'on admet que le volume du carbone qui en forme l'autre élément, supposé gazeux, se double par le partage des molécules en deux, comme dans plusieurs combinaisons de ce genre, il faudra supposer que ce volume est la moitié de celui du gaz oxygène avec lequel il se combine, et que par conséquent l'acide carbonique résulte

(1) M. Davy a adopté pour le nombre des molécules d'oxygène et de radical dans les acides phosphoreux et phosphorique les mêmes suppositions que nous; et en supposant d'ailleurs toujours la molécule de l'oxygène à peu près la moitié de la nôtre, il trouve 16,5 pour celle du phosphore, ce qui donnerait 33 environ, selon notre évaluation de la molécule de l'oxygène, au lieu de 38. La différence vient de ce que Davy, d'après ses expériences, évalue à 34 parties sur 25, c'est-à-dire à 136 sur 100 de phosphore, la quantité d'oxygène dans l'acide phosphorique, au lieu de 120 que nous y en avons supposé; les expériences ultérieures éclairciront ce point.

de l'union d'une molécule de carbone et deux d'oxygène, et ainsi analogue aux acides sulfureux et phosphoreux, selon nos suppositions précédentes. En ce cas on trouve, d'après la proportion en poids entre l'oxygène et le carbone, que la densité du gaz de carbone serait 0,852, en prenant pour unité celle de l'air, et la masse de la molécule 11,36, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Cette supposition a cependant une difficulté contre elle, c'est de donner à la molécule du carbone une masse moindre que celle de l'azote et de l'oxygène, tandis qu'on serait porté à attribuer la solidité de son agrégation dans les températures les plus élevées, à une masse plus considérable de molécules, ainsi que cela s'observe dans les radicaux sulfurique et phosphorique. On arriverait à un résultat qui serait à l'abri de cette difficulté, en supposant dans la formation de l'acide carbonique, un partage de la molécule en quatre, ou même en huit; car on aurait par là la molécule du carbone double ou quadruple de celle que nous venons d'établir; mais cette composition ne serait analogue à celle d'aucun des autres acides; et d'ailleurs la forme gazeuse ou non, d'après d'autres exemples que nous en avons, ne paraît pas dépendre uniquement de la grosseur de la molécule, mais aussi de quelque autre propriété inconnue des substances. Ainsi nous voyons l'acide sulfureux à la forme de gaz à la pression et température habituelle de l'atmosphère avec une molécule très considérable, et à peu près égale à celle du radical sulfurique qui est un solide. Le gaz acide muriatique oxygéné a une densité, et par conséquent, une masse de molécules encore plus considérable. Le mercure qui, comme verrons ci-après, doit avoir une

molécule extrêmement grosse, est cependant gazeux à une température infiniment inférieure à celle qui rendrait tel le fer dont la molécule est moins considérable. Ainsi rien n'empêche que nous regardions l'acide carbonique comme composé de la manière indiquée ci-dessus, et par là analogue aux acides nitrique, sulfureux et phosphoreux, et la molécule du carbone comme ayant une masse exprimée par 11,36.

Dalton a fait la même supposition que nous sur la composition de l'acide carbonique, et a été conduit par là à attribuer au carbone une molécule 4,4, qui est à celle du gaz oxygène, selon lui, à peu près dans le même rapport que 11,36 est à 15, masse de la molécule de l'oxygène selon nous.

En supposant la masse et la densité indiquées à la molécule du carbone et au gaz de cette substance, le gaz oxyde de carbone sera formé, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, de parties égales en volume de gaz de carbone et de gaz oxygène, et son volume sera égal à la somme des volumes de ses composants; par conséquent il sera formé du carbone et de l'oxygène unis molécule à molécule, avec partage en deux; le tout dans une parfaite analogie avec le gaz nitreux.

La masse de la molécule carbonique sera

$$\frac{11,36 + 2 \cdot 15,074}{2} = 20,75 = \frac{1,5196}{0,07321},$$

et celle du gaz oxyde de carbone sera

$$\frac{11,36 + 15,074}{2} = 15,22 = \frac{0,96782}{0,07321}.$$

V

Parmi les substances simples non métalliques il en est une dont il nous reste à parler, qui étant naturellement gazeuse, ne peut laisser de doute, d'après nos principes, sur la masse de sa molécule, mais sur laquelle les dernières expériences de M. Davy, et même celles antérieures de MM. Gay-Lussac et Thenard, nous forcent de nous éloigner des idées reçues jusqu'ici, quoique ces deux derniers chimistes eussent encore essayé de les expliquer d'après ces idées. On voit bien qu'il s'agit de la substance connue jusqu'ici sous le nom d'*acide muriatique oxygéné*, ou *acide oxy-muriatique*. On ne peut plus en effet, dans l'état actuel de nos connaissances, regarder cette substance que comme encore indécomposée, et l'acide muriatique que comme un composé de cette substance et d'hydrogène. C'est donc d'après cette théorie que nous appliquerons à ces deux substances nos principes sur les combinaisons.

La densité de l'acide oxy-muriatique, selon MM. Gay-Lussac et Thenard, est 2.470, celle de l'air atmosphérique étant prise pour unité ; cela donne pour sa molécule, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, 53,74, en partant de la densité du gaz hydrogène déterminée par MM. Biot et Arago. Selon Davy, 100 pouces cubes anglais de gaz oxy-muriatique pèsent 74,5 grains, tandis que, selon le même, un égal volume de gaz hydrogène en pèse 2,27. Cela donnerait pour la molécule de cette substance.... $\frac{74,5}{2,27} = 32,82$. Ces deux évaluations diffé-

rent fort peu de la masse que M. Davy lui-même assigne à cette substance d'après d'autres considérations, savoir 52,9. Il résulte tant des expériences de Gay-Lussac et Thenard que de celles de Davy, que le gaz acide muriatique est formé de la combinaison de volumes égaux de gaz oxy-muriatique et hydrogène, et que son volume est égal à leur somme; cela veut dire, selon notre hypothèse, que l'acide muriatique se forme de ces deux substances unies molécule à molécule, avec partage de la molécule en deux, comme nous en avons déjà vu tant d'exemples. D'après cela, la densité du gaz acide muriatique, en partant de celle du gaz oxy-muriatique marquée ci-dessus, devait être 1,272; elle est 1,278 selon les expériences de MM. Biot et Gay-Lussac. Si on suppose cette dernière détermination exacte, la densité du gaz oxy-muriatique devra être 2,483, et la masse de sa molécule 53,91. Si l'on veut adopter de préférence cette évaluation, la masse de la molécule de l'acide muriatique sera $\frac{11}{2} = 17,45 = \frac{1,278}{0,07321}$. La détermination de la pesanteur spécifique du gaz acide muriatique par Davy, selon laquelle 100 pouces cubes de ce gaz pèsent 39 grains, donnerait des nombres peu différents, savoir 33,56 pour la masse de la molécule de l'acide oxy-muriatique et 17,18 pour celle de l'acide muriatique.

VI

Appliquons maintenant notre hypothèse à quelques substances métalliques. M. Gay-Lussac suppose que

l'oxyde de mercure au *minimum*, dans la formation duquel 100 parties de mercure en poids, en absorbent 4,16 d'oxygène, selon Fourcroy et Thenard, est analogue au gaz oxyde d'azote, c'est-à-dire que le mercure supposé gazeux, s'y combine avec la moitié de son volume de gaz oxygène, ce qui, dans notre hypothèse, revient à ce qu'une molécule d'oxygène s'y combine avec deux molécules de mercure. En ce cas, la densité du gaz de mercure devrait être à celle du gaz oxygène comme 100 à 8,32, ce qui donnerait pour cette densité 13,25 en prenant pour unité celle de l'air, et pour la masse de la molécule du mercure 181, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Dans cette supposition l'oxyde de mercure au *maximum*, qui contient le double d'oxygène, devrait être formé d'oxygène et de mercure unis molécule à molécule; mais quelques raisons me portent à penser que c'est l'oxyde au *minimum* qui est dans ce dernier cas, et que dans l'oxyde au *maximum* une molécule de mercure s'adjoint deux molécules d'oxygène. Alors la densité du gaz de mercure et la masse de sa molécule seront doubles de ce qu'elles étaient dans l'hypothèse précédente, savoir, la première $26\frac{1}{2}$, et la seconde 362. Je m'appuie, à cet égard, sur des analogies tirées des autres métaux, et particulièrement du fer. Il résulte des expériences des différents chimistes, discutées avec soin par Hassenfratz, que les deux oxydes de fer les plus connus, le noir et le rouge, sont composés, l'un, de 51,8, l'autre, de 45 environ d'oxygène en poids sur 100 de fer. On voit que la seconde de ces deux quantités d'oxygène est à peu près une fois et demie la première, en sorte qu'on est naturellement portée à supposer que dans le pre-

mier oxyde une molécule de fer se combine avec 2 molécules d'oxygène, et dans le second, avec 5 molécules. Si cela est, en admettant la proportion indiquée pour l'oxyde noir comme la plus exacte, celle de l'oxyde rouge serait de 47,7 pour 100 de fer, ce qui se rapproche beaucoup de la proportion trouvée immédiatement par Proust de 48 pour 100. En ce cas, la masse d'une molécule de fer sera à celle d'une molécule d'oxygène comme 100 à 15,9, ce qui donne pour cette masse 94 environ en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Il paraît, d'après cela, qu'il doit y avoir un autre oxyde de fer qui contienne 15,9 d'oxygène sur 100 de fer, et c'est peut-être là l'oxyde blanc, quoique les expériences connues jusqu'ici y indiquent une plus grande proportion d'oxygène. Maintenant les deux oxydes de mercure dont nous avons parlé, et dont l'un contient le double d'oxygène de l'autre, paraissent devoir être analogues à ce dernier oxyde de fer et à l'oxyde noir, tandis que l'oxyde rouge n'aura point d'analogue pour le mercure.

Les autres métaux offrent de même, pour la plupart, deux oxydes dans lesquels les quantités d'oxygène sont comme 1 et 2, et on peut, d'après les proportions de leurs éléments en poids, déterminer de la même manière les masses de leurs molécules. Je trouve, par exemple, 206 pour la molécule de plomb, 198 pour celle de l'argent, 125 pour celle du cuivre, etc. (1).

(1) J'ajouterai ici quelques mots sur la molécule du potassium. Davy, en supposant que la potasse est formée de potassium et d'oxygène unis molécule à molécule, a fixé celle du potassium à 40,5, d'après la quantité d'oxygène en poids que cette substance y prend, et supposé que la molécule de l'oxygène soit 7,5.

En portant, comme nous l'avons fait, cette dernière molécule

VII

Nous allons encore appliquer nos principes à quelques combinaisons salines ; cela nous fournira l'occasion d'examiner un point important dans la théorie de ces combinaisons. M. Gay-Lussac a fait voir que le carbonate, le fluo-borate et le muriate d'ammoniaque neutre, sont composés de volumes égaux de leurs acides respectifs, et de gaz ammoniaque. Arrêtons-nous à considérer le carbonate. Selon notre hypothèse, ce sel sera composé d'une molécule d'acide carbonique avec une molécule d'ammo-

à peu près au double, celle du potassium sera double aussi, savoir, environ 81, en adoptant d'ailleurs les suppositions de Davy ; mais il se pourrait que dans la potasse une molécule de potassium en prit deux d'oxygène, et en ce cas, on devrait encore doubler la première et la porter à 162 ; il se pourrait aussi (car l'analogie tirée des autres métaux ne pourrait pas être ici un guide bien sûr) qu'il y eût deux molécules de potassium contre une d'oxygène, ce qui ramènerait celle du potassium à 40,5.

C'est en supposant cette valeur à la molécule du potassium, que Davy trouve, d'après la composition du muriate de potasse, 52,9 pour celle de l'acide oxy-muriatique ; en supposant aussi ce sel formé d'une molécule de potassium avec une d'acide ; si on suppose une masse différente à la molécule du potassium, il faudra admettre un autre nombre relatif de molécules dans le muriate, puisque 52,9 est bien à peu près selon notre hypothèse, et d'après la densité du gaz acide oxy-muriatique, la molécule de ce gaz. Si on suppose la molécule du potassium 81, celle du soufre sera, d'après les proportions en poids dans le sulfure de potassium, et en admettant que cette combinaison ait lieu de molécule à molécule, environ 27 au lieu de $13 \frac{1}{2}$ que trouve Davy par cette considération, et cela mettra entre ce résultat et celui tiré du gaz acide sulfureux, selon nos calculs, l'accord qui existait dans les évaluations de Davy.

niaque, c'est-à-dire, d'après nos évaluations précédentes, et indépendamment de tout partage, d'une molécule de carbone, deux d'oxygène, une d'azote et trois d'hydrogène, ce qui donnerait pour masse de sa molécule 57,75; mais en admettant le partage en deux, qui avait déjà lieu dans les composants, cette molécule se réduit à 28,87; elle se réduirait encore à la moitié de ce nombre, s'il y avait un nouveau partage dans l'union de l'acide avec l'alcali.

M. Gay-Lussac a soupçonné que l'égalité de volume entre l'alcali et l'acide gazeux qui forment un sel neutre, puisse être générale. Cela reviendrait à dire, selon notre hypothèse, que tous les sels neutres sont composés d'acide et d'alcali, unis molécule à molécule; mais quelques réflexions paraissent s'opposer à ce qu'on admette ce principe dans toute sa généralité. L'idée la plus conforme aux phénomènes qu'on puisse se former de l'acidité, de l'alcalinité et de la neutralité, me semble encore être celle que j'ai exposée dans mon Mémoire sur ce sujet (*Journal de Physique*, tome LXIX). Selon cette idée, toutes les substances forment entre elles une série dans laquelle elles jouent le rôle d'acide ou d'alcali, les unes par rapport aux autres, et qui est la même d'où dépend l'électricité positive ou négative qu'elles prennent dans leur contact mutuel; j'exprime par le mot d'*oxygénicité* la propriété par laquelle les corps sont placés plus ou moins haut dans cette échelle, en mettant à sa tête ceux qui jouent le rôle d'acide par rapport aux autres; dans cette échelle il y a un point vers lequel sont placées les substances que nous appelons neutres, au-dessus celles qui sont absolument acides, et au-dessous celles qui sont alcalines,

lorsque leur agrégation leur permet d'exercer ces qualités; enfin, les substances composées tiennent, dans cette échelle, une place intermédiaire entre celles dont elles sont composées, eu égard au degré d'oxygénicité et à la proportion en poids de ces substances composantes, en sorte qu'une substance neutre résulte de la combinaison de deux substances, l'une acide, l'autre alcaline, dans une certaine proportion (voyez le Mémoire cité) (*). L'observation des rapports simples qui ont lieu dans les combinaisons, et en particulier dans celles d'où résultent des substances neutres, nous conduit maintenant à une manière plus exacte de concevoir l'état de neutralité. L'oxygénicité dans deux corps qui se combinent, ne peut être supposée avoir un tel rapport avec les masses de leurs molécules, que de la réunion de certains nombres précis de ces molécules dans des rapports simples il doit résulter un degré précis d'oxygénicité qui soit celui de la neutralité, et qui ne dépende, comme nous l'avons supposé de l'oxygénicité en général, que de la proportion en poids et du degré d'oxygénicité des composants. Il paraît donc qu'il faut admettre que le degré d'oxygénicité qui répond à la neutralité n'est pas entièrement fixe, quoique se rapprochant plus ou moins d'un degré fixe, et que cet état dépend de ce que l'excès de masse de l'un des composants, d'où pourrait résulter la qualité acide ou alcali-

(*) Les propriétés de l'acide oxy-muriatique, telles que Davy le conçoit, analogues à celles de l'oxygène, n'ont rien d'extraordinaire dans cette manière de voir; elles montrent seulement que cette substance est très oxygénique. J'avais déjà remarqué, dans le Mémoire cité, que les propriétés des alcalis supposés être des oxydes, s'expliquent très bien d'après ces idées.

line, soit empêché d'exercer ces qualités par la combinaison même avec le principe contraire qui le retient par son attraction, quoique le composé ait d'ailleurs une agrégation convenable pour agir comme acide ou comme alcali, s'il était doué de ces qualités; cet excès de masse ainsi retenu, sera celui qui est nécessaire pour compléter un certain rapport simple entre les nombres de molécules qui se combinent. Ainsi entre les différents rapports simples de nombres, selon lesquels les molécules peuvent se combiner, il y en a un qui donne la neutralité, et c'est celui où la combinaison approche le plus d'être dans le point précis d'oxygénicité dont nous avons parlé, en sorte que si dans la combinaison formée selon ce rapport, l'un des principes composants laissait encore échapper une molécule de l'autre, ou en prenait une de plus, la combinaison s'éloignerait davantage de ce point précis. Ce dernier point, autour duquel oscillent, pour ainsi dire, les oxygénicités des différents composés neutres, est celui qui donnerait l'état neutre dans la combinaison de deux substances qui pussent se combiner entre elles en toute proportion, ou selon des rapports exprimés par des nombres de molécules quelconques. On voit que cette manière d'envisager la neutralité des corps composés concilie la théorie exposée dans le Mémoire cité avec les idées que M. de Laplace a présentées sur ce point, et que M. Haüy a exposées dans son *Traité de Physique*.

D'après cette théorie on voit bien que si l'oxygénicité de deux acides et de deux alcalis qui se combinent respectivement, n'est pas extrêmement différente, et si en même temps la masse de la molécule de l'un des acides n'a pas avec son alcali un rapport différent de celui que

..

l'autre acide a à cet égard avec son alcali, le rapport entre les nombres de molécules qui donne la neutralité, pourra être le même dans les deux combinaisons ; mais dans le cas contraire, ce rapport pourra varier, en sorte qu'au lieu de celui de l'égalité de volumes, ou de la combinaison de molécule à molécule qu'on observe entre l'acide carbonique et quelques autres acides d'un côté, et l'ammoniaque de l'autre, il y ait d'autres rapports simples comme de 1 à 2, etc., qui donnent l'état neutre. Néanmoins la simplicité qu'il y aura toujours dans ces rapports, y-joint la connaissance qu'on pourra avoir d'ailleurs de la masse des molécules, et du degré d'oxygénérité des composants, pourra quelquefois faire deviner, ou du moins conjecturer quel est celui de ces rapports simples qui doit avoir lieu dans un cas donné ; mais c'est à l'expérience qu'il appartient de confirmer ou rectifier ces aperçus théoriques.

VIII

En lisant ce Mémoire, on aura pu remarquer, en général, qu'il y a beaucoup de points d'accord entre nos résultats particuliers et ceux de Dalton, quoique nous soyons partis d'un principe général, et que Dalton ne se soit réglé que sur des considérations particulières. Cet accord dépose en faveur de notre hypothèse, qui n'est au fond que le système de Dalton, muni d'un nouveau moyen de précision par la liaison que nous y avons trouvée avec le fait général établi par M. Gay-Lussac. Ce système suppose que les combinaisons se

font en général en proportions fixes, et c'est ce que l'expérience fait voir par rapport aux combinaisons les plus stables et les plus intéressantes pour les chimistes. Ce sont les seules qui puissent avoir lieu, à ce qu'il paraît, entre les gaz, à cause de la grosseur énorme des molécules qui résulteraient de rapports exprimés par de plus grands nombres, malgré le partage des molécules qui est probablement resserré dans d'étroites limites. On entrevoit que le rapprochement des molécules dans les corps solides et liquides, ne laissant plus entre les molécules intégrantes que des distances de même ordre que celles des molécules élémentaires, peut donner lieu à des rapports plus compliqués, et même à des combinaisons en toute proportion, mais ces combinaisons seront pour ainsi dire d'un autre genre que celles dont nous nous sommes occupés, et cette distinction peut servir à concilier les idées de M. Berthollet sur les combinaisons, avec la théorie des proportions fixes.

AMPÈRE

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

Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et les dispositions respectives des molécules dont leurs parties intégrantes sont composées.

Voilà tout ce que dit Ampère :

..... Des conséquences déduites de la théorie de l'attraction universelle, considérée comme la cause de la cohésion, et la facilité avec laquelle la lumière traverse les corps transparents, ont conduit les physiciens à penser que les dernières molécules ⁽²⁾ des corps étaient tenues par des forces attractives et répulsives qui leur sont propres à des distances comme infiniment grandes relativement aux dimensions de ces molécules.

⁽¹⁾ *Annales de chimie*, t. XC, p. 43 (1814).

⁽²⁾ Ampère donne le nom de *molécules* à ce que nous appelons les *atomes*, et le nom de *particules* à nos *molécules*.

Dès lors leurs formes qu'aucune observation directe ne peut d'ailleurs nous faire connaître, n'ont plus aucune influence sur les phénomènes que présentent les corps qui en sont composés, et il faut chercher l'explication de ces phénomènes dans la manière dont ces molécules se placent les unes à l'égard des autres pour former ce que je nomme une *particule*. D'après cette notion, on doit considérer une particule comme l'assemblage d'un nombre déterminé de molécules dans une situation déterminée, renfermant entre elles un espace incomparablement plus grand que le volume des molécules....

..... Pour déterminer par le rapport des composants d'un corps, le nombre des molécules qui se trouvent dans chaque particule de ce corps, je suis parti de la supposition que dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules soient séparées et écartées les unes des autres par la force expansive du calorique à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que supporte le gaz, et qu'à des pressions et des températures égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit composées, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est dans cette supposition proportionnel au volume des gaz ⁽¹⁾. Quelles que soient les raisons théoriques qui me semblent l'appuyer, on peut ne la con-

(1) Depuis la rédaction de mon Mémoire, j'ai appris que M. Avogadro avait fait de cette dernière idée la base d'un travail sur les proportions des éléments dans les combinaisons chimiques. [Note d'Amperè.]

sidérer que comme une hypothèse ; mais en comparant les conséquences qui en sont une suite nécessaire avec les phénomènes ou la propriété que nous observons ; si elle s'accorde avec tous les résultats connus de l'expérience, si l'on en déduit des conséquences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en physique *la certitude*. En la supposant admise, il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particules des deux composants. Le gaz nitreux contenant, par exemple, la moitié de son volume en oxygène et la moitié en azote, il s'en suit qu'une particule de gaz nitreux est formée par la réunion de la moitié d'une particule d'oxygène et de la moitié d'une particule d'azote ; le gaz formé par la combinaison du chlore et de l'oxyde de carbone contenant des volumes de ces deux gaz qui sont égaux au sien, une de ses particules est formée par la réunion d'une particule de chlore et d'une particule d'oxyde de carbone ; l'eau en vapeur contenant, d'après les belles expériences de M. Gay-Lussac, un volume égal d'hydrogène et la moitié de son volume en oxygène, une de ses particules sera composée d'une particule entière d'oxygène et de la moitié d'une particule d'oxygène ; pour la même raison une particule de gaz oxyde d'azote contiendra une particule entière d'azote et la moitié d'une particule d'oxygène ; enfin un volume de gaz ammoniacal étant composé d'un demi-volume d'azote et d'un volume et demi d'hydrogène, une particule de ce gaz contiendra

la moitié d'une particule d'azote et une particule et demie d'hydrogène.

Le reste du mémoire d'Ampère a pour but de montrer comment les molécules peuvent se réunir suivant les différentes formes primitives des cristaux reconnues par les minéralogistes.

GAUDIN

Le mémoire de Gaudin porte le titre suivant⁽¹⁾ :

Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis, et considérations générales sur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la nature, tels que la conductibilité de l'électricité et de la chaleur, le magnétisme, la réfraction (simple ou double) et la polarisation de la lumière, par A. M. GAUDIN.

La première partie qui a trait à la détermination des poids atomiques a seule été publiée. Elle a pour titre :

Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes ⁽²⁾.

Voici le texte de Gaudin :

Pour éviter autant que possible la répétition et rendre

⁽¹⁾ *Annales de chimie et de physique*, 2^e série t. LII, p. 113, (1833).

⁽²⁾ Gaudin attribue à Ampère la première idée de l'hypothèse dite d'Avogadro ou d'Ampère. « C'est M. Ampère, dit-il, qui le premier a attiré l'attention sur ce sujet, mais il ne l'a pas traité de la même manière, et en a tiré des conclusions différentes. »

le langage plus précis, il importe de définir les termes dont nous allons nous servir et d'en admettre de nouveaux.

Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots *atomes* et *molécules*, et cela avec d'autant plus de raison, que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une *molécule* sera un groupe *isolé* d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.

Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, tétratomique, pentatomique, polyatomique, etc.

..... Comme conséquence de la loi de Gay-Lussac, nous poserons en principe, avec M. Ampère, que dans tous les corps gazeux à la même pression et à même température, les molécules sont sensiblement à la même distance; remarquons bien que je dis sensiblement, et que j'admets, avec M. Berzelius, une certaine déviation qui ne permet pas d'obtenir immédiatement le vrai poids atomique relatif, pour les corps autres que les gaz permanents et leurs composés, avec quelle précision que la densité de vapeur ait été prise, déviation qui néanmoins peut influer tout au plus sur les dernières décimales, sans jamais pouvoir atteindre les chiffres les plus significatifs.

..... Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant

avec une molécule de chlore, donne deux molécules de gaz hydrochlorique ; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composants (figure 1), il *faut* et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux ; jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécules se divisent ultérieurement, nous les tiendrons pour atomes, donc les gaz hydrogène, chlore et hydrochlorique sont biatomiques *au moins*.

Une molécule de gaz oxygène, en se combinant à deux molécules de gaz hydrogène, donne deux molécules de vapeur d'eau ; or, pour que les molécules de vapeur formée conservent entre elles la même distance que celles des gaz composants, il *faut* et il suffit (figure 2) que la molécule d'oxygène se partage en deux, et que chaque moitié vienne s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène ; donc le gaz oxygène est biatomique, et la vapeur d'eau triatomique.

Trois molécules de gaz hydrogène, en se combinant à une molécule de gaz azote, donneraient deux molécules de gaz ammoniac ; pour que cela eût lieu sans déranger la loi, il *faudrait* et il suffit (figure 3) que l'une des molécules d'hydrogène et celle du gaz azote se coupasent en deux, et que partie de ces moitiés vint s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène, donc le gaz azote est biatomique et le gaz ammoniac tétratomique.

En comparant la densité des vapeurs de brome et d'iode à celle des gaz hydrobromique et hydriodique, on reconnaît que ces vapeurs se combinent avec le gaz hydrogène, absolument comme le chlore ; donc enfin les gaz chlore, hydrogène, oxygène et azote, les vapeurs de brome

et d'iode sont biatomiques; et puisque leur poids atomique relatif ne peut manquer d'être dans le même rapport que leur poids biatomique relatif, il s'ensuit que le poids atomique des corps simples désignés ci-dessus est proportionnel à la densité de leur gaz ou vapeur; donc en prenant l'oxygène pour 100, ou mieux encore pour unité, on a :

Hydrogène.	0,062398
Azote	0,88518
Oxyde	1,00000
Chlore.	2,21326
Brome.	4,89153
Iode.	7,89750

poids atomiques admis généralement⁽¹⁾.

La densité de vapeur du mercure rapportée au gaz oxygène, est de 6,321, comme nous l'avons déjà vu: nous comparons ici une molécule de mercure à une molécule *biatomique* d'oxygène; il s'ensuit que le poids de la molécule de mercure, rapportée à l'*atome* d'oxygène, serait le double de ce nombre = 12,642⁽²⁾; or c'est sensiblement le poids de son atome, car aucun chimiste n'a jamais admis un nombre moitié moindre; donc la vapeur de mercure est monatomique, donc ses particules sont des atomes.

Un volume d'acide carbonique renferme un volume

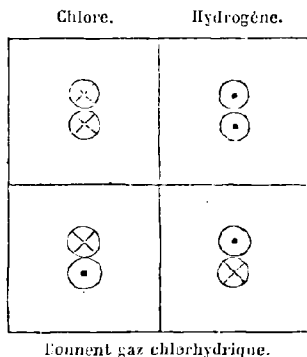
(1)	Il étant égal à 1 on a =	Azote	=	14,72
	—	Oxygène	=	16
	—	Chlore	=	35,41
	—	Brome	=	78,26
	—	Iode	=	126,56

(2) Ce qui donne 202,27, par rapport à H = 1.

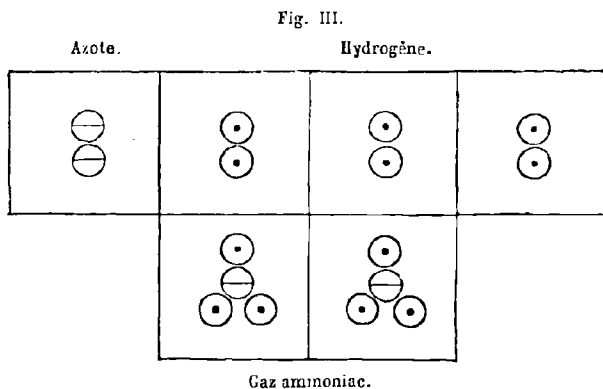
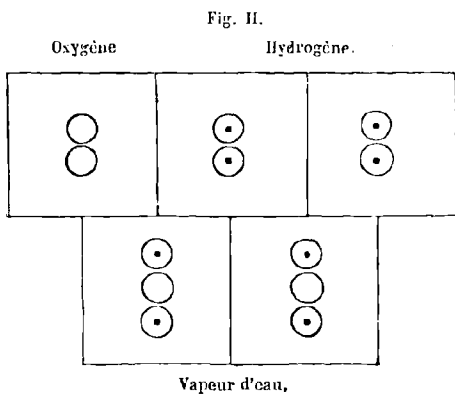
d'oxygène; par suite, une molécule d'acide carbonique renferme deux atomes d'oxygène; personne n'admettant dans ce corps ni plus ni moins de deux atomes d'oxygène pour un atome de carbone, on est forcé de conclure que le poids atomique du carbone, est à celui de l'oxygène comme le poids de carbone contenu est à la moitié de l'oxygène contenu; soit $76,438 : \frac{200,00}{2} = 0,76438$, l'oxygène étant 1 (¹).

Le reste du mémoire de Gaudin est consacré au poids atomique du bore et du silicium, et se termine par les figures auxquelles renvoie le texte, et dont voici la reproduction :

Fig. I.



(¹) Ce qui donne 12,50 pour le poids atomique du carbone rapporté à H (égal à 1).



On voit, d'après ces citations, que bien des discussions inutiles eussent été évitées, si les chimistes

avaient tenu compte de la distinction si nettement établie par Gaudin entre l'atome et la molécule, et l'on n'aurait pas conclu à tort que l'hypothèse d'Avogadro, suppose toutes les molécules formées de deux atomes.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ÉQUIVALENTS, ATOMES, MOLÉCULES

CHAPITRE I. — LOIS DE NOMBRE.	1
Loi des proportions définies.	4
Loi des proportions multiples.	5
Loi de proportionnalité.	7
Loi des volumes.	9
CHAPITRE II. — NOMBRES PROPORTIONNELS. — ÉQUIVALENTS.	10
Détermination des nombres proportionnels.	10
Nombres proportionnels des corps simples appelés équivalents.	12
De la valeur du mot <i>équivalent</i>	23
Nombres proportionnels, dits équivalents, des corps composés.	27
De l'équivalence en volumes.	31
Notation en équivalents.	35
Résumé.	39
CHAPITRE III. — THÉORIE ATOMIQUE.	41
Détermination des poids moléculaires des corps volatils.	43
Discussion de l'hypothèse d'Avogadro.	50
CHAPITRE IV. — THÉORIE ATOMIQUE (<i>Suite</i>).	65
Poids moléculaires des corps non volatils.	65
Détermination des poids atomiques.	67
Chaleurs spécifiques.	72
Chaleurs spécifiques des corps simples.	72
Chaleurs spécifiques des corps composés.	76
De la valeur de la loi de Dulong et Petit.	83

CHAPITRE V. — THÉORIE ATOMIQUE (<i>Suite</i>)	86
Loi de l'isomorphisme	86
Résumé et discussion de la théorie atomique	89
Notation atomique	95
Transformation des formules	99
Comparaison des deux théories	101
CHAPITRE VI. — THÉORIE ATOMIQUE (<i>Suite</i>)	106
Relations numériques des éléments	106
Classification de MM. Mendeléf	108
Volumes atomiques et volumes moléculaires	119
CHAPITRE VII. — THÉORIE ATOMIQUE	120
Atomicité ou valence des atomes	124
Formules de constitution	131
Conclusion	144

DEUXIÈME PARTIE

NOTATIONS DIVERSES

CHAPITRE I. — POIDS ATOMIQUES ET NOTATION DE BERZELIUS	149
Table des poids atomiques publiée en 1819	152
Table des poids atomiques publiée en 1835	158
Formules des corps composés	162
Notation de Wöhler, Liebig, etc.	170
CHAPITRE II. — NOTATION DE M. DUMAS	173
CHAPITRE III. POIDS ATOMIQUES ET NOTATION DE GERHARDT	178
Tableau comparatif des poids atomiques de Berzelius, de Gerhardt, des équivalents et des poids atomiques actuels	180
Théorie des types	184
CHAPITRE IV. — NOTATION DE M. BERTHELOT	190

APPENDICE

Mémoire d'Avogadro	204
Extraits du mémoire d'Ampère	252
Fragments du mémoire de Gaudin	256

Imp. A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.