RÉSUMÉ

DE

LA THÉORIE CHIMIQUE DES TYPES,

PAR

L. DE KONINCK, D. M.,

PROFESSEUB ORDINAIRE À L'UNEFERSITÉ DE LIÈGE.



LIÉGE ET PARIS,

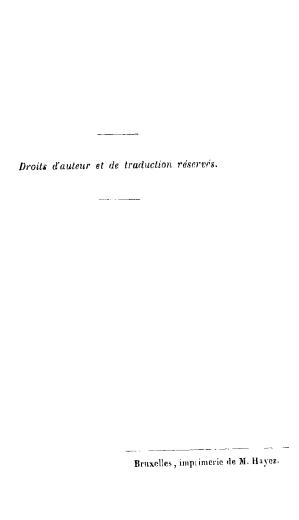
AIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE NOBLET ET BAUDRY.

1865.

RÉSUME

DE

LA THÉORIE CHIMIQUE DES TYPES.



IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

RÉSUMÉ

DE

LA THÉORIE CHIMIQUE DES TYPES,

PAR

L. DE KONINCK, D. M.,

PROFESSEUR ORDINAIRE A L'UNIVERSITE DE LIEGE.



LIEGE ET PARIS,

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE NOBLET ET BAUDRY.

1865.

PRÉFACE.

Ce travail, qui m'a souvent été demandé par mes élèves, leur est spécialement destiné. Il comprend en quelque sorte le résumé des leçons qui servent annuellement d'introduction au cours de chimie organique que je fais à l'Université et à l'École des mines et des arts et manufactures de Liége.

Les principes qui y sont exposés sont les mêmes que ceux qui ont été développés avec un rare talent par MM. Williamson, Hoffmann, Kekulé, Würtz, Odling, Kopp, Weltzien, Canizzaro, etc., et dont Laurent et Gerhardt ont posé les premières bases.

C'est dans les écrits de ces éminents chimistes que je les ai puisés, et c'est à ces sources classiques que devront avoir recours les personnes désireuses d'acquérir des connaissances plus approfondies sur ces principes et sur les autres points de philosophie chimique qui s'y rattachent, mais que la destination spéciale de ce résumé ne m'a pas permis d'aborder.

Liége, le 28 mars 1865.

RÉSUMÉ

DE

LA THÉORIE CHIMIQUE DES TYPES.

INTRODUCTION.

Les progrès de la chimie organique ont été si rapides, dans ces derniers temps, et le nombre de composés que l'on y rapporte est tellement considérable, qu'une classification rationnelle est devenue nécessaire pour grouper ces composés et pour en faciliter l'étude.

A cet effet, on a cherché à assimiler ces composés aux composés inorganiques et à les soumettre aux règles et aux théories qui servent à l'explication de la constitution de ces derniers et des principaux phénomènes qui accompagnent leurs réactions.

De même que Berzélius s'appuyait sur la polarité des éléments et de leurs dérivés pour se rendre compte de leurs combinaisons et des propriétés dont elles sont douées, de même aussi il se basait sur sa théorie électro-chimique pour proposer celle qui est encore connue sous le nom de théorie des radicaux.

Il savait que presque tous les éléments ou radicaux inorganiques se combinent directement à l'oxygène, mais il était loin d'admettre que ce dernier pût jouer un autre rôle que celui d'un radical électro-négatif, et qu'il pût entrer dans la constitution d'un radical organique.

C'est ainsi que pour se représenter la constitution de l'éther et de l'alcool, illes comparait à l'oxyde potassique et à l'hydrate potassique, dans lesquels l'éther, radical électro-positif, possède les mêmes fonctions que le potassium à l'égard de l'oxygènc. Pour lui, les acides formique, acétique, benzoïque, etc., étaient les analogues de l'acide sulfurique.

Comme on le voit, c'était, selon l'expression de M. Würtz, le dualisme doublé de la théorie électro-chimique (*).

Cependant la science marchait et des faits nouveaux se produisaient. C'est ainsi que MM. Liebig et Wöhler furent conduits

^(*) Quelques exemples feront mieux ressortir l'analogie, admise par Berzélius, entre la constitution des composés inorganiques et celle des composés organiques:

| † Na | | C ² H ⁵ Methyle, | |
|---|------------------------------------|---|---|
| $\stackrel{+}{N}_a + \stackrel{-}{0}$ | $=$ $\mathbf{N}_{\mathbf{a}}^{+}0$ | + - C ² H ⁵ +O Methyle. | = C ² H ³ O Oxyde methylique. |
| $\ddot{K} + \ddot{0}$ | $=\overset{+}{\mathbf{K0}}$ | C4H5+O Ethyle. | = C4H5O Oxyde ethylique |
| K + S | $= \overset{+}{KS}$ | $\mathbf{c}_{1}\mathbf{H}^{2}+\dot{\mathbf{z}}$ | = C4H5S Sulfare sthylique. |
| $\mathbf{K} + \widetilde{\mathbf{C}}\mathbf{I}$ | = KCI | C4H5+Cl | = C4H5Cl Chlorure éthylique. |
| $\overset{+}{\text{Ko}} + \overset{-}{\text{Ho}}$ | = K0, H0 | C4H5O+HO Éther vinique. | = C4H5O,HO |
| $\overset{+}{\text{KS}} + \overset{-}{\text{HS}}$ | = KS, HS | C4H5S+HS | = C4H5S,HS Mercaptan. |
| $\frac{1}{4}$ + $\frac{1}{2}$ | $=\underline{so}_{2}$ | C4H3+O5 Acetyle. | = C ⁴ H ³ ,0 ⁵ Anhydride acétique. |
| S02 -1- H0 | $=$ \$0 $^{-3}$,H0 | C4H3, O3+HO | = C4H3O5,HO Acide acetique. |
| $\overset{\circ}{20^2} + \overset{RO}{+}$ | $=$ 80^{5} , $K0$ | 80° +C4H50 | = SO5, C4H50 Sulfate ethylique. |
| $250^{3} + K0, H0$ | $=280^{5}, k0, h0$ | 2SO3 +C4H50,H | 0=2803, C4H5O, HO Acide sulfovinique. |

les premiers à admettre l'existence d'un radical oxygéné, le benzoyle, dans les composés dérivés de l'essence d'amandes amères, et que, bientôt après, M. Bunsen publia son remarquable travail sur les dérivés du cacodyle.

Puis se présentèrent les recherches de M. Dumas concernant l'action du chlore sur un grand nombre de composés organiques, qui donnèrent lieu à la théorie des substitutions.

Ce fut le premier coup sérieux porté à la théorie dualistique des radicaux, telle qu'elle avait été conçue par Berzélius et développée par lui. Les faits étaient en contradiction flagrante avec l'idée fondamentale de la théorie électro-chimique; cela était si vrai, que son auteur et un grand nombre de ses adhérents cherchèrent à échapper par toutes sortes d'expédients aux conséquences des faits observés.

La théorie des substitutions conduisit M. Dumas à celle des types, laquelle, en définitive, n'est que le développement de la théorie des substitutions, telle que Laurent l'avait conçue.

Cette théorie exerça une grande influence sur les progrès ultérieurs de la chimie. En admettant que les composés soient formés d'un groupe d'atomes pouvant être considéré comme représentant une même unité (unité de molécule), en attribuant une importance toute spéciale à l'analogie des propriétés principales des substances, et en s'abstenant de toute hypothèse inutile sur leur constitution, elle conduisit vers une étude comparée et plus complète de leurs métamorphoses (*).

Elle contribua fortement, en outre, au développement des idées concernant la grandeur relative des atomes et des molécules. En comparant les substances par rapport à leur compo-

^(*) Il se passa alors une chose qui mérite d'être signalée dans les annales de la science. Jusqu'à ce moment on avait cherché des analogies parmi les composés inorganiques, afin d'arriver à la théorie de la constitution des composés organiques, tandis que plus tard on s'appuya sur la constitution de ces derniers, pour arriver à celle des premiers.

sition et à leurs propriétés essentielles, et en ne comprenant dans une famille naturelle ou en ne rapportant au même type (*) que les corps formés du même nombre d'atomes, on parvint à connaître les quantités relatives, comparables entre elles, dans les diverses substances et les quantités relatives des éléments capables de se remplacer mutuellement.

Il en résulta une meilleure définition des termes atome, molécule et équivalent.

Les remarquables recherches de M. Graham, concernant la constitution de l'acide phosphorique et des phosphates, conduisirent M. Liebig à la théorie des acides polybasiques, qui, assez restreinte d'abord, fut étendue plus tard par Gerhardt et Laurent. Ceux-ci développèrent en outre leurs idées sur la grandeur relative des molécules dans les combinaisons chimiques; elles servirent de prélude à celles émises ensuite par

Il les rapporte au contraire au même type mécanique ou moléculaire, lorsque, abstraction faite de leurs propriétés fondamentales, les substances renferment un même nombre d'atomes élémentaires, ou de radicaux substitués.

Les composés suivants appartiennent tous au même type mécanique :

CH4 Hydrure de méthyle.
CH3Cl Chlorure de méthyle.
CH2Cl2 Chlorure de méthyle chloré.
CHCl3 Chloroforme.
CCl4 Chlorure de carbone.
CH (NO2)3 Nitroforme.

CCl³ (NO²) Chlorpicrine. CH³ (CN) Acétonitrile. CCl³ (CN) Trichloracétonitrile. C (NO²)⁵ (CN) Trinitroacétonitrile. CBr⁹ (NO⁹) (CN) Dibromnitroacétonitrile. C (NO²) Hg Hg (CN) Fulminate mercuriq.

^(*) M. Dumas a admis que les composés substitués peuvent appartenir à deux types différents. Selon lui, ils se rapportent au même type chimique, lorsque leurs propriétés fondamentales sont conservées après la modification qu'ils ont subie dans leur composition normale et il cite, comme exemple, les acides acétique (C²H⁴O²), et trichloracétique (C²HCl³O²). Le premier en effet se dédouble, sous l'influence des alcalis caustiques, en acide carbonique et en gaz des marais (C H⁴), et le second en acide carbonique et en chloroforme (CHCl³), deux composés que M. Dumas considère comme analogues.

le premier de ces deux chimistes, sur le poids atomique des corps et à l'établissement de son système unitaire.

Ce système repose sur des considérations dont les principales peuvent se résumer comme suit :

La grandeur des atomes des éléments, pas plus que la grandeur de la molécule des composés, n'est susceptible d'être déterminée d'une manière absolue; on peut l'établir d'une façon relative, par comparaison, en s'appuyant sur plusieurs considérations importantes. Avant tout, il faut avoir soin de faire choix d'une unité de molécule, et de dériver de cette unité la formule de tous les autres corps, afin de pouvoir les classer méthodiquement suivant leur ressemblance, les suivre dans leurs diverses transformations et les exprimer par des formules analogues; il faut en outre les comparer sous le même volume.

Quant à l'unité de molécule, il n'est pas de corps qui, selon Gerhardt, convienne mieux à ce choix que l'eau, dont les éléments, si dissemblables par leurs aptitudes chimiques, interviennent dans le plus grand nombre de réactions connues (*). Ce chimiste représente la molécule de l'eau par H²O, le poids de H étant = 1 et celui de O = 16.

Selon lui encore, la double décomposition représente la réaction type, comme étant la plus fréquente en chimie et comme étant l'interprétation en langage chimique des réactions représentées par une équation dont les deux membres se composent chacun de deux termes (**). On verra plus loin qu'il y a une exagération dans cette idée et que certains corps, qui ne sont pas arrivés à l'état de saturation, peuvent fixer de nouveaux éléments par simple addition d'atomes.

^(*) Gerhardt, Traité de chimie organique, t. IV, p. 582. M. Kolbe lui préfère le type anhydride carbonique, qu'il représente par (C^2O^2) O^2 , l'oxygène étant = 8.

^(**) Ibid., p. 570.

Il est probable néanmoins que ce système n'eût pas rencontré l'accueil favorable qu'on lui fait en ce moment, sans l'introduction des radicaux dans les types chimiques.

Ce fut encore Gerhardt qui prépara cette innovation par sa loi ou théorie des résidus (*).

Cette loi trouva un appui sérieux dans les travaux de MM. Würtz et Hoffmann sur les alcaloïdes artificiels, dans les recherches de M. Williamson sur la constitution des acides et des composés éthérés, et dans la découverte faite par Gerhardt de l'anhydride acétique et de quelques autres composés analogues.

Dès lors, on ne se borna plus à appliquer la théorie des types de Gerhardt à la constitution et au groupement des composés organiques; elle envahit peu à peu le domaine de la chimie inorganique.

Toutefois, cette théorie ne prit complétement faveur qu'après l'adjonction au type eau, pris comme type principal ou fondamental et comme unité de molécule, de quelques types accessoires ou dérivés, et qu'après l'établissement de la théorie des radicaux polyatomiques (**). Celle-ci trouve une base solide dans les résultats obtenus par les recherches de M. Berthelot sur les composés de glycérine et par celles de M. Würtz sur les glycols.

On rencontrera plus loin le développement et l'application des divers principes que je me suis borné à effleurer ici.

^(*) J'appelle radicaux ou résidus, dit-il, les éléments de tout corps qui peuvent être transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition, ou qui y ont été introduits par une semblable réaction. Un peu plus loin il ajoute: contrairement à la plupart des chimistes, je prends l'expression de radical dans le sens de rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé. (Traité de ch. org., t. IV, p. 508.)

^(**) M. Williamson, en comparant l'acide sulfurique au type double de l'eau $\binom{H^2}{H^2}$ $\binom{O^2}{H^2}$, a été le premier à faire pressentir l'existence des *types condensés* ou polyntomiques.

ATOME, MOLÉCULE, ÉQUIVALENT.

On admet généralement que la matière est formée d'une quantité innombrable de particules indivisibles, ou d'atomes, qui, suivant qu'elles sont sollicitées par des forces physiques ou chimiques, agissent diversement les unes sur les autres et produisent une série de phénomènes dont l'étude a donné lieu à l'établissement de plusieurs théories.

Parmi ces théories, celle émise par Ampère est une des plus importantes; elle consiste, comme l'on sait, à admettre que les gaz des corps simples, pris sous le même volume, à la même température et sous la même pression, renferment le même nombre d'atomes. Elle permet d'arriver à la détermination du poids et de la grandeur relative des atomes de ces corps élémentaires, celle du poids et de la grandeur absolus étant impossible; mais cette détermination est purement physique; elle ne peut servir qu'à rendre compte des phénomènes physiques auxquels les mouvements de ces particules donnent lieu.

Des considérations, basées sur l'étude des métamorphoses chimiques, tendent à faire intervenir dans les réactions deux sortes de particules, qui ont été désignées, l'une sous le nom d'atome, et l'autre, sous celui de molécule.

Par atome l'on comprend la plus petite quantité indivisible d'un élément capable d'entrer en combinaison avec d'autres éléments et de former un composé chimique.

La plus petite quantité de matière, qui puisse exister à l'état isolé et agir sans altération dans les diverses transformations chimiques, porte le nom de molécule.

Les atomes se combinent entre eux, en vertu d'une force d'attraction, qui a été désignée sous le nom d'affinité chimique.

Cette affinité s'exerçant à l'égard des atomes des corps de nature différente, il en résulte que ces composés chimiques et, par suite, leur molécule ne peuvent contenir moins de deux atomes.

Il est très-probable encore que les molécules des corps élémentaires renferment également plusieurs atomes, mais celles-ci se distinguent de celles des composés, en ce qu'elles sont formées de la réunion d'atomes de même nature, tandis que les autres résultent de la combinaison d'atomes de nature différente.

Le poids de la molécule d'un composé se produit par la somme des poids atomiques des éléments qui sont entrés en combinaison.

Mais, ainsi que cela a déjà été remarqué plus haut, le poids absolu des atomes ne pouvant être obtenu, dans l'état actuel de nos connaissances, que d'une manière relative, il est évident qu'il est également impossible d'arriver à la détermination du poids absolu de la molécule.

Il a donc fallu choisir un élément qui put servir d'unité pour la comparaison du poids et de la mesure des atomes et des molécules des autres éléments et de leurs composés.

Le corps qui a été le plus généralement adopté, est l'hydrogène, dont le symbole II = 4 exprime l'unité de poids.

Des considérations déduites d'un très-grand nombre de faits semblent établir, d'une manière assez probable, que les poids atomiques des divers éléments doivent être représentés par les quantités relatives suivantes:

| Н. | Hydrogène | . | | | | | 1 | A l. | Aluminium 27,5 |
|-----|-----------|----------|---|---|---|---|------|-------------|---|
| F. | Fluor . | | | | | | | N | Azote (Nitrogène) 14 |
| Cl. | Chlore . | | | | | | 35,5 | P. | Phosphore 31 |
| Br. | | | | | | | | Ar. | _ |
| I. | Iode | • | • | ٠ | • | • | 127 | St. | |
| 0. | Oxygène | | | | | | 16 | Bi. | Bismuth 210 |
| S. | Soufre . | | | | | | | c. | Carbone 12 |
| Se. | Selénium | | • | • | ٠ | ٠ | 79,5 | Si. | |
| Te. | Tellure. | | | | | | 129 | !!!! | |
| В. | Bore | | | | | | | Sn. | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |
| - 1 | | | | | | | | Li. | Lithium 7 |

| Na. | Sodium (Natrium) 23 | w. } | Tungstène (Wolfram.). 184 |
|-----|----------------------------|------|---------------------------|
| K. | Potassium (Kalium) 39 | | , |
| Rb. | Rubidium 85,36 | G. | Glucinium 9 |
| Ag. | Argent 108 | Y. | Yttrium 64 |
| Cs. | Cœsium 133 | Ce. | Cerium 92 |
| Au. | Or (Aurum) 196,5 | La. | Lanthanum 92,8 |
| Th. | Thallium 203 | Dy. | |
| | _ | U. | Uranium 120 |
| Ca. | Calcium 40 | Er. | Erbium ? |
| Sr. | Strontium 87,5 | Ter | Terbium ? |
| Ba. | Barium 137 | Ti. | Titanium 50 |
| Mg. | Magnesium 24 | Zr. | Zirconium 89,5 |
| Zn. | Zinc 65 | Ta. | Tantalium 158 |
| Cd. | Cadmium 112 | Ni. | Niobium 195 |
| n. | Management (Hardware) (200 | Th. | Thorium 258 |
| Hg. | Mercure (Hydrargyr.). 200 | Pe. | Pelopium 9- |
| Pb. | Plomb 207 | | DI-31 404 |
| Cr. | Chrôme 52,5 | Ro. | |
| Mn. | Manganèse 55 | Ru. | Ruthenium 104 |
| Fe. | Fer 56 | Pd. | Palladium 106,5 |
| Co. | Cobalt 59 | Pt. | Platine 197,5 |
| Ni. | Nickel 59 | Ir. | Iridium 198 |
| Cu. | Cuivre 63,5 | 0s. | Osmium 199 (*) |
| Mo. | Molybdène 96 | ļ. · | Indium ? |
| II. | Ilménium 126 | In. | |
| | | Wa. | Wasium ? |
| Va. | Vanadium 137 | l | |

En effet, l'expérience ayant prouvé que l'eau est composée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène; d'un autre côté les rapports des poids de chacun de ces volumes, qui est supposé renfermer le même nombre d'atomes, étant de 1:16, il en résulte que ce même rapport existe pour chacun

^(*) Il résulte des recherches classiques de M. Regnault que les poids atomiques indiqués dans ce tableau se confondent, à trois exceptions près, avec ceux déduits de la loi de Dulong et Petit. Les corps qui font exception sont le carbone, le silicium et le bore. D'après M. Würtz, cette anomalie est probablement due à quelque particularité dans la constitution moléculaire que ces corps possèdent à l'état libre et qui est liée aux divers états allotropiques qu'ils peuvent affecter.

des atomes et que ceux-ci peuvent être respectivement représentés par ces mêmes chiffres.

Si l'on examine ensuite la composition du chloride hydrique, on remarquera que celui-ci peut être obtenu par la combinaison de volumes égaux et, par suite, d'atomes égaux des deux gaz.

Or, le poids de ces atomes étant entre eux = 1:55,5, ces chiffres représentent nécessairement le poids relatif de l'atome de chacun de ces éléments.

Des considérations semblables et d'autres tirées soit des transformations subies par les composés, soit des analogies, ont servi à établir les poids atomiques des autres éléments (*).

La détermination du poids et la grandeur relative des molécules se déduisent également de l'observation d'un grand nombre de réactions et de transformations.

Supposons, par exemple, que l'on fasse réagir le chlore sur un certain nombre de composés hydrogénés, tels que la potasse, l'alcool, l'aldéhyde, l'acide acétique, etc., il sera facile de constater que cet élément agira toujours par atomes pairs et au minimum par deux atomes.

En effet:

d'où il ressort que la plus petite quantité de chlore qui puisse

^(*) Il n'est pas inutile de faire remarquer que le phosphore, l'arsenic, le mercure et le cadmium font exception à la loi d'Ampère, et que les densités de leurs vapeurs comparées à celle de l'hydrogène ne s'identifient pas avec leurs poids atomiques. En leur appliquant la loi, le poids atomique des deux premiers devrait être doublé, tandis que celui des deux autres devrait être réduit de moitié. Cette anomalie disparaît pour les composés les mieux définis de ces corps.

exister à l'état isolé contient deux atomes et qu'en conséquence la molécule de chlore est composée de deux atomes de cet élément.

Un raisonnement et une conclusion analogues sont applicables à l'hydrogène, puisque l'on ne connaît point de réaction dans laquelle ce corps entre ou sort de combinaison, sans qu'au moins deux atomes soient en jeu.

Les exemples suivants en fournissent la preuve :

Au reste, il a été démontré par expérience qu'aucun radical uniatomique ne peut exister à l'état de liberté, sans que son atome soit doublé.

Mais il en est autrement des radicaux polyatomiques. Parmi ceux-ci, les uns peuvent sortir de combinaison sans se doubler, d'autres, au contraire, se doublent et même se quadruplent, lorsqu'on les isole.

C'est ainsi que les molécules des radicaux diatomiques, O, S, Se, Te doivent être représentés par O², S², Se² et Te², tandis que celles du mercure, du cadmium, de l'éthylène, du propylène, du carbonyle, etc., se confondent avec leurs atomes.

Les molécules triatomiques du glycéryle et du cacodyle sont également doubles, par rapport à leurs atomes, et se représentent par $(C^3H^8)^{2'''}$ et par $[(CH^3)^2As]^{2'''}$.

Quant aux molécules des radicaux pentatomiques, elles sont tantôt représentées par deux atomes, comme celle de l'azote, ou par quatre atomes, comme celles du phosphore et de l'arsenic. Le poids de la molécule des radicaux sexatomiques paraît être identique à celui de leur atome. C'est au moins ce qui a lieu pour la benzine $C^{6}H^{6n}$.

Le tableau suivant comprend le nom de la plupart des éléments dont le poids moléculaire est bien connu, ainsi qu'un certain nombre de composés organiques et inorganiques sur la formule moléculaire desquels on est généralement d'accord. En le comparant au tableau précédent des poids atomiques, il sera facile de remarquer les différences qui existent entre les poids atomiques et les poids moléculaires.

| NOMS. | FORMULES MOLÉCULAIRES. | POIDS MOLÉCULAIRES. |
|---------------------|---------------------------|------------------------|
| Hydrogène | H². | 2 |
| Fluor | Fl ² . | 38 |
| Chlore | Cl ^a . | 71 |
| Brome | Br². | 160 |
| Iode | I ² . | 254 |
| Oxygène. | 02. | 32 |
| Soufre | S ² | 64 |
| Selénium | Se ² . | 159 |
| Tellure | Te ² . | 258 |
| Azote | N ² . | 28 |
| Phosphore | P. | 124 |
| Arsenic | As4. | 300 |
| Antimoine | Sb4. | 488 |
| Sodium | Na². | 40 |
| Potassium | K ^a . | 78 |
| Zinc | Zn. | 72,5 |
| Cadmium | Cd. | 112 |
| Mercure | Hg". | 200 |
| Acide fluorhydrique | HF1. | 20 |

| Nons. | FORMULES MOLÉCULAIRES. | POIDS MOLÉCULAIRES. |
|-------------------------|--|------------------------|
| Acide chlorhydrique | HCl. | 26,5 |
| ld. bromhydrique | HBr. | 81 |
| Id. iodhydrique | ні. | 128 |
| Eau | H 2O . | 18 |
| Acide sulfhydrique | H2S. | 34 |
| Ammoniaque | NH³. | 17 |
| Phosphure trihydrique | bH2 | . 34 |
| Arséniure trihydrique | AsH3 | 78 |
| Antimoniure trihydrique | SbH3. | 125 |
| Chlorure antimonique | SbCl ³ . | 228,5 |
| Id. mercurique | ► HgCl². | 271 |
| Id. mercureux | HgCl. | 235,5 |
| Cyanogène | NC = Cy. | 52 |
| Acide cyanhydrique . | HCy. | 27 |
| Oxyde nitreux | Nº0. | 44 |
| ld. nitrique | NO. | 30 |
| Id. carbonique | со. | 28 |
| Anhydride carbonique | CO2. | 44 |
| Gaz des marais | CH4. | 16 |
| Ethylène | C2H4. | 28 |
| Éthyle | (C2H5)2. | 58 |
| Benzine | (C ⁶ H ⁶). | 78 |
| Chlorure de méthyle | CH³Cl. | 30,5 |
| Chlorure d'ethyle | C²H′⁵Cl. | 64,5 |
| Zinc-éthyle | (C ² H ⁵) ² Zn. | 125 |
| Chloroforme | CHCl3. | 119,5 |
| Chlorure d'éthylène | (C4H4)Cl2. | 99 |
| Ethylamine | (C2H5)H2N. | 45 |
| Alcool méthylique | (CH3)HO. | 32 |
| Alcool vinique | (C2H5)HO. | 46 |

| Noms. | FORMULES MOLÉCULAIRES. | POIDS MOLÉCULAIRES. |
|--------------------|--|------------------------|
| Ether nitrique | (C ² H ⁵) ² O. | 74 |
| Glycol éthylénique | (C°H4)H°O°. | 62 |
| Aldehyde | (C2H3O) H. | 44 |
| Acide formique | (СНО) Н,О. | 46 |
| ld. acétique | (C ³ H ³ O)H,O. | 60 |
| Anhydride acétique | (C2II5O)2O. | 94 |
| Ether acétique | (C2H3O)(C2H5)O. | 88 |
| Éther succinique | (C4H4O2) (C2H3)2O2. | 174 |

Si, par les considérations précédentes, on s'est formé une bonne idée de l'atome et de la molécule, il ne sera pas difficile de saisir la définition et la signification de l'équivalent.

En effet, on donne ce nom aux quantités de chaque corps qui représentent une valeur chimique identique et qui sont capables de se remplacer mutuellement dans les combinaisons chimiques et, par conséquent, de produire le même effet chimique, sans altérer la constitution des composés.

Si l'on compare, par exemple, les réactions du chlore, du brome ou de l'iode à celles de l'hydrogène, on remarque que ces éléments se remplacent atome par atome. Il en est de même pour le potassium, le sodium, le lithium, etc., comparés à l'hydrogène.

En conséquence, les poids atomiques de ces corps représentent en même temps leurs quantités équivalentes.

Les composés de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure, etc., comparés entre eux, sont dans le même cas.

Mais si l'on examine avec attention les transformations subics par les composés formés des premiers éléments, lorsqu'ils se convertissent en d'autres, contenant les seconds, on remarque que chaque atome de ces derniers est remplacé par deux atomes des premiers, comme le démontre l'action de l'eau sur le chloride phosphorique :

$$H^{2}O + PICI^{3} = 2HCI + PCI^{3}O.$$

La conséquence à tirer de cette transformation consiste à admettre qu'un atome d'oxygène est l'équivalent de deux atomes d'hydrogène ou de deux atomes de chlore, puisque les deux atomes H de l'eau sont remplacés par deux atomes de chlore et les deux atomes de chlore par un atome d'oxygène.

De même que l'on compare les atomes entre eux, de même aussi on compare les molécules entre elles.

Ainsi, une molécule de HCl est équivalente à une molécule HBr, HFl, HCy, H², K², Na², etc., comme une molécule H²O est équivalente à une molécule K²O, H²S, H²Se, K²S, Na²S, etc., tandis que celle-ci est équivalente à deux molécules HCl, HBr, HCy, etc. Cela résulte de ce que, pour transformer, par exemple, une molécule d'oxyde de potassium en chlorure de potassium, on a besoin de deux molécules de HCl produisant une molécule d'eau et deux molécules de chlorure de potassium.

$$K^2O + 2HCl = H^2O + 2KCl$$
.

Le même raisonnement est applicable à d'autres corps, tant simples que composés. En étudiant, par exemple, l'action des acides acétique et nitrique, sur les hydrates de potassium ou de sodium, on remarquera que ces acides ne perdront qu'un atome d'H, et que celui-ci sera remplacé par un atome de métal.

$$C^{2}H^{4}O^{2} + KHO = C^{2}H^{5}KO^{2} + H^{2}O$$

 $NHO^{2} + NaHO = NKaO^{2} + H^{2}O$

La molécule de l'acide acétique est donc équivalente de la molécule de l'acide nitrique; la molécule d'un acide bibasique est également équivalente d'une molécule d'un autre acide bibasique, comme celle d'un acide tribasique l'est de la molécule d'un acide tribasique différent; mais, d'après ce qui vient d'être dit plus haut, il est bien facile de concevoir qu'une molécule d'acide bibasique ne peut être équivalente que de deux molécules d'un acide unibasique, comme une molécule d'un acide tribasique ne peut l'être que de trois molécules d'un acide unibasique.

Ainsi:

ou de deux molécules C²H⁴O², NHO² et HCl une molécule H³PO⁴ est équiv. de trois moléc. HCl, HNO³, etc.

En substituant, dans ces derniers composés, l'hydrogène par des métaux, on trouvera que plusieurs de ces éléments le remplaceront complétement, atome par atome; qu'il suffira d'un atome de quelques-uns pour obtenir le même résultat; que d'autres enfin ne parviendront pas à l'éliminer totalement, ou formeront plusieurs composés avec des quantités différentes du même métal.

Ainsi, l'on a:

| H₂bO₹ | acide phosphorique. | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|--|--|--|
| Na ³ PO ⁴ | phosphate de sodium. | | | | |
| Na2HPO+ | pyrophosphate de sodium | | | | |
| NaH2PO4 | métaphosphate de sodium | | | | |
| Ag3P()4 | phosphate | d'argent. | | | |
| HSn"PO4 | id. | d'étain. | | | |
| Bi‴PO4 | id. | de bismuth. | | | |
| Sb"'PO4 | id. | d'antimoine. | | | |
| Fe″3P2O8 | id. | ferreux. | | | |
| 2 | | | | | |
| Ffe'"PO4 | id. | ferrique. | | | |
| Hg^3PO^4 | id. | mercureux. | | | |
| Hhg''3P2O8 | id. mercurique. | | | | |
| - 3 | | | | | |

Ce petit tableau démontre que les diverses quantités des corps, prises en dehors de PO⁴ sont équivalentes entre elles et capables de se remplacer mutuellement, sans altérer les caractères généraux des composés produits.

Il en résulte qu'un atome de sodium ou d'argent est équivalent de un atome H; qu'un atome de bismuth ou d'antimoine est équivalent de trois atomes H, tandis que un atome d'étain n'est équivalent que de deux atomes II; qu'enfin les équivalents du fer et du mercure sont variables et que ceux du premier correspondent, tantôt à deux atomes H, et tantôt à trois atomes II, et ceux du second, tantôt à un atome H, tantôt à deux atomes H.

Si l'on voulait remplacer les formules représentant les molécules de ces divers éléments par d'autres servant à indiquer leur valeur équivalente par rapport à l'hydrogène, il faudrait les écrire comme suit :

H; Cl; $O^{1/2}$; $Sn^{1/2}$; $Bi^{1/5}$; $Sh^{1/5}$; $Fe^{1/2}$; $Ffe^{5/2}$; Hg et $Hhg^{4/2}$ (*).

Ces notations n'auraient rien d'irrégulier, puisqu'elles n'expriment que des rapports et nullement le poids absolu des atomes.

En reprenant les faits et les considérations qui viennent d'être exposés, à un autre point de vue, on s'aperçoit que certains éléments se combinent à d'autres éléments, atome par atome, tels que l'hydrogène et le chlore, pour former le chloride hydrique; que quelques-uns exigent deux atomes d'un élément, pour chacun de leurs atomes engagés, comme P. E. le soufre

^(*) Afin de distinguer entre eux chacun des équivalents du fer et du mercure, Gerhardt a proposé de les représenter les premiers par Fe et fe, et les seconds par Hg et hg, dont la valeur respective serait Fe = 56; fe = 57,5; Hg = 200; hg = 100; de sorte que feCl² serait alors équivalent de de H² Cl² etc. M. Odling les représente par Fe et Ffe, Hg et Hhg, en répétant la première lettre du symbole.

et l'oxygène, qui avec l'hydrogène produisent le sulfide hydrique (H²S), et l'eau (H²O); que d'autres enfin se combinent à trois atomes et forment des composés tels que NH³, PBr³, AsCl³, SbAg³.

On a donc divisé les éléments en plusieurs groupes, qui comprennent : le premier, les éléments uniatomiques, unibasiques ou monohydriques, dont l'atome est l'équivalent de un atome H. Ex. K; Na; Cl; Br, etc.

Le second, les éléments diatomiques, bibasiques ou dihydriques, dont l'atome est équivalent de deux atomes II. Ex. O, S, Se, Te.

Le troisième, les éléments triatomiques, tribasiques ou trihydriques, dont l'atome est équivalent de trois atomes II. Exemple P; As; N; Sb (*).

Le quatrième, les éléments tétratomiques, tétrabasiques ou tétrahydriques, dont l'atome est équivalent de quatre atomes II, par exemple C, Si et Sn (dans l'acide stannique), etc.

Tous les métaux alcalins sont monohydriques. La plupart des autres sont di- ou trihydriques.

Quelques-uns sont monohydriques dans certaines circonstances et dihydriques dans d'autres. Tels sont le mercure et le cuivre.

Peu de métaux sont trihydriques; ce sont principalement, l'aluminium et le bismuth.

Un plus grand nombre est tantôt dihydrique, tantôt trihydrique. Parmi eux, on compte le fer, le manganèse, l'urane, le chrôme et le cerium.

D'autres ordinairement dihydriques sont parfois tétrahydriques. Par exemple le palladium, le platine, l'iridium et l'osmium.

^(*) Il est à remarquer que ces composés peuvent être considérés comme des composés non saturés d'éléments pentatomiques, tous ces éléments possédant la propriété de former des anhydrides contenant cinq atomes d'oxygène.

Le titanium, le zirconium, le tantalium et le thorium sont essentiellement tétrahydriques.

Il existe des composés dans lesquels un atome de métal se trouve être équivalent de cinq, de six ou de sept atomes H; mais ils sont en très-petit nombre.

Afin d'exprimer cette équivalence, M. Odling a proposé d'ajouter au symbole, par lequel chaque corps est représenté, un signe particulier destiné à le faire reconnaître. Ce signe consiste dans l'addition, au symbole ordinaire, d'autant de virgules ou de petits traits que ce corps représentera d'équivalents d'hydrogène. Ces traits peuvent être placés en forme d'exposants à la droite du symbole, ou immédiatement au-dessus. En sorte que Cu"; Hg"; Pt"; Au""; Cer""; Ffe""; Mmn""; Uu""; All""; As", P", Sb", Bi", et Sn", représentent le cuivre, le mercure, le platine, l'or, le chrôme, le manganèse, l'urane et l'étain dans les composés cuivriques, mercuriques, platiniques, auriques, chromiques, ferriques, manganiques et stanniques, tandis que Cu'; Hg'; Pt'; Cr'; Fe'; Mn'; U' et Sn", représenteront ces mêmes éléments dans les composés cuivreux, mercureux, platineux, aureux, chromeux, ferreux, manganeux et stanneux (*).

La même règle est appliquée à la désignation atomique des radicaux composés. Ainsi C²H³; CO et C³H³ ou bien (C²H³)'; (CO)'' et (C³H³)''' représentent successivement un radical uni, bi et triatomique, susceptibles par conséquent de remplacer le premier un, le second deux et le troisième trois atomes H.

^(*) Pour plus de facilité on a désigné les métaux à équivalents divers, par des noms différents. Ainsi les noms de cupricum, mercuricum, platinicum, auricum, etc., s'appliquent aux équivalents les plus élevés, tandis que cuprosum, hydrargyrosum, platinosum, aurosum, etc., servent à distinguer les autres.

RADICAL.

Avant de continuer l'exposé de la théorie que nous nous sommes proposé de résumer, il est nécessaire d'être d'accord sur la définition du terme radical, dont nous aurons à nous servir fréquemment.

Pour nous, comme pour la plupart des chimistes, tous les corps simples sont des radicaux et conservent ce caractère aussi longtemps qu'ils agissent par leur propre masse et pour leur propre compte et qu'ils n'entrent pas avec d'autres éléments dans la constitution d'un atome ou d'une molécule. Ainsi dans l'oxyde potassique K2O, le métal et l'oxygène peuvent tous deux être considérés comme des radicaux, dont l'un sera uniatomique, l'autre diatomique. La même remarque subsistera à l'égard de l'eau H2O et de l'hydrate potassique KHO, dans lesquels l'hydrogène et le potassium conservent leur caractère de radical, chacun de ces éléments étant susceptible de se substituer l'un à l'autre, sans altérer la constitution générale de ces composés. Mais sera-t-elle également applicable à d'autres composés, tels que l'acide nitrique NHO3 ou le nitrate potassique? Les réactions suivantes fourniront la réponse à cette question.

En mettant la potasse caustique KHO en présence de l'acide nitrique NHO⁵, on obtient deux composés nouveaux, savoir, le nitrate potassique et l'eau, ainsi que cela ressort de l'équation:

$$KHO + HNO^3 = KNO^3 + H^2O$$
.

En comparant ces nouveaux composés avec ceux qui leur ont donné naissance, on remarquera que KNO³ ne diffère de KHO que par la disparition complète de H et le remplacement de celui-ci par NO².

En admettant que cette réaction soit le résultat d'une double

décomposition et que le rôle chimique des atomes d'O et de K soit resté le même, on peut en conclure que le composé NO² s'est substitué à l'H, qu'il remplit le même rôle que lui, qu'il est uniatomique comme lui, qu'en un mot, il constitue un radical analogue à l'H, mais un radical résultant de la réunion de deux radicaux simples dont les propriétés particulières ont été modifiées à la suite de leur combinaison et par conséquent un radical composé.

Sous le nom de radicul, on devra donc comprendre le résidu non altéré d'une combinaison chimique, qui dans une série de réactions conservera sa composition, ses caractères spéciaux et sa basicité propre, et qui, par l'effet d'une double décomposition, pourra être transporté en cet état dans un autre corps.

Ainsi, tandis que les résidus de l'oxyde potassique K²O, de l'eau H²O, et de l'hydrate potassique KHO, seront l'hydrogène et le potassium, celui de l'acide nitrique NHO³ sera NO² et celui de l'alcool C²H⁶O, C²H⁵.

En effet, la réaction de l'un sur l'autre de ces deux derniers composés produira de l'eau et de l'éther nitreux.

$$NHO^3 + C^2H^6O = NO^2$$
, $C^2H^5O + H^2O$.

Or, l'éther nitreux étant un composé analogue à l'eau H²O, on peut admettre que chacun des deux atomes du radical H est remplacé par un atome d'un radical composé, dont l'un sera NO²' et l'autre C²H⁵', jouant tous les deux exactement le même rôle que l'hydrogène, et que sa formule rationnelle sera représentée par (NO²)'(C²H⁵)'O.

Des réactions exercées sur le même alcool par divers autres corps confirment l'existence du radical C²H⁸. Ainsi:

```
\begin{array}{lll} C^2H^6O & + & K^2 & = & C^2H^3, K & + & KHO. \\ C^2H^6O & + & HCI & = & C^2H^5, CI & + & H^2O. \\ C^2H^6O & + & C^2H^4O^3 & = & C^2H^3, C^2H^5O^2 & + & H^2O. \\ C^2H^6O & + & PCI^5 & = & C^2H^3, CI + HCI & + & POCI^5, etc. \end{array}
```

Des transformations analogues tendent à faire admettre l'existence de radicaux dans lesquels il entre un plus grand nombre d'éléments et servent à faire reconnaître en même temps leur basicité.

C'est ainsi qu'en faisant réagir du chloride phosphorique sur de l'acide sulfophénique, on obtient du chloride hydrique et un composé chloruré formé de C⁶H³SOCl, comme le démontre l'équation suivante :

$$C^{6}H^{6}SO^{2} + PCI^{5} = C^{6}H^{5}SOCI + HCI + POCI^{5}$$

Ce composé chloruré étant susceptible de se transformer de nouveau en acide sulfophénique sous l'influence de l'eau, on en conclut que C⁶H⁸SO est le résidu ou radical de ce composé et qu'en outre il est uniatomique, puisqu'il suffit d'un atome de chlore pour constituer sa molécule.

Par l'action de ce même chloride phosphorique sur l'acide sulfurique, on obtient d'abord de l'acide chlorosulfurique, lequel à son tour, par une action ultérieure du même chloride est transformé en chlorure de sulfuryle, comme le démontrent les équations suivantes :

I.
$$SO^4H^2 + PCI^5 = SO^5H^2CI^2 + POCI^5$$
.
II. $SO^5H^2CI^2 + PCI^5 = SO^2CI^2 + 2HCI + POCI^5$.

De ces équations, il résulte d'abord que SO³ ne peut pas représenter le radical de l'acide sulfurique, puisque en faisant agir du chloride phosphorique sur SO⁵H²Cl², SO⁵ ne se maintient pas; ensuite, que ce radical doit être SO² et enfin, que ce dernier est diatomique, parce qu'il est capable de tenir en combinaison deux atomes de chlore.

On arrive à des conclusions analogues par l'examen des métamorphoses que subissent l'acide benzoïque et l'essence d'amandes amères sous l'influence du chloride phosphorique.

En effet,

et

C7H6O + PCI5 = (C7H6)"Cl2 + POCI5, Essence d'amandes amères. Chlorbenzol.

d'où il résulte que les groupes formés de C7H5O et de C7H6 agissent le premier comme radical uniatomique, et le second comme radical diatomique, ce qui au reste est confirmé encore par des métamorphoses ultérieures, telles que la transformation de l'essence d'amandes amères en chlorure de benzoyle, au moyen du chlore; de ce chlorure en acide benzoïque et en eau; etc. (*).

Ces diverses transformations démontrent en outre que les éléments, après s'être unis pour former un atome ou une molécule composée, ne restent plus soumis aux règles générales de la basicité.

C'est ainsi, par exemple, que NO², quoique composé d'un élément, pentatomique N' et d'un autre élément diatomique O", ne produit qu'un radical uniatomique et ne peut se substituer qu'à un scul atome d'hydrogène, bien qu'en réalité il en représente neuf (**).

Mais cette contradiction apparente se dissipera, en remarquant que N° en sa qualité d'élément pentatomique ne peut être saturé par deux atomes d'oxygène, élément diatomique, ne représentant que quatre atomes H. Afin d'arriver à une saturation complète, N a encore à satisfaire à une unité d'affinité, qui ne lui permet plus de se combiner qu'à un scul atome d'hydrogène ou à son équivalent. C'est ce qui fait que NO² ne peut jouer que le rôle d'un radical uniatomique.

Une explication analogue est applicable à tous les autres radicaux composés.

C'est ainsi que le groupe PO peut être considéré comme triatomique et le groupe HO comme uniatomique.

^(*) Il est à remarquer qu'un même composé, soumis à diverses réactions, peut donner lieu à diverses formules typiques et par conséquent à l'admission de divers radicaux.

^(**) La même remarque s'applique au radical ammonium = NH4.

Mais cette interprétation assez facile à saisir pour les composés que nous venons de citer, exige un peu plus d'attention pour les divers composés organiques et surtout pour les composés hydrocarbonés.

Le carbone étant tétratomique, CH⁴ sera le composé saturé de cet élément et ne pourra plus se combiner directement à d'autres éléments, sans éprouver de leur part des phénomènes de substitution.

Mais les hydrocarbures C²H⁶, C³H⁸ et en général tous ceux qui peuvent être représentés par la formule CⁿH²ⁿ⁺², possédant la même propriété, doivent également être envisagés comme saturés.

On doit donc admettre que le carbone ainsi que tout autre corps, en s'unissant à lui-même, perd ou neutralise un certain nombre d'unités d'affinité, que l'on peut estimer à deux par chaque atome de carbone s'ajoutant à un autre atome, puisque deux atomes de carbone pour se saturer ne s'unissent plus qu'à six atomes H, au lieu de se combiner à huit atomes, comme cela se ferait, s'ils avaient conservé toute leur puissance d'affinité.

On se rendra plus facilement compte de ces phénomènes, en remplaçant le symbole ordinaire du carbone C^{IV} par celui-ci, c'c'c'c', dont chaque lettre représentera une unité d'affinité ou un atome et en substituant à la formule CH⁴ la formule cccc.

Dans une notation analogue les composés C²H⁶, C³H⁸, C⁴H¹⁰, etc., seront représentés par :

```
нинении; пиниссиинии; иннии сссиинии и
```

et ainsi de suite.

Il résulte de là que par la perte d'un atome d'hydrogène, ces hydrocarbures ou leurs analogues ne seront plus saturés, et produiront des radicaux unibasiques, comme ils se transformeront nécessairement en radicaux di, tri, tétra, penta ou polybasiques, par l'enlèvement de deux, trois, quatre, cinq ou plusieurs atomes d'hydrogène, si leur place n'est pas occupée par des corps équivalents (*).

En se représentant ainsi constitués les composés hydrocarbonés, on n'aura aucune difficulté à trouver la raison pour laquelle leurs radicaux dérivés ayant un nombre impair d'atomes uniatomiques, sont ou uni, ou tri, ou plus rarement pentabasiques et celle qui fait que les radicaux dont la somme des atomes des éléments uniatomiques forme un nombre pair, sont ou di ou tétra ou hexatomiques.

C'est ainsi que

CH4, C²H⁶, C³H⁸, C⁴H¹⁰, etc. Propionene. Butyrene.

donnent successivement lieu aux produits dérivés

CH⁵, C²H⁵, C⁵H⁷, C⁴H⁹, etc. Methyle. Éthyle. Propyle. Butyle.

qui tous sont des radicaux uniatomiques, tandis que

CH², C²H⁴, C³H⁶, C⁴H⁸, etc.
Methylène. Ethylène. Propylène. Butylène.

sont des radicaux diatomiques; que

CH, C2H3, C3H5, C4H7, C5H9, etc.
Formylène. Acétyléryle. Glycéryle. ? Valérylényle.

sont des radicaux triatomiques et que

C²H², C³H³, C⁴H⁶, C⁵H⁸, etc. Activiène. Allylène. Crotonylène. Valérylène.

sont des radicaux tétratomiques.

Il ne sera pas plus difficile de s'expliquer la cause pour

^(*) Si en perdant de l'H, un radical augmente son atomicité d'autant d'unités que d'atomes de cet élément enlevé, il s'ensuit que son atomicité est diminuée dans la même proportion par l'union de ce même hydrogène.

laquelle certains radicaux fonctionnent tantôt comme radical uni ou diatomique, tantôt comme radical tri ou tétratomique.

On a en effet des exemples de semblables radicaux. Ainsi l'allyle (C⁵H⁵) est capable d'agir comme radical uniatomique et de fournir comme tel une série de composés bien définis, parmi lesquels on peut citer les suivants:

| $\left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C}_{2}\text{H}_{2}, \end{array} \right\}$ | C_2H_2 . | C ₂ H ₂ , { | $C_2H_{2,i}$ |
|--|--|---------------------------------------|---|
| Chlorure d'allyle. | Bromure d'allyle. | iodure d'allyle. | Cyanure d'allyle. |
| ${C^{3}H^{5'}\choose C^{3}H^{5'}}$ S" | $\left. \begin{smallmatrix} \mathbf{C^{5}H^{5\prime}} \\ \mathbf{Cy'} \end{smallmatrix} \right\} \mathbf{S''}$ | ${\bf C_{^3H^{5\prime}} \choose H}$ o | $\begin{pmatrix} C^3H^{5'} \\ H \\ H \end{pmatrix}$ N |
| Sulfure d'allyle. | Essence de moutarde ou sulfoeyamure | Alcool allylique. | Allylamine. |

Mais lorsqu'il se trouve en présence d'un excédant de chlore ou de brôme, il change complétement de propriétés, devient triatomique et fournit une autre série de composés non moins remarquables, parmi lesquels se trouvent:

| $\left. \begin{smallmatrix} \mathrm{Cl_2} \\ \mathrm{C_3H_2} \end{smallmatrix} \right\}$ | $\left. egin{array}{c} \mathrm{Br_2} \\ \mathrm{G_3H_{2}} \end{array} \right\}$ | $\left\{\begin{array}{c} H_2 \\ G_2H_2 \end{array}\right\} O_2$ |
|---|---|--|
| Trichlorure de glyceryle ou trichlorhydrine. | Tribromure de glycéryle ou tribromhydrine. | Glycérine. |
| $\left\{\begin{array}{c} H(C^2H^{5\prime\prime\prime})^2 \\ C^3H^{5\prime\prime\prime}\end{array}\right\}$ O ³ | $\begin{pmatrix} C^3H^5O')^5 \\ Triacetine. \end{pmatrix} O^5$ | $\frac{C^3H^5'''}{(C^2H^3O')^2H}$ O ³ Diacétine, etc. |

Cette anomalie apparente s'explique parfaitement par la raison que l'allyle uniatomique doit être envisagé comme dérivé du propylène C³H⁶", radical diatomique et non saturé, mais ayant la propriété d'exister à l'état de liberté. Si en cet état, on enlève à ce dernier un atome d'hydrogène et si on le remplace par un atome d'un élément équivalent, il se trouvera dans les mèmes conditions et l'allyle fonctionnera comme radical monatomique.

Mais si le radical C³H⁸ dérive directement de l'hydrure de propyle C⁵H⁸, il différera de celui-ci par trois atomes H et alors il jouera le rôle de radical triatomique. La même observation est applicable au radical C²H³, dont les composés dans lesquels il agit comme radical uniatomique (vinyle) peuvent être dérivés de l'éthylène C²H⁴, mais dont les composés dans lesquels il fait fonction de radical triatomique (acétylényle) doivent être déduits de l'éthyle C²H³.

Exemple:

Acétonitrile
$$C^2H^{5\prime\prime\prime}$$
 N et l'acédiamine $C^2H^{5\prime\prime\prime}$ N^2

Les hydrocarbures à nombre pair d'atomes d'hydrogène, qui tantôt sont diatomiques et tantôt tétratomiques, se trouvent dans une situation parfaitement analogue.

C'est ainsi que l'acétylène C²H² est diatomique, par rapport à l'éthylène C²H⁴, et tétratomique, par rapport à l'hydrure d'éthyle C²H⁶. Il lui faut donc, selon M. Würtz, pour arriver à l'état de saturation, parcourir en quelque sorte deux étapes : la première le conduira dans la tribu de l'éthylène; la seconde dans celle de l'hydrure d'éthyle.

La notation, dont nous venons de faire usage, s'applique également bien à tous les autres composés du carbone et permet même de prévoir et d'expliquer l'atomicité d'un radical oxygéné, aussi bien que celle d'un radical hydrocarboné, si on a soin de représenter l'oxygène, radical diatomique, par le symbole oo, en remplacement de O".

Quelques exemples suffirent pour le démontrer.

A cet effet, il est bon de se rappeler que tous les corps renfermant un atome de carbone peuvent être comparés au composé saturé CH⁴, de même que ceux contenant deux, trois, quatre, etc., atomes de carbone, seront comparables aux composés saturés représentés par C²H⁶, C⁵H⁸, C⁴H¹⁰, etc., et que les formules développées de chacun de ces composés leur seront applicables. Ainsi, l'acétyle (C²H⁵O)' est uniatomique, parce que, afin de compléter la saturation du carbone, il ne lui manque qu'un atome d'un élément ou d'un radical uniatomique; de même le succinyle (C⁴H⁴O²)'' est diatomique; le radical de l'acide glycérique (C³H³O)''' est triatomique, celui de l'acide citrique (C⁶H⁴G³)'' est tétratomique, et celui de l'acide mannitique (C⁶H⁶O)'' est hexatomique, parce que, afin de compléter la saturation de leur carbone, ils doivent s'unir à deux, trois, quatre ou six atomes d'un élément ou d'un autre radical uniatomique.

En développant ces diverses formules d'après les principes indiqués ci-dessus, on aurait :

THÉORIE DES TYPES.

On a vu précédemment que les éléments ou radicaux simples, de même que les radicaux composés, ont chacun leur basicité propre et peuvent être groupés en radicaux, uni, bi, tri, tétratomiques, etc., suivant qu'ils représentent, un, deux, trois, quatre ou un plus grand nombre d'atomes H.

On doit se rappeler, en outre, qu'une molécule d'un radical monatomique est représentée au minimum par deux atomes.

Afin de faciliter ces groupements et de faire saisir plus promptement les transformations que subissent entre eux les divers composés résultant de la combinaison des radicaux de chaque groupe, Gerhard a proposé de les comparer à certains corps de propriétés et de composition bien connues, pris pour types.

Ainsi, tous les radicaux peuvent être comparés à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène, suivant qu'ils sont eux-mêmes uni-bi ou polyatomiques.

Mais ceux-ci ayant la propriété de se combiner à des éléments bi ou triatomiques, on aura pour types principaux des diverses molécules:

$$\left. \begin{array}{ccc} H \\ H \end{array} \right\} \qquad \left. \begin{array}{ccc} H \\ H \end{array} \right\} \mathbf{N}^{\prime\prime\prime} \left(\begin{array}{ccc} \\ \end{array} \right).$$

Dans ces types principaux, chaque élément est le représentant de chaeun des autres éléments qui appartiennent au même groupe.

En les remplaçant par ces éléments, on obtient des types accessoires.

Ainsi $\{H, H, H, H\}$, $\{H, H\}$, etc., sont des types accessoires du type principal $\{H, H\}$, de même que $\{H, H\}$ S, $\{H, H\}$ Te, forment des types accessoires de $\{H, H\}$ O et que

$$\begin{array}{c}
H \\
H \\
H
\end{array}$$
 $\begin{array}{c}
H \\
H
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
H \\
H
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
S \\
B \\
H
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
S \\
S \\
B
\end{array}$

constituent des types accessoires de

Il sera donc facile de concevoir que l'on pourra comparer à

$$\left. \begin{array}{c} \mathbf{H} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{H} \end{array} \right\} \mathbf{C}^{\mathsf{IV}} \quad \text{et} \left. \begin{array}{c} \mathbf{Cl} \\ \mathbf{Cl} \\ \mathbf{Cl} \\ \mathbf{Cl} \end{array} \right\} \mathbf{P}^{\mathsf{V}}$$

comprenant les composés formés par les éléments tétra et pentatomiques.

^(*) Ces types principaux pourraient être complétés par les types

l'un ou à l'autre de ces types, tous les composés qui appartiendront au même groupe que celui dans lequel le type luimême sera placé.

De cette façon, l'hydrure d'éthyle C²H⁵H pourra ètre comparé au type principal H , et le chlorure d'éthyle au type accessoire H ct ces deux composés pourront être considérés comme de l'hydrogène ou du chloride hydrique dans lesquels un atome H a été remplacé par le radical éthyle (C²H⁵).

Il en sera de même du cyanide hydrique, dont le cyanogène remplace également un atome H et dont la formule $=\frac{H}{CN}$ ou $\frac{H}{Cy}$ dérive du type accessoire $\frac{H}{Cl}$. En appliquant la même règle à certains composés oxygénés

En appliquant la même règle à certains composés oxygénés ou sulfurés, on peut dire que l'oxyde potassique et l'hydrate potassique dérivent du type principal *Eau*.

En effet, ${K \atop K}$ O et ${K \atop H}$ O peuvent être considérés comme de l'cau dans laquelle l'hydrogène a été partiellement ou complétement remplacée par du potassium, comme le sulfure et le sulfhydrate potassiques ${K \atop K}$ S et ${K \atop K}$ S dérivent du type accessoire ${K \atop H}$ S et peuvent être envisagés comme du sulfide hydrique dont l'hydrogène est complétement ou partiellement substitué par du potassium.

L'alcool représenté par $C_H^{2H^5}$ O et le mercaptan $= C_H^{2H^5}$ S offrent des exemples analogues.

En examinant avec attention les conséquences de ce système, on arrivera facilement à se convaincre que plusieurs molécules des types mêmes pourront être réunies ou condensées, lorsqu'on remplacera plusieurs atomes d'hydrogène par un atome d'un radical polyatomique, et que par l'introduction d'un semblable radical, soit simple, soit composé, on pourra souder ensemble ou condenser plusieurs molécules, préalablement séparées, en une seule molécule indivisible (*).

^(*) C'est cette réunion qui a nécessité la création des types multiples polymères ou condensés. (Voir plus loin, pages 35 et suiv.)

C'est ainsi, par exemple, qu'en transformant le phosphore que nous considérerons ici comme triatomique, en chloride ou en acide phosphoreux, on pourra réunir en une molécule indivisible ou condenser les types de trois molécules de chloride hydrique et d'eau.

En effet, $C_{Is}^{P''}$ peut être envisagé comme dérivé de trois molécules C_{Is}^{H} , de même que l'on peut admettre $C_{Is}^{P''}$ O comme provenant de trois molécules C_{Is}^{H} O, dans lesquels trois atomes H ont été substitués par un atome P.

. Néanmoins, on peut encore faire dériver ${P''' \choose Cl^3}$ du type ${H \atop H}$ $\left\{N, dans \ lequel \ les trois atomes H ont été remplacés par trois atomes Cl et l'atome N par l'atome P.$

Les types principaux $\frac{H}{H}$ O et $\frac{H}{H}$ N sont à leur tour également susceptibles d'être ramenés au type principal $\frac{H}{H}$; il suffit pour cela de supposer que dans le premier, représenté par deux molécules d'hydrogène $\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$ deux atomes de celui-ci ont été remplacés par l'élément diatomique O et que dans le second, représenté par trois molécules d'hydrogène $\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$, trois atomes de celui-ci ont été substitués par un atome de l'élément triatomique P qui a servi à les souder ensemble de manière à ne plus former qu'une seule molécule.

On pourrait donc à la rigueur se contenter d'un seul type et considérer tous les composés comme formés d'une certaine quantité de molécules idéales d'hydrogène, qui par l'entrée d'un ou de plusieurs éléments ou radicaux polyatomiques s'uniraient entre eux, pour former des groupes plus élevés.

Mais la possibilité d'arriver logiquement à ces dernières conséquences prouve clairement, dit M. Kekulé (*), que la théorie des types se réduit à une comparaison des divers com-

^(*) Lehrb. der org. Chemie, t. I, p. 118.

posés entre eux, relativement à leur composition chimique; et qu'elle ne forme pas une véritable théorie qui puisse nous faire connaître la constitution réelle de ces composés.

Les divers types ne représentent donc pas diverses classes de composés différant entre elles par une constitution distincte; ils servent bien plutôt à former des groupes variables dans lesquels on introduit les composés dont les propriétés essentielles offrent une certaine analogie.

Laissons-là toutes ces considérations et bornons-nous à faire usage des types pour ce qu'ils sont récllement. Ils serviront à faciliter l'étude des composés d'un même groupe et conduiront à l'établissement de certaines séries de corps dont la liaison, longtemps problématique, se révèle ainsi par un simple coup d'œil jeté sur les tableaux de ces séries.

Outre les types principaux et accessoires, on distingue encore les types condensés, multiples ou polymères, ainsi que les types conjugués, mixtes ou intermédiaires.

Les premiers sont faciles à saisir : ils sont formés par les multiples des types principaux.

Ainsi:

représentent les formes simples et condensées du type principal hydrogène, de même que

$$\begin{array}{cccc} & & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

sont les représentants des formes simples et condensées des types principaux eau et ammoniaque.

Mais de même que l'introduction d'un radical polyatomique dont un composé est capable de réunir en une seule molécule plusieurs autres molécules dérivant d'un même type, de même aussi, un semblable radical aura le pouvoir de retenir en une seule, deux molécules appartenant chacune à un type différent.

De là la nécessité de la création des types conjugués mixtes ou intermédiaires.

Ces types sont formés soit de la réunion du type $\frac{H}{H}$, au type cau, soit de celui-ci au type $\frac{H}{H}$ $\left\{N$, soit de l'un ou de l'autre des types principaux à un type accessoire, tels que $\frac{H}{Cl}$ $\left\{; \frac{H}{H}\right\}$ S; etc.

D'après ce que l'on vient de voir, un radical uniatomique n'est pas capable de déterminer la réunion de plusieurs molécules en une seule, tandis que les radicaux di et triatomiques peuvent non-seulement se substituer à deux ou à trois atomes d'un radical uniatomique, mais encore servir à condenser deux ou trois molécules en une seule. De plus, un radical triatomique est susceptible de se substituer à trois atomes H appartenant, l'un à une molécule et les deux autres à une molécule différente de la première.

Afin de mieux faire comprendre ce qui vient d'être exposé, nous donnerons quelques exemples dont l'application sera facile.

Choisissons, à cet effet, parmi les radicaux diatomiques le sulfuryle SO²" et le carbonyle CO²" et parmi les radicaux triatomiques le phosphoryle PO'" comme donnant lieu à la formation d'un grand nombre de composés. Ceux-ci pourront être dérivés de divers types.

Ainsi on aura:

Anhydride

Acide

| 12° Type (*). | Acide | Acido | Acide |
|-------------------------|--|--|---------------|
| | sulfamique. | carbamique. | phosphamique. |
| - H H H N H | $\left\{ \begin{array}{c} \mathbf{H} \\ \mathbf{S0}^{2\prime\prime} \end{array} \right\} \mathbf{N}$ | $\left\{\begin{array}{c} \mathbf{H} \\ \mathbf{CO''} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{N} \end{array}\right\} \mathbf{O}$ | {p'''0 H N |

Nous aurions pu multiplier encore ces exemples, mais nous croyons qu'ils seront suffisants pour faire comprendre les observations qui les ont précédés. On trouvera d'ailleurs de nombreuses applications de ces mêmes idées dans les développements dans lesquels nous allons entrer.

DÉVELOPPEMENT ET APPLICATION DE LA THÉORIE DES TYPES.

Il a été établi au commencement de cet écrit que, afin de rendre les corps comparables entre eux, il est nécessaire de les supposer existents sous le même volume, à l'état de gaz ou de vapeur, toutes les autres circonstances étant égales. Or, la molécule d'H, qui de toutes les molécules connues est la moins pesante, étant composée de deux atomes et chaque atome étant supposé représenté par un volume de gaz, il sera facile de conclure que les molécules de tous les autres corps uniatomiques, afin d'être comparables à la molécule d'hydrogène, devront également occuper deux volumes.

La même observation sera applicable aux composés dérivés des types eau et ammoniaque; car ceux-ci représentant une molécule obtenue, l'une, par la combinaison de deux atomes ou volumes d'hydrogène, à un atome ou volume d'oxygène, et l'autre, par celle d'un atome ou volume d'azote à trois atomes

^(*) Ce type peut être transformé en type ${NH^4 \choose H}$ O et dérivé du type Eau ${H \choose H}$ O, par l'admission du radical uniatomique ammonium (NH⁴)'.

ou volumes d'hydrogène, elles se condensent de façon à ne plus occuper l'une et l'autre que deux volumes.

Il n'y aura d'exception à cette règle qu'à l'égard des molécules du phosphore, de l'arsenic, du mercure et du cadmium dans leur état élémentaire; en cet état, la molécule des deux premiers se confond avec leur atome, tandis que celle des deux autres représente quatre atomes.

Mais dès que ces corps sont entrés en combinaison, leurs composés sont soumis à la loi générale que nous venons d'indiquer. Cela résulte d'ailleurs des exemples déjà cités et des données expérimentales suivantes :

I. Le poids spécifique du chloride hydrique a été trouvé = 1,261. Or, ce composé étant formé de volumes égaux des deux éléments, son poids spécifique provient de l'addition des poids spécifiques qui représentent chaque élément et de la division par deux du chiffre ainsi obtenu.

En effet,

1 vol. hydrogène =
$$0.0693$$

1 vol. chlore = 2.4530
 2.5225

lequel divisé par

$$2 = \frac{2,5225}{2} = 1,261.$$

II. Le poids spécifique de la vapeur d'eau à $0^{\circ} = 0,6259$.

L'eau étant produite par la combinaison de deux atomes H, avec un atome d'O, on a :

$$\cdot 2 \text{ vol. H} = 0,0693 \times 2 = 0,1386$$

1 vol. 0 = 1,1093
1,2479

Poids spécifique de

1 vol. =
$$\frac{1,2479}{2}$$
 = 0,6259.

111. Le poids spécifique de l'ammoniaque a été trouvé = 0,589.

L'ammoniaque se composant de

3 vol. H =
$$0.0693 \times 3 = 0.2079$$

1 vol. N = 0.966×0.9660
1.1739

le poids spécifique d'un volume ammoniaque

$$=\frac{1,1739}{2}=0,587.$$

On a en outre:

IV. Poids spécifique de l'éthylène $C^2H^4=0.96$ à 0.97. Provenant de :

2 vol.
$$C = 0.8292 \times 2 = 1.6584$$

et de 4 vol. $H = 0.0693 \times 4 = 0.2772$
1.9356

ďoù

$$\frac{1,9356}{2} = 0,9678.$$

V. Poids spécifique de la vapeur d'éther ${\rm C^{2H5}\atop C^{2H5}}$ 0 = 2,560 produit par :

d'où

$$\frac{5,1191}{2}$$
 = 2,5595.

VI. Poids spécifique de la vapeur alcoolique = 4,6155, formé par la combinaison de C²H⁶O, donc par

2 vol.
$$C = 0.8292 \times 2 = 1.6584$$

6 vol. $H = 0.0693 \times 6 = 0.4158$
1 vol. $O = \frac{1.1093}{3.1835}$

d'où

$$\frac{3,1835}{2}$$
 1,6917.

VII. Le poids spécifique de la vapeur de phosphore est égal à 4,3260. Si ce poids spécifique correspondait réellement à celui de l'atome du phosphore, on devrait obtenir le poids spécifique du phosphure trihydrique par l'addition de la somme des poids spécifiques de chacun de ses constituants. En opérant ainsi on aurait

1 vol. P =
$$4,3260$$

3 vol. H = $3 \times 0,0693 = 0,2079$
 $4,5339$

d'où

$$\frac{4,5339}{2}$$
 = 2,2669.

Mais ce résultat ne correspondant nullement au poids spécifique 1,1850 trouvé par expérience, on en conclut que le poids atomique du phosphore est plus élevé lorsque cet élément se trouve isolé, que lorsqu'il est en combinaison et que probablement il se réduit au quart dans ce cas.

En effet, en supposant que la combinaison de trois volumes d'hydrogène avec un demi-volume ou une molécule de phosphore, produise deux volumes de gaz phosphure trihydrique, on obtiendra très-approximativement par le calcul la densité indiquée par l'expérience directe:

3 vol. H =
$$0.0693 \times 3 = 0.2079$$

 $\frac{1}{2}$ vol. P = $\frac{4,5260}{2}$ = $\frac{2,1630}{2.5709}$

d'où le poids spécifique d'un volume

$$=\frac{2,3709}{2}=1,1854.$$

Cet exemple prouve donc, comme nous l'avons fait observer précédemment (*), que certains éléments possèdent une molé-

^(*) Voir page 13.

cule dont les unités d'affinité diffèrent de celles de ces mèmes corps en combinaison avec d'autres éléments.

Ces principes étant posés, nous passerons en revue les principales séries de composés, en ayant soin de les accompagner des observations que nous croirons indispensables pour nous rendre compte de leur constitution et de la place qu'ils doivent occuper dans l'une ou l'autre des trois grandes divisions typiques généralement adoptées.

corps appartenant au type
$$\frac{H}{H}$$
 (*)-

Tous les éléments, ainsi que les radicaux composés, envisagés dans leurs fonctions moléculaires, doivent être classés dans ce type.

Les métaux lui appartiennent essentiellement, ainsi que les composés qu'ils forment avec l'hydrogène et les corps halogènes.

Exemples:

Tous les hydrocarbures, soit que ccux-ci constituent par eux-mêmes des radicaux, soit qu'ils résultent de la combinaison d'un radical avec l'hydrogène s'y rattachent également.

Les exemples de semblables composés ne manquent pas. Plusieurs même forment des séries homologues. Nous nous bornerons à en citer quelques-uns:

| CH3) | CH ₃ } |
|----------|---------------------|
| CH2 { | н (|
| Méthyle. | Hydrare de méthyle. |

^(*) Il est entendu que nous comprenons dans cette division non-seulement les corps se rapportant au type principal, mais encore ceux qui appartiennent aux types dérivés et multiples. La même marche sera suivie pour les autres divisions.

La plupart de ces radicaux hydrocarbonés possèdent la propriété de se combiner à un certain nombre de radicaux élémentaires et de former ainsi diverses séries de composés, dont quelques-unes offrent un grand intérêt. Nous citerons, comme exemples, les composés suivants:

Par la réaction de certains de ces composés entre eux, il se produit souvent des doubles décompositions et même des réactions ultérieures, qui donnent lieu à la production de substances nouvelles à radical différent de ceux qui préexistaient d'abord.

Exemples:

En chauffant l'iodure d'éthyle avec un alliage de zinc et de sodium en excès, on obtient les composés suivants :

$$\begin{array}{c} (C^2H^5)^{\prime\,4} \\ S_{\Pi^1 v} \end{array} \} \quad et \quad \begin{array}{c} (C^2H^5)^{\prime\,3}S_{\Pi} \\ (C^2H^5)^{\prime\,3}S_{\Pi} \end{cases} \\ \text{Stanno terrethyle.} \qquad \qquad \text{Stanno-trick hyle.}$$

Mais tandis que le premier est saturé et correspond au type condensé H^4 le second ne l'est pas et correspond au type H^4 ;

Aussi observe-t-on, que lorsqu'on le met en présence de l'iode, il se dédouble en deux molécules d'iodure, comme le démontre l'équation suivante :

$$\begin{array}{c} \left. {\text{(C^2H^5)}^5\text{S}n} \right\} \\ \left. {\text{(C^2H^5)}^5\text{S}n} \right\} \\ \text{Stanno-triethyle.} \end{array} + \begin{array}{c} 1\\1 \end{array} \} \\ = 2 \begin{bmatrix} {\text{(C^2H^5)}^5\text{S}n'}\\1 \end{bmatrix} \\ \text{Iodure de stanno-triethyle.} \end{array}$$

En enlevant au groupe (C²H⁸)⁵Sn) un de ses atomes d'éthyle, on le transforme en radical diatomique; on arrive à ce résultat, en chauffant l'iodure précédent avec de l'iode et on obtient :

$$\begin{bmatrix} (C^2H^5)^5Sn' \\ I \end{bmatrix} \xrightarrow{-1-} \begin{bmatrix} 1 \\ I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C^2H^5' \\ I \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (C^2H^5)^2Sn'' \\ I^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\cdot) \\ I \end{bmatrix}$$

Les composés de phosphore et d'hydrogène sont au nombre de trois et représentés par les formules suivantes: PH³, P²H² et P⁴H². Pour transformer ces formules en formules typiques, il suffira de se rappeler que le phosphore peut être envisagé dans ce cas comme triatomique et de faire attention au degré de saturation de cet élément, pour obtenir les formules typiques suivantes:

La première de ces formules appartiendra, soit au type hydrogène, trois fois condensé, soit au type ammoniaque, et les deux autres au type hydrogène principal $\frac{H}{H}$.

On est assez généralement d'accord, pour placer les aldéhydes dans le même type. Dans ce cas, on doit admettre que

^(*) Les explications que nous avons données sur la saturation des éléments suffisent pour faire comprendre ces diverses modifications dans l'atomicité des composés d'éthyle et d'étain.

l'un des deux atomes d'hydrogène est reinplacé par un radical oxygéné. Cette hypothèse est d'autant plus rationnelle que la plupart des aldéhydes produisent des acides, par leur combinaison directe avec l'oxygène, et que quelques-uns de leurs radicaux sont connus à l'état isolé. Parmi ces derniers on compte le benzoyle ${}^{C^1H^{50}}_{C^2H^{50}}$, le cuminyle ${}^{C^{10}H^{11}O}_{C^{10}H^{11}O}$, etc. (*).

La plupart des aldéhydes dérivent du type principal $\frac{H}{H}$. On n'en connaît encore qu'un très-petit nombre appartenant aux types condensés $\frac{H^2}{H^2}$ ou $\frac{H^3}{H^3}$.

Dans ces aldéhydes, l'hydrogène typique peut être remplacé soit par un métal alcalin, soit par un autre radical équivalent, comme l'oxygène du radical peut être substitué par du soufre.

Exemples:

| I. | C2H3O'} | $\left\{ egin{array}{c} \mathbf{C}^{7}\mathbf{H}^{5}\mathbf{O}' \\ \mathbf{C}\mathbf{I} \end{array} \right\}$ | C2H3S' } |
|----|---------------------------------|---|---------------|
| | Acctylure | Chlorure | Sulfaidéhyde. |
| | de potassium ou kaliacétyle. | de benzoyle. | |

^(*) Ces radicaux et leurs analogues sont ordinairement désignés sous le nom de radicaux acides.

$$C'H^4O''$$
; ou $C^{2H^{\frac{1}{2}'}}$ O'' ou $C^{2H^{4''}}$ O''

^(**) Il est à remarquer que certaines réactions, subies par les aldéhydes, seraient difficiles à expliquer, si l'on adoptait ces formules comme formules rationnelles. Dans ce cas on pourrait admettre une autre formule analogue à l'une ou à l'autre des suivantes, exprimant la composition de l'acétaldéhyde ;

Lorsque la substitution de l'hydrogène typique se fait par des radicaux alcooliques, on obtient les Acétones ou Kétones.

Exemples:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \begin{array}{ccc} C^2H^3O' \\ C & H^{3'} \end{array} \end{array} \right\} & \begin{array}{ccc} C^3H^9O' \\ C^4H^{9'} \end{array} \right\} & \begin{array}{ccc} C^7H^5O' \\ C^6H^{5'} \end{array}$$
 Renzone.
$$\begin{array}{ccc} \left(\begin{array}{ccc} C^2H^3O \\ C^3H^5O \end{array} \right)'' \\ \left(\begin{array}{ccc} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right)'' \end{array} \right\} & = \begin{array}{cccc} C^5H^8O^{2''} \\ C^3H^{8''} \end{array} \right\}$$
 Acétone acéto-propionique.

Les acétones de cette seconde série sont connues sous le nom d'acétones mixtes, parce qu'elles sont obtenues par la distillation d'un mélange intime des sels calciques, formés par deux acides consécutifs de la même série homologue.

On peut rattacher aux aldéhydes, ou mieux encore aux radicaux acides, certains peroxydes, en les supposant composés de radicaux oxygénés non saturés, comme le sont également les radicaux organiques que nous avons cités.

Parmi ceux-ci, on a:

COMPOSÉS APPARTENANT AU TYPE EAU OU A SES DÉRIVÉS.

De tous les types, c'est celui-ci qui comprend le plus grand nombre de composés chimiques.

Presque tous les oxydes métalliques, les hydrates, les anhydrides, les alcools, les éthers, les sels, les sulfures, les séléniures et les tellurures y appartiennent. Ceux de ces composés qui renferment des éléments ou des radicaux uniatomiques se rangent ordinairement dans le type principal $\frac{H}{H}$ $\}$ 0.

Il n'est pas rare que ce type même se conserve, lorsque le composé contient un radical diatomique, puisque l'on peut concevoir que les deux atomes d'H soient susceptibles d'être remplacés, soit par un semblable radical, soit par deux radicaux uniatomiques différents, soit par deux atomes d'un même radical uniatomique.

Dans ce cas, néanmoins, le composé rentre assez généralement dans le type condensé $\frac{H^2}{H^2}$ O^2 , comme il se rapporte le plus souvent au type condensé $\frac{H^3}{H^3}$ O^3 , lorsqu'il renferme un radical triatomique, ou à un type plus élevé encore lorsque l'atomicité du radical est supérieure à celles-ci.

Les composés suivants peuvent servir d'exemples :

$$\begin{array}{ccc} V, & \begin{pmatrix} C^GH^GO \end{pmatrix}^{r_1} & O^G & \begin{pmatrix} C^GH^4O^2 \end{pmatrix}^{r_1} & O^G \\ & & H^G \end{pmatrix} & O^G \\ & \text{Acide mannitique.} & \text{Acide mucique.} \end{array}$$

La plupart de ces composés possèdent la propriété commune d'échanger facilement, dans les réactions chimiques, un ou plusieurs atomes de leur hydrogène typique, contre des radicaux équivalents, ou représentant le même nombre d'atomes.

Ces radicaux peuvent être les mêmes que ceux qui y sont déjà contenus et alors les composés nouveaux conservent ordinairement les propriétés générales de ceux qui leur ont donné naissance. La même chose arrive, lorsque le radical substitué est différent, mais analogue à celui qui se trouvait déjà dans le composé modifié.

C'est ainsi que les oxydes hydratés se transforment en oxydes anhydres, les acides en anhydrides et les alcools en éthers, par la substitution d'un équivalent de métal dans les hydrates; de radical alcoolique dans les alcools et de radical acide dans les acides.

Exemples:

Mais il n'en est plus tout à fait de même, lorsque la nature du radical nouveau diffère de celui auquel il vient s'unir. Ainsi, lorsque l'hydrogène typique d'un hydrate métallique ou d'un alcool est substitué par un radical acide, ou lorsque l'hydrogène typique d'un acide est remplacé par un radical métallique, il se forme des composés, soit neutres, soit acides, selon que la substitution est plus ou moins complète.

Exemples:

Il résulte de ceci, que les propriétés caractéristiques ou individuelles des composés chimiques dépendent nécessairement des radicaux qu'ils renferment et qu'elles peuvent se maintenir ou se modifier selon les substitutions ou les modifications que ces composés subissent pendant les métamorphoses.

La substitution de l'hydrogène d'un radical par le chlore modifie fréquemment ces propriétés. Lorsque le radical est basique, la présence du chlore en diminue souvent la nature propre, tandis qu'elle exalte ou augmente celle des radicaux acides.

C'est ainsi que l'acide trichloracétique $\binom{C^2Cl^5O}{H}$ O a des affinités plus prononcées que l'acide acétique ordinaire $\binom{C^2H^2O}{H}$ O.

La substitution du radical NO2 à l'hydrogène, produit un effet analogue à celui que détermine la présence du chlore.

L'alcool phénique $\frac{C^{8H^{5}}}{H}$ O qui, outre les propriétés inhérentes à la classe des corps à laquelle il appartient, possède encore celle d'un acide faible, se transforme en un acide énergique par la substitution d'une partie ou de la totalité de l'hydrogène de son radical, soit par le chlore, soit par le nitroïle (NO²).

C'est ainsi que l'on a l'acide carbolique pentachloré

$$= {}_{\{C_{\theta}Cl_{\mathfrak{p}}} \} o$$

et l'acide trinitro-phénique ou picrique

$$= {^{C^6H^2(NO^9)^5}} \} 0,$$

dont les caractères acides sont très-prononcés.

Les composés appartenant aux types dérivés ont aussi leurs caractères propres ou individuels.

Les composés qui se rangent dans le type dérivé $\frac{H}{H} | S$ se distinguent de leurs composés oxygénés analogues par une plus forte tendance à laisser substituer leur hydrogène par un métal.

Le sulfide hydrique $\frac{H}{H}$ S lui-même possède des propriétés acides plus prononcées que l'eau $\frac{H}{H}$ O et transmet en quelque sorte ce caractère aux composés qui en dérivent.

Le mercaptan $\binom{C^2H^5}{H}$ S), par exemple, produit, par son action sur les oxydes métalliques, un assez grand nombre de composés salins, tandis que son correspondant oxygéné, l'alcool $\binom{C^2H^5}{H}$ O ne peut donner lieu à de semblables combinaisons, qu'en agissant exclusivement sur les métaux alcalins.

L'acide thiacétique $\binom{C^2H^2O}{H}S$ est aussi un acide plus énergique que l'acide acétique ordinaire, puisqu'il le déplace de sa combinaison plombique.

Parmiles acides organiques appartenant aux types condensés, il s'en trouve un certain nombre dont l'hydrogène typique ne peut être remplacé complétement par des radicaux métalliques.

Plusieurs acides à radicaux di et triatomiques se trouvent principalement dans ce cas.

La plupart de ces acides dérivent des alcools polyatomiques, par substitution d'un ou plusieurs atomes d'oxygène à une ou plusieurs molécules d'hydrogène.

En général, on peut dire que la basicité de ces acides correspond au nombre de molécules d'hydrogène substitué.

Ainsi, un acide dérivé d'un glycol sera diatomique, mais monobasique lorsqu'une seule molécule d'hydrogène aura été remplacée par un atome d'oxygène, tandis qu'il sera diatomique et bibasique, lorsque deux molécules d'hydrogène auront été substituées par deux atomes d'oxygène.

La même règle est applicable aux acides triatomiques dérivés des alcools triatomiques, ils seront uni, bi, ou tribasiques, selon le nombre de molécules d'hydrogène substitué.

Les glycols $C^{2H^{4\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 et $C^{5H^{6\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 fournissent par leur oxygénation les acides glycolique $C^{3H^2O^{\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 et lactique $C^{3H^4O^{\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 , lesquels sont unibasiques et les acides oxalique $C^{2O^{2\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 et malonique $C^{2H^2O^{2\prime\prime}}_{H^2}$ O^2 dont la basicité est double de celle, des acides précédents.

Parmi les acides triatomiques, se trouvent les acides glycérique $\frac{C^3H^3O'''}{H^3}$ O^3 tartronique $\frac{C^3HO^2'''}{H^3}$ O^5 et carballylique (*) $\frac{C^6H^2O^{5'''}}{H^3}$ O^3 , dont le premier est unibasique, le second bibasique et le troisième tribasique, c'est-à-dire que dans ces acides, un seul, ou deux seulement de leurs atomes d'hydrogène typique, ou tous les trois à la fois, pourront facilement être substitués par des radicaux métalliques équivalents.

En revanche l'hydrogène, que ne déplacent pas les métaux, se laisse assez facilement substituer, soit par un radical acide,

^(*) Acide obtenu par M. Maxwell Simpson etainsi nommé par M. Kekulé. On pourrait encore le désigner sous le nom d'acide hexylglycérique.

soit par un radical alcoolique, lequel peut également tenir lieu d'un radical métallique; de sorte que l'on a les séries suivantes de composés.

I. Acides diatomiques unibasiques:

$$\begin{array}{c|c} C^2H^2O'' \\ H \\ H \\ A \text{cide} \\ \text{glycolique.} \end{array} \begin{array}{c} C^2H^2O'' \\ K \\ \text{potassique.} \end{array} \begin{array}{c} C^2H^2O'' \\ C^2H^5O' \\ C^2H^5O' \\ \text{henzoglycolique.} \end{array} \begin{array}{c} C^2H^4O'' \\ C^2H^5O' \\ C^2H^5' \\ \text{Collegion} \end{array} \begin{array}{c} C^3H^4O'' \\ C^2H^5' \\ C^2H^5 \\ C^2H^5' \\$$

II. Acides diatomiques bibasiques:

$$\begin{array}{c|c} C^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{array} O^2 \qquad \begin{array}{c} C^2O^{2\prime\prime} \\ HK \end{array} O^2 \qquad \begin{array}{c} C^2O^{2\prime\prime} \\ K^2 \end{array} O^2 \qquad \begin{array}{c} C^2O^{2\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \end{array} O^2 \\ \text{Acide oxalique.} \qquad \begin{array}{c} Oxalate \\ \text{potassique acide} \end{array} \quad \begin{array}{c} Oxalate \\ \text{potassique neutre.} \end{array}$$

III. Acides triatomiques unibasiques :

$$\left.\begin{array}{ccc} C^3H^3O''' \\ H^3 \end{array}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{array}{ccc} C^3H^3O''' \\ (C^7H^5O)^2 \\ H \end{array}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{array}{ccc} C^3H^3O''' \\ K \end{array}\right\}O^3$$
 Acide glycérique. Glycérate potassique dibeaxo-glycérique.

IV. Acides triatomiques bibasiques:

$$\begin{array}{cccc} C^{5}HO^{2'''} \\ H^{3} & O^{3} & \begin{array}{c} C^{5}HO^{2'''} \\ H & \end{array} \\ & O^{3} & \begin{array}{c} C^{3}HO^{2'''} \\ C^{2}H^{5})^{3} \end{array} \end{array} \right\} O^{3} \\ \text{Acide malonique.} & \text{Malonates.} & \text{Ether malonique.} \end{array}$$

V. Acides triatomiques tribasiques:

$$C^6H^2O^{3\prime\prime\prime}$$
 O^3 O^3 $C^6H^2O^{3\prime\prime\prime}$ O^3 Acide carballylique. Carballylates.

Ce que nous venons d'exposer relativement à la basicité des acides bi et triatomiques, peut servir à comprendre la basicité des deux seuls acides tétratomiques connus avec certitude en ce moment, et qui sont l'acide tartrique C4H2O2NY O4 et l'acide citrique C5H4O3NY O4

En supposant le premier dérivé d'un alcool tétratomique

dans lequel deux molécules d'hydrogène auraient été substituées par deux atomes d'oxygène, on en conclura que cet acide est bibasique; de même que l'on conclura que l'acide citrique est tribasique, si on le suppose provenir d'un alcool inconnu encore, mais dont la formule serait représentée par C⁶H¹⁰r d', puisque, dans ce cas, trois molécules d'hydrogène seraient remplacées par trois atomes d'oxygène.

Ces acides donnent lieu aux séries suivantes :

Tous les composés appartenant au type eau se caractérisent encore par une réaction commune, qui consiste dans la possibilité de leur transformation de composés oxygénés en composés chlorurés.

De même que dans ce cas la molécule de l'eau se dédouble, pour donner lieu à deux molécules de chloride hydrique, de même aussi toutes les molécules des composés du même type subissent une transformation analogue.

C'est en faisant agir le perchlorure de phosphore PCl⁸ sur ces divers composés, que cette transformation se manifeste le plus clairement. Dans cette réaction, le chlorure se transforme en oxychloride, par l'échange d'un équivalent de chlore contre un équivalent d'oxygène.

Ainsi:

$$\frac{H}{H} \left\{ 0 + \frac{P^{v}}{Cl^{5}} \right\} = 2 \frac{H}{Cl} + \frac{PO'''}{Cl^{5}} \cdot \begin{cases}
\frac{C^{2}H^{5}}{H} \left\{ 0 + \frac{P^{v}}{Cl^{5}} \right\} = \frac{C^{2}H^{5}}{Cl} + \frac{H}{Cl} + \frac{PO'''}{Cl^{5}} \end{cases}$$
Alcool.

$$\begin{array}{lll} \frac{C^2H^5}{C^2H^5} \big\{ O & + & \frac{P^4}{Cl^5} \big\} & = & 2 & \frac{C^2H^5}{Cl} \big\} & + & \frac{PO'''}{Cl^5} \big\} \\ & \text{Ether.} & \\ \frac{C^7H^5O}{H} \big\{ O & + & \frac{P^4}{Cl^5} \big\} & = & \frac{C^7H^5O}{Cl} \big\} & + & \frac{H}{Cl} \big\} & + & \frac{PO'''}{Cl^5} \big\} \\ & \text{Acide benzoique.} & \\ \frac{C^7H^5O}{H^5O} \big\{ O & + & \frac{P^4}{Cl^5} \big\} & = & \frac{C^7H^5O}{Cl} \big\} & + & \frac{PO'''}{Cl^5} \big\} \\ & \text{Anhydride benzoique.} & & \text{Acide benzoique.} & \\ \frac{C^4H^4O^{2''}}{H^2} \big\} & + & 2 & \frac{P^4}{Cl^5} \big\} & = & \frac{C^4H^4O^{2''}}{Cl^5} \big\} & + & 2 & \frac{H}{Cl} \big\} & + & 2 & \frac{PO'''}{Cl^5} \big\} \\ & \text{Succionique.} & & & \frac{C^5H^{5'''}}{Cl^5} \big\} & = & \frac{C^5H^{5'''}}{Cl^5} \big\} & + & 3 & \frac{H}{Cl} \big\} & + & 5 & \frac{PO'''}{Cl^5} \big\} \\ & \text{Glycériae.} & & & & \text{Tricklorhydrine.} & \end{array}$$

Les composés des types accessoires ou dérivés subissent des modifications analogues.

Exemple:

$$\begin{array}{lll} \left. \begin{array}{l} H \left| S \right. + \frac{P^{\nu}}{Cl^{5}} \right| & = & 2 \left. \begin{array}{l} H \left| S \right. + \frac{PS'''}{Cl^{5}} \right| \\ & & \\ Solfide \\ & & \\ Solfide \\ & & \\ &$$

CORPS APPARTENANT AU TYPE AMMONIAQUE
$$H$$
 H N .

Ces composés sont très-nombreux et se divisent en plusieurs séries qui ont reçu des dénominations différentes, selon la nature des radicaux par lesquels l'hydrogène a été substitué ou les propriétés qu'ils possèdent eux-mêmes.

On donne généralement le nom de Nitriles à ceux de ces composés dans lesquels les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par un radical hydrocarboné triatomique, dérivé d'un radical acide uniatomique, par élimination de l'atome d'oxygène qui y était contenu (*).

Le nom d'Amines est plus spécialement réservé aux corps qui dérivent, soit de l'ammoniaque (**), soit du phosphure trihydrique, soit de l'arséniure trihydrique, soit de l'antimoniure trihydrique, par substitution de radicaux alcooliques ou positifs à l'hydrogène. On les distingue entre eux en les désignant sous les dénominations générales de Nitramines ou d'Amines proprement dites, de Phosphamines, d'Arsénamines et de Stibamines, ou bien, par abréviation, par celles d'Amines, de Phosphines, d'Arsines et de Stibines.

Sous le nom d'Amides, on comprend les ammoniaques composées dans lesquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des radicaux acides d'une atomicité équivalente.

Le nombre des composés connus appartenant à ce groupe n'est pas très-considérable. La plupart d'entre eux possèdent la propriété de régénérer l'ammoniaque et l'acide qui leur ont donné naissance, lorsqu'on les soumet à l'action simultanée de l'eau et d'un acide ou d'un alcali caustique.

Exemple:

$$C^2H^{5\prime\prime\prime}$$
 $N + 2 H O = C^2H^5O' O + H N$
Acéto-nitrile.

Acide acétique.

Ammoniaque.

^(*) Il est à remarquer que ces composés peuvent aussi être envisagés comme étant des cyanures d'un radical uniatomique. Ainsi, l'acéto-nitrile serait du cyanure de méthyle = $\frac{CH5'}{Cy}$ et le benzonitrile, du cyanure de phényle = $\frac{C6H5'}{Cy}$ · Il ne paraît cependant pas que les alcools obtenus à l'aide de ces cyanures soient identiques à ceux que fournissent les méthodes ordinaires au moyen desquelles on les prépare.

^(**) Ceux-ci sont aussi connus sous le nom d'Ammoniaques composées.

$$C^{3}H^{5}'''$$
 $\left\{N+2H^{\dagger}\right\}O=H^{\dagger}O+H^{\dagger}O+H^{\dagger}O+H^{\dagger}O$

Si cette transformation était la scule à se produire, on n'aurait aucun doute que les nitriles appartiennent réellement au type $\begin{bmatrix} H \\ H \end{bmatrix}$ N.

Mais, en soumettant ces mêmes composés à l'action d'une solution alcoolique de potasse, on les transforme en alcools uniatomiques et en cyanure alcalin.

L'équation suivante résume ces transformations :

$$C^{z}H^{z\prime\prime\prime}\big\{N+\frac{K}{H}\big\{0=\frac{C^{z}H^{z\prime}}{H}\big\}0+\frac{K}{CN}\big\}$$

On peut donc aussi admettre que les nitriles sont des cyanures de radicaux alcooliques et qu'ils appartiennent au type $\frac{H}{H}$ puisque $C^3H^{5\prime\prime\prime}$ $N=\frac{C^2H^{5\prime}}{CN}$.

Propionitrile. Cyanure d'éthyle.

II. - Amines.

Les amines pouvant dériver d'une, de deux ou d'un plus grand nombre de molécules d'ammoniaque, suivant leur degré de condensation, on les partage en monamines, diamines, triamines, etc.

Ces amines sont dites *primaires*, secondaires ou tertiaires selon qu'un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été substitués par des radicaux alcooliques (*) ou par un métal.

Ainsi

$$\left. \begin{array}{c} CH^{5\prime} \\ H \\ H \end{array} \right\} N \qquad \qquad \begin{array}{c} C^2H^{5\prime} \\ H \\ H \end{array} \right\} N \qquad \qquad \begin{array}{c} K \\ H \\ M \end{array} \\ M \text{ cthylamine.} \qquad \begin{array}{c} K \\ H \\ \end{array} N \qquad \qquad \begin{array}{c} K \\ H \\ \end{array} N$$

^(*) Ces amines sont désignées par quelques chimistes sous le nom de Bases nitrilées, imidées et amidées.

sont des amines primaires,

sont des amines secondaires, et

$$\left(\begin{array}{c} CH^{3'} \\ CH^{3'} \\ CH^{3'} \end{array} \right) N \qquad \left(\begin{array}{c} C^2H^{5'} \\ C^3H^{7'} \\ CH^{3'} \end{array} \right) N \qquad \left(\begin{array}{c} K \\ K \\ N \end{array} \right) N$$
Triméthylamine. Ethyl-propyl- Trikaliamine.

sont des amines tertiaires.

Les amines primaires ont en général de grands rapports avec l'ammoniaque caustique; comme elle, ils s'unissent directement aux acides, sans élimination d'eau et se transforment en composés salins, comparables au type eau principal ou condensé, selon la nature de l'acide réagissant.

Dans ces composés salins, le radical ammonium (NH⁴) est remplacé par un radical analogue, dont un, deux, trois ou même les quatre atomes d'hydrogène sont substitués par un nombre égal d'atomes d'un ou de plusieurs radicaux alcooliques. Mais de même que l'ammonium ordinaire, les ammoniums composés ne peuvent être isolés et ne sont connus qu'à l'état de combinaison.

Parmi les composés les mieux connus de ces radicaux, on peut citer d'abord les hydrates qui, de même que leurs sels, rentrent dans le type eau et, ensuite, les sels haloïdes qui se placent à côté du chloride hydrique dans le type hydrogène.

Parmi ces sels haloïdes, les chlorures ont la propriété de se combiner au bichlorure de platine et de former avec lui, soit des précipités peu solubles dans l'eau, soit des composés facilement cristallisables et, en tous cas, analogues aux chloroplatinates d'ammonium et de potassium.

Lorsque ces sels haloïdes renferment un ammonium primaire, secondaire ou tertiaire, ils éprouvent, de la part des alcalis caustiques, une décomposition identique à celle que subit le chlorure d'ammonium, en leur présence; mais lorsque l'ammonium est quaternaire, dans ces mêmes conditions un des radicaux sort de combinaison et se transforme soit en alcool, lorsque l'ammonium renferme du méthyle, soit en eau et en hydrocarbure diatomique, lorsque ce dernier ne se trouve pas au nombre des radicaux alcooliques (*).

$$\begin{array}{c|c} CH^3 \\ CH^5 \\ CH^5 \\ I \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ CH^5 \\ I \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} + \\ H \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} K \\ O \end{array} = \begin{array}{c} CH^5 \\ CH^5 \\ CH^5 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ + \\ I \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} + \\ H \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH^5 \\ O \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{dure de tetra-hyd namonium.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Trimethyl-amine.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Indure de polassium.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Alcool methylique.} \\ \end{array}$$

Les hydrates d'ammonium subissent une décomposition analogue, lorsqu'on les soume l'à l'action de la chaleur.

$$\begin{bmatrix} C & H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ \end{bmatrix} N \bigg| \begin{cases} O &= & C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ \end{bmatrix} N &+ & CH^3 \\ C^2H^5 \\ \end{bmatrix} O$$

$$\begin{bmatrix} C^3H^3 \\ C^3H^3 \\ C^4H^9 \\ C^5H^{11} \\ \end{bmatrix} N \bigg| \begin{cases} O &= & C^3H^7 \\ C^3H^9 \\ C^5H^{11} \\ \end{bmatrix} N &+ & H \\ \end{bmatrix} O &+ & C^2H^{4\prime\prime}$$

$$\begin{bmatrix} C^3H^3 \\ C^4H^9 \\ C^5H^{11} \\ \end{bmatrix} N &+ & H \\ \end{bmatrix} O &+ & C^2H^{4\prime\prime}$$

$$\begin{bmatrix} Uydrate d'éthyl \\ Propyl - butyl - anyl - \\ Dropyl - butyl - anyl - \\ \end{bmatrix}$$

$$Eau. &- & £thylêne$$

Les sels haloïdes d'un ammonium quaternaire se dédoublent sous l'influence de la chaleur, en éther et en amine tertiaire.

$$\left. \begin{array}{c} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ I \end{array} \right\} N \left\} \begin{array}{c} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ I \end{array} \right\} N \left\} \begin{array}{c} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ I \end{array} \right\} N \left\{ \begin{array}{c} C^2H^5 \\ I \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{c} C^2H^5 \\ I \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{c} I \\ I \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{c} I$$

^(*) Il est à remarquer que, lorsque l'ammonium est composé de quatre radicaux différents, c'est généralement le radical le moins carboné qui est expulsé. Sa plus grande volatilitéen est probablement la causé.

Les amines à radicaux hydrocarbonés ne sont pas les seules connues.

Les alcools diatomiques donnant lieu à la formation de deux groupes différents d'acides, il était à prévoir qu'ils seraient capables de produire deux séries distinctes d'ammoniaques composées.

Cette hypothèse a été réalisée par M. Würtz, et ce savant chimiste a obtenu des amines dont les unes, renfermant un ou plusieurs atomes de radicaux oxygénés monatomiques, sont de véritables monamines, et les autres, composées de radicaux diatomiques, sont des diamines.

Les formules générales des unes et des autres sont exprimées par :

$$\begin{bmatrix} R''(HO)]' \\ H \\ H \\ N \\ \begin{bmatrix} R''(HO)]' \\ R''(HO)]' \\ \end{bmatrix} N \\ \end{bmatrix} Diamine \\ primaire. \\ \end{bmatrix} Diamine \\ primaire. \\ \end{bmatrix} Diamine \\ tertiaire. \\ \end{bmatrix} Diamine \\ tertiaire. \\ \end{bmatrix}$$

On peut appliquer ces formules aux composés suivants :

$$\begin{array}{c|c} & \text{Monomines}: \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$$

Dans ces diamines primaires et secondaires, chaque molécule d'hydrogène peut être substituée par une molécule d'un radical alcoolique monatomique, et alors on a par exemple:

$$\begin{pmatrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{pmatrix} N^2 \qquad \begin{pmatrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{pmatrix} N^2 \qquad \begin{pmatrix} C^2H^{5\prime\prime} \\ (C^2H^{5\prime\prime})^2 \\ (C^2H^{5\prime\prime})^2 \end{pmatrix} N^2$$
 (thylène-diethyl-diamine.

Par leurs combinaisons avec les acides, ces diamines, dans lesquelles chaque atome du radical alcoolique peut être remplacé par un atome de métal diatomique, fournissent des diammoniums dont les propriétés générales sont analogues à celles des monammoniums. On connaît entre autres :

A l'exception des nitriles qui peuvent être considérées comme des amines à radical alcoolique triatomique, on ne connaît encore qu'une seule amine dérivée des alcools triatomiques. Elle a été obtenue par M. Berthelot qui lui a donné le nom de glycéramine. Elle a pour formule :

$$\left. \begin{array}{c} G_2H_2O_{5,\epsilon} \\ H \\ H \end{array} \right\} N$$

que l'on peut encore transformer en celle-ci :

$$\left(\frac{H_{s}}{C_{2}H_{g,\ldots}},\left\{\frac{O_{s}}{H}\right\}_{i}\right)_{i}$$

ou bien en cette autre:

$$\left\{ \begin{array}{c} H_{2} \\ H_{2} \\ H \end{array} \right\} N$$

dérivée du type mixte :

$$\left\{\begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}\right\} N \\ \left\{\begin{array}{c} H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^2$$

Il est probable que l'on ne tardera pas à produire des diamines et des triamines de ces mêmes alcools.

En attendant, on connaît une amine, qui peut être rapportée au type ammoniaque trois fois condensé; c'est la picramine qui n'a encore été obtenue que sous forme de composés salins et dont la découverte est due à M. Lautemann.

$$\begin{bmatrix} C^6H^{5'''} \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{bmatrix} N^3 \end{bmatrix}^{'''} \begin{bmatrix} C^6H^{5'''} \\ H^5 \\ H^5 \\ H^5 \\ (SO^{2''})^3 \end{bmatrix} N^3 \end{bmatrix}$$
10dure de pierammonium.

Bisulfate de pierammonium (Lautemann).

Certaines amines, quoique contenant des radicaux di- ou triatomiques, appartiennent néanmoins soit au type principal, soit à un type moins condensé que celui auquel le radical luimême se rapporte.

Exemples:

La composition et les propriétés générales des phosphines et des stibines, ainsi que celles des phosphoniums et des stiboniums, sont très-analogues à celles des amines et des ammoniums.

Leur principale différence consiste en ce que les phosphines et les stibines tertiaires peuvent se combiner directement, soit à une molécule de chlore, de brome ou d'iode, soit à un atome d'oxygène, de soufre, de silénium ou de tellure et que les hydrates des phosphoniums et probablement aussi ceux des stiboniums quaternaires se dédoublent, sous l'influence de la chaleur, en oxyde d'une phosphine ou d'une stibine? tertiaire et en hydrure du radical alcoolique qui leur a donné naissance:

Ainsi on a:

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{ll} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \end{array} \\ Sb + Cl^{2} = \begin{pmatrix} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \end{pmatrix} \\ Sb \end{pmatrix}_{Cl^{2}}^{\prime\prime} \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ P \\ O = \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ P \\ O = \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ P \\ O = \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{pmatrix} \\ O + \begin{pmatrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\$$

Parmi les composés de phosphore on peut citer comme exemples :

Les propriétés générales des arsines de même que celles des arsoniums s'écartent, sous plusieurs rapports, de celles des amines et des ammoniums. Cela tient à la faculté que possède l'arsenie de se combiner facilement en plusieurs rapports avec les radicaux alcooliques et de former ainsi des composés assez stables, quoique non saturés, fonctionnant eux-mêmes à la manière des radicaux et dont quelques-uns même ont été isolés.

De même que les phosphines et les stibines, elles agissent

^(*) On n'a pas encore obtenu le chlorure de stibonium analogue à celui-ci. Tous les stiboniums connus sont quaternaires.

comme radical diatomique et se combinent directement au chlore, au brome, à l'oxygène et au soufre.

Les composés haloïdes des arsoniums se transforment à l'aide de la chaleur, en arsine tertiaire et en éther haloïde simple du radical éliminé.

Exemples:

Agit-on de même sur le chlorure de triméthylarsine, une nouvelle élimination de méthyle a lieu et on obtient le chlorure d'un radical monatomique, ou une diméthyl-arsine-monochlorée.

Ce dernier chlorure uni à son tour à deux atomes de chlore, subit une troisième élimination de méthyle et fournit le chlorure d'un radical diatomique ou monométhyl-arsine-dichlorée, dont le bichlorure se résout enfin en chloride arsénieux et en chlorure de méthyle.

On peut exprimer les diverses phases de ces transformations successives par les équations suivantes :

III. - Amides.

Ce sont des corps qui se produisent par la substitution d'un radical acide à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. On a obtenu des amides primaires, secondaires et tertiaires, mais on ne connaît pas d'amides quaternaires.

Il existe néanmoins des amides assimilables aux hydrates d'ammonium dont un, deux ou trois atomes d'hydrogène seraient remplacés par des radicaux acides équivalents. Tous ces amides ont une réaction acide bien prononcée, sont capables de s'unir aux bases métalliques et portent ordinairement le nom d'acides amidiques.

Sous le nom d'imides, on comprend plus particulièrement les monamides dans lesquelles un radical acide diatomique remplace un nombre équivalent d'atomes d'hydrogène. Ces composés fonctionnent en général comme acides monobasiques.

La plupart des amides et des imides ont la propriété de régénérer l'acide dont elles renferment le radical, soit sous l'influence de l'eau et de la chaleur seulement, soit à l'aide de ces agents et de celle des acides ou des alcalis caustiques (*).

Les monamides neutres se transforment en nitriles en les soumettant simultanément à l'action d'une température élevée et à celle d'un corps avide d'eau, tel que l'anhydride phosphorique.

Dans cette réaction il y a élimination d'une molécule d'eau.

$$\begin{pmatrix}
C^{2}H^{3}O' \\
H \\
H
\end{pmatrix} N = H \\
H \\
0 + C^{3}H^{3'''} \\
N$$
Acétonitrile.

^{(&#}x27;) Les monamides acides primaires des acides diatomiques et monobasiques soumis à l'action des alcalis, font exception à cette règle. Cela provient de ce que les acides régénérés devraient dans ce cas former un sel bimétallique, ce qui est impossible.

Les diamides, par l'action de la chaleur, perdent de l'ammoniaque et produisent des imides.

$$\begin{array}{c} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right\} N^2 = \begin{array}{c} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H \end{array} \right\} N + \begin{array}{c} H \\ H \\ \end{array} \right\} N +$$
Succinamide. Succinimide. Ammoniaque.

L'acide nitreux possède la propriété de décomposer la plupart des amides, en donnant lieu à un dégagement d'azote, à une élimination d'eau et à la production de l'acide dont le radical est contenu dans l'amide.

Exemples:

Les radicaux acides monatomiques ne produisent que des amides proprement dites ou monamides, lesquelles seront primaires, secondaires ou tertiaires, suivant le nombre d'atomes d'hydrogène substitué.

Il est à remarquer qu'il existe des amides dans lesquelles un ou deux atomes d'un radical alcoolique est associé au radical acide. Ce sont les acétones transformés en ammoniaque composée.

Exemples:

Les acides à radicaux diatomiques donnent lieu à la formamion d'amides différents, suivant que les acides sont mono- ou bibasiques.

Les premiers en fournissent un plus grand nombre que les seconds. Ces derniers sont capables de produire des amides véritables, et dont la formule typique peut être dérivée de celle de l'ammoniaque simple ou condensée.

La formule des amides fournies par les acides diatomiquesunibasiques se déduit généralement du type hydrate d'ammonium, c'est-à-dire du type eau.

Aussi ces dernières amides sont-elles rarement neutres. La plupart fonctionnent comme base ou comme acide et souvent même réunissent les deux fonctions à la fois (*).

Cette dernière propriété provient probablement de la nature différente de chacun des deux atomes d'hydrogène typique que les acides diatomiques-unibasiques renferment et dont l'un agit à la manière d'un radical alcoolique et l'autre à celle d'un radical acide.

Voici quelques exemples des divers composés amidiques formés par les acides diatomiques ;

$$\begin{array}{c|c} \text{I. Amides proprement dits: types} \overset{H}{H} \bigg\} & \text{N et} \overset{H^2}{H^2} \bigg\} & \text{N}^2 \\ & \overset{\text{(CO)''}}{H} \bigg\} & \overset{\text{(CO)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^4H^4O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{\text{(C^2O^2)''}}{H^2} \bigg\} & \overset{$$

^(*) La glycocolle ou acide glycolamique se trouve dans ce cas.

$$\begin{array}{c|c} C^2O^{2''} \\ H \\ H \\ C^2H^{5'} \\ Ox_{2} \\ \text{methane.} \end{array} \begin{array}{c} C^3H^4O'' \\ H \\ N \\ O \\ H \\ H \\ N \\ O \\ H \\ N \\ O \\ H \\ H \\ N \\ O \\ C^2H^{5''} \\ H \\ N \\ O \\ C^2H^{5''} \\ H \\ N \\ O \\ C^{2}H^{5''} \\ N \\ O \\ C^{2}H^{5''}$$

III. Amides acides ou acides amidés:

$$\begin{array}{c|c} C^2H^2O'' \\ H \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide glycolamique} \\ \text{ou glycucolle.} \end{array} \begin{array}{c} C^2H^2O'' \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide stycolamique} \\ \text{ou glycucolle.} \end{array} \begin{array}{c} C^2H^2O'' \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide hyppurique.} \end{array} \begin{array}{c} C^3H^4O'' \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide tactomique} \\ \text{ou glycucolle.} \end{array} \begin{array}{c} CS'' \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide tactomique.} \end{array} \begin{array}{c} A \text{cide hyppurique.} \\ A \text{cide tactomique} \\ \text{ou glatarine.} \end{array} \begin{array}{c} C^4H^4O^{2''} \\ H \\ H \\ \\ A \text{cide carbamique.} \end{array} \begin{array}{c} C^4H^4O^{2''} \\ H \\ \\ A \text{cide carbamique.} \end{array} \begin{array}{c} C^4H^4O^{2''} \\ H \\ \\ A \text{cide succinamique.} \end{array} \begin{array}{c} C^4H^4O^{2''} \\ \\ C^2H^2O)'' \\ \\ C^2H^2O)'' \end{array} \begin{array}{c} N \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} C^4H^4O^{2''} \\ M \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\ H \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\ H \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\ H \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\ H \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\ M \\ M \\ M \end{array} \begin{array}{c} O \\$$

Parmi ces composés, l'urée forme l'un des plus importants. Elle est remarquable par les nombreuses modifications qu'elle peut éprouver.

C'est ainsi que la chaleur la transforme successivement en biuret

en acide cyanurique

$${Cy^3 \atop H^3}$$
 O 3 ou ${(CO)''H \atop (CO)''H}$ N 3

^(*) Ces formules de deux corps parfaitement isomères peuvent servir à expliquer les réactions différentes que ces composés subissent lorsqu'on les chauffe en présence d'un hydrate a'calin. Dans ces conditions en effet, le premier se transforme en lactate alcalin et en ammoniaque ordinaire, et le second en lactate et en éthylamine.

et en amélide

$$\left. \begin{array}{c} (CQ)''(NH^4)' \\ (CQ)'' \\ C^{1V} \end{array} \right\} \, N^5$$

et qu'elle donne lieu à un grand nombre de produits qui sont connus sous le nom d'urées composées. Dans ces urées l'hydrogène est substitué en totalité ou en partie, soit par des radicaux alcooliques, soit par des radicaux acides.

De ce nombre sont les suivants:

Les acides d'une atomicité supérieure à deux, fournissent des amides analogues à celles que nous venons d'indiquer. Néanmoins, le nombre de ces composés actuellement connus est encore fort restreint.

En voici quelques-uns qui peuvent servir d'exemples :

I. Amides neutres:

$$\begin{array}{c|c} C^4H^3O^{2\prime\prime\prime} \\ H \\ H \\ H \\ H \\ H \\ \end{array} \right\} N \\ O \\ C^4H^2O^{2;v} \left\} N \\ H \\ H \\ H \\ \end{array} \right\} N \\ O^2 \\ \begin{array}{c|c} C^6H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ N \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} H^4O^{3;v} \left\{ N \\ H \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ H \\ C^6H^5 \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ \end{array} \bigg\} O \\ \\ \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ \end{array} \bigg\} O \\ \\ \\ \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ \end{array} \bigg\} O \\ \\ \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ \end{array} \bigg\} O \\ \\ \\ \begin{array}{c|c} G^6H^5 \\ \end{array} \bigg\} O$$

(*) On peut admettre que les amides citées ont pour formule :

en supposant que pendant leur formation leurs radicaux s'adjoignent de

II. Amides acides:

$$\left.\begin{array}{c} H \\ H \\ C^4H^3O^{3'''} \\ H \\ H \\ A \text{cide aspartique ou} \\ \text{Malamique.} \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} (C^4H^4O^3)'' \\ H^2 \\ H \end{array}\right\} O(')$$

$$\left.\begin{array}{c} (C^4H^3O^3)''(NH^4') \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} (C^4H^2O^2)'' \\ H \end{array}\right\} \left.\begin{array}{c} N \\ H^2 \\ H^3 \end{array}\right\} O^5$$
Asparagine ou malamide acide.

TYPES CONJUGUÉS ET MIXTES.

Nous établirons une distinction entre ces deux expressions qui sont souvent confondues et prises pour synonymes.

Nous comprendrons, sous le nom de types conjugués, ceux qui sont formés de la réunion ou de la soudure d'un type à ce même type, soit simple, soit condensé, tandis que par types mixtes nous entendrons les types produits par la combinaison de deux ou de plusieurs types différents, soudés ensemble pour constituer la molécule, alors même que l'un de ces types serait un type dérivé de celui même auquel il serait uni.

Ainsi,

$$\left\{\begin{array}{c} H_5 \\ H_5 \\ H \end{array}\right\} O_5$$

l'oxygène et qu'elles subissent une modification moléculaire analogue à celle qui s'opère dans le cyanate ammonique, lorsqu'il se transforme en urée

$$\left. \begin{smallmatrix} CN' \\ NH^4 \end{smallmatrix} \right\} O \;\; = \left. \begin{smallmatrix} CO'' \\ H^2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} N^2$$

(*) Formule modifiée par l'introduction d'un atome d'hydrogène dans le radical C⁴H²O²". Voir la note précédente. scra pour nous un type conjugué, tandis que

$$\left\{ \begin{array}{ll} H \\ H \\ H \\ O \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} H \\ O \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} H \\ H \\ H \\ O \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} H \\ H \\ O \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} H \\ O \\ H \\ O \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} H \\ O \\ O \end{array}$$

seront des types mixtes.

Néanmoins, la plupart de ces types peuvent être ramenés aux types principaux plus ou moins condensés.

En effet, on remarquera aisément que le type conjugué

$$\left\{ \begin{array}{c} H \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$$

pourra être confondu avec le type eau trois fois condensé, que le type acide sulfurique-eau pourra être dérivé du type eau deux fois condensé, dans lequel un atome d'oxygène sera substitué par un atome de soufre, et que le type ammoniaque-eau pourra être aussi introduit dans le type eau, en admettant qu'un atome d'hydrogène ait fait place au groupe ammonium uniatomique, comme nous l'avons indiqué déjà précédemment.

Quoi qu'il en soit, ces types peuvent être conservés, parce que, par leur admission, on peut mieux se rendre compte de certains phénomènes chimiques et de la constitution de quelques composés.

Il est plus rationnel, par exemple, de faire dériver l'acide lacto-succinique

$$\left. \begin{array}{c} (C^zH^4O)'' \\ (C^4H^4O^2)'' \\ H^2 \end{array} \right\} O^z$$

du type conjugué

$$\begin{array}{c} H^2 \\ H^2 \end{array} \bigg\} O^2 \\ H \\ \bigg\} O$$

que de le faire dériver du type eau trois fois condensé $_{H^{3}}^{H^{3}}$ $\left\{ O^{3},\right\}$ par la raison que les deux acides qui par leur combinaison

lui ont donné naissance, étant formés de radicaux diatomiques, ces radicaux remplacent mutuëllement les deux atomes de l'hydrogène typique de leur molécule, mais ne se maintiennent en combinaison que parce qu'ils sont soudés l'un à l'autre par une molécule d'eau, ou par son équivalent.

La même formule typique est applicable aux composés suivants, obtenus par MM. Friedel et Würtz

$$\begin{array}{c|c} (C^{5}H^{4}O)'' \\ (C^{4}H^{4}O^{2})'' \\ (C^{2}H^{5})' \\ (C^{2}H^{5})' \\ (C^{2}H^{5})' \\ \end{array} \right\} \begin{array}{c|c} O^{2} & \left\{ \begin{pmatrix} C^{2}H^{4})'' \\ (C^{2}H^{4})'' \\ H \\ \end{pmatrix} O & \begin{array}{c} \left\{ \begin{pmatrix} C^{2}H^{2}O)'' \\ (C^{2}H^{2}O)'' \\ H \\ \end{pmatrix} O & \begin{array}{c} \left\{ \begin{pmatrix} C^{3}H^{4}O)'' \\ (C^{3}H^{4}O)'' \\ \end{pmatrix} O^{2} \\ H \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c} H \\ H \\ D \\ H \\ \end{array} \right\} O \\ \begin{array}{c} H \\ H \\ D \\ H \\ \end{array} \right\} O$$

ainsi qu'à l'acide sulfurique de Nordhausen, au bichromate et au bisulfate de potassium.

$$\left\{ \begin{array}{ll} (SO^2)'' \\ \{SO^2\}''' \\ H \\ H \end{array} \right\} O = \left\{ \begin{array}{ll} (SO^2)'' \\ \{SO^2\}'' \\ K \\ \end{array} \right\} O^2 = \left\{ \begin{array}{ll} (CrO^2)'' \\ (CrO^2)'' \\ K \\ \end{array} \right\} O^2$$

Les chlorhydrines découvertes par M. Berthelot fournissent des exemples de composés appartenant à des types mixtes formés de la réunion du type dérivé $\frac{H}{Cl}$ au type principal $\frac{H}{H}$ 0, dans lesquels le radical triatomique glycéryle $C^3H^{S^{\prime\prime\prime}}$ en se substituant à trois atomes d'hydrogène, sert à condenser en une seule molécule les éléments de ces deux types.

L'épichloridrine peut être envisagée comme provenant du type mixte

et représentée par la formule (C³H⁵)''' { 0.

La monochlorhydrine appartient au type mixte

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{2} \\ H \\ \end{array} \right\} O_{3}$$

et a pour formule

$$\left\{ \begin{array}{c} H \\ C_2H_2 \\ H \\ C_1 \end{array} \right\} O_3$$

La dichlorhydrine dérive du type mixte

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H^2 \\ CI^2 \end{matrix}\right\} O$$

et se formule de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{pmatrix} C_2H_2 \end{pmatrix} , ... \right\} O$$

Un certain nombre d'autres composés se rapportent encore à l'un ou à l'autre de ces trois derniers types.

C'est ainsi que la cyanhydrine de l'éthylglycol, l'acide monochlorosulfurique et la plupart des acides produits par l'action de l'anhydride sulfurique sur certains hydrocarbures, appartiennent au premier, et que leurs formules sont représentées par

$$\left. \begin{array}{c} H \\ (C^2H^4)'' \\ Cy \end{array} \right\} \begin{array}{c} O \\ (SO^2)'' \\ Cl \end{array} \right\} \begin{array}{c} H \\ (SO^2)'' \\ H \end{array} \begin{array}{c} O \\ (SO^2)'' \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{c} O \\ (SO^2)'' \\ O \end{array}$$

Il en est de même de l'acide persulfocyanhydrique et du persulfocyanogène, lorsque l'on admet dans leur constitution un radical analogue à celui de l'eau oxygénée.

Dans ce cas on aura:

$$\left\{ \begin{array}{c} H \\ H \\ (CyS)' \\ (CyS)' \end{array} \right\}$$

pour le premier, et

$$\left\{ \begin{array}{c} Cy \\ H \\ (CyS)' \\ (CyS)' \end{array} \right\} S$$

pour le second.

L'acide orthosulfureux peut être dérivé du type mixte

$$\{ _{\mathbf{H}}^{\mathbf{H}} \} o$$

et formulé ainsi :

$$\left\{ \begin{matrix} H \\ SO^{2''} \\ H \end{matrix} \right\}_{0,}$$

tandis que l'acide hyposulfureux sera considéré comme appartenant au type mixte

$${H \atop {H \atop {H} \atop {H} \atop {S}}} o$$

et représenté, selon M. Odling, par

$$\left\{ s_{H}^{O^{2\prime\prime}}\right\} _{S}^{O}$$
.

Nous avons déjà fait observer que la formule typique des amides acides et celle des hydrates d'ammonium peut être rapportée, soit au type eau HOO, en supposant que l'un des atomes d'hydrogène y est remplacé par le radical monatomique ammonium = NH⁴, soit au type mixte

en admettant que les deux molécules soient soudées ensemble par la tendance de l'azote à se saturer complétement.

M. Kekulé donne la préférence à ce dernier type, pour l'expression des formules des amides acides à radical diatomique, et les écrit comme suit :

Ces composés, ainsi que tous ceux que nous avons cités dans le cours de ce travail, témoignent mieux que ne pourraient le faire de longs raisonnements, de l'union intime qui existe entre la chimie organique et la chimie inorganique, et de l'impossibilité dans laquelle on se trouve aujourd'hui d'indiquer une ligne de démarcation bien nette entre ces deux parties d'une même science.

Nous terminerons notre exposé par quelques tableaux, dont les uns comprendront les principales séries de corps admises aujourd'hui, et dont les autres serviront de cadre à la réunion des composés les plus importants ou les plus utiles à connaître parmi ceux qui se rapportent aux divers types que nous avons indiqués.

En examinant ces tableaux avec un peu d'attention, on se familiarisera bientôt avec les symboles des composés qui y figurent et avec les types auxquels ces composés appartiennent; il sera facile alors de les compléter par l'introduction des corps dont l'étude offre le plus d'intérêt au lecteur.

SÉRIES HOMOLOGUES (*).

I. — COMPOSĖS HYDROCARBONĖS.

| ou saturés. =:CaH?n-1-2 | Monatomiques. =CnH²n+t | Diatomiques, =CnH2n | Triatomiques. =CnH ² n-1 | Tetratomiques. ==CnH2n-2 | Tetratomiques. Pentatomiques. = CnH2n-2 = CnH2n-5 | Hexalomiques, =:CnH2n-4 |
|----------------------------|--|-------------------------------|--|-----------------------------|---|----------------------------|
| | CH3 | £H3 | СН | ວ | | |
| | CaH5 | C>H4 | C2H3 | zHz) | СгН | |
| | C3H7 | m C5H6 | Acetylenyle. | Acctylene. | C5H3 | C3H2 |
| | Propyle. C4H9 | Propylenc. (AHS | Glycéryle. C4H7 | Allylene. | C4H5 | C4H4 |
| | Butyle. C5H11 | Butyiène. C5H10 | Сэнэ | Crotonylène. | C5H7 | Csus |
| | Amerle, CeH13 | Amylene. Cell12 | Valerylenyle. | Valerylëne. CsH10 | CeH9 | SHED |
| C7H16 | Caproyle ou hexyle. | Caproylène. C7H14 | C,H13 | 67H19 | C7H11 | Mannityle C7H10 |
| | OEnanthyle ou heptyle. | OEnanthylène. | | | | |
| CsH18 | Carrie Call | CsH16 | CsH45 | CsH14 | C8H15 | CsH12 |
| CoH so | capitate on octyte. | CoH18 | C9H47 | Conviene. | C9H15 | C9H14 |
| C10H2± | | Nonéne. C10H20 | C10H19 | C10H18 | C10H17 | C10H16 |
| Décilène. | C16H53 | Décène. (146H32 | | | | |
| | Cetyle. C27H55 | Cétène. (327 H 34 | | | | |
| | Céryle. C50H61 | CauHeo | | | - | |
| | Myricyle, etc. | Melène, etc. | | - | | |
| (*) Ces séries so |) In Ces séries sont formées de composés dont la formule ne différe, de celle qui la précède, que par CIIP. | , ont la formule ne différ | l e, de celle qui la pricèd | e, que par CIIº. | | |
| | | | | | | |

II. - ALCOOLS.

| | | Å RADIC | M. | | |
|--|--|---|--------------------|--------------------|-------------------|
| MONATOMIQUE, | DIATOMIQUE = Glycols | TRIATOMIQUE =Glycérines. | TÉTRATO- | PENTATO- MIQUE. | HEXATO- |
| CH4O Methylique. C2H6O Ethylique. C2H6O Ethylique. C3H8O Propylique. C4H10O Butylique. C3H12O Amylique. C6H14O Caproylique. C7H16O OEnantylique. C16H34O C4H16O C4H16O C4H16O C4H16O C5H16O C7H16O Phenique ou ethal. C7H8O Benzylique. C3H10O Toluylique ou tofuol. C9H12O Xylylique ou tofuol. C10H14O | C ² H ⁶ O ² Ethytenique. C ⁵ H ⁸ O ² Propylénique. C ⁴ H ¹ O ² Butylénique. C ⁵ H ¹ 2O ² Amylénique. | C2H6O3 Ethyl-glycér. (*) C3H8O3 Propylglycér. | C4H10O4 Erythrite. | MiQUE | C4H14()6 Mannite. |
| Cumylique ou cumol. (*) Connu | e å l'état de tr | iacétine, | | | |

III. - Acides.

| | | A RADICAL. | | |
|--|---|---|--|---|
| UNIATOMIQUE. 4 série. (Ac. gras.) —CuH2nO2 | UNIATOMIQUE. 2 ^{un} série. (Ac. aromatiques.) =CnH2n-8O2 | uniatomique. 3=c série. (Série acrylique.) _CnH2n=2O2 | TIATOMIQUE. | DIATOMIQUE. 2 ^{me} série. —CnHn-2O4 |
| CH2O2 CH4O2 C2H4O2 Acctique. C3H6O2 Formique. C4H8O2 Batyrique. C4H8O2 Batyrique. C6H12O2 Caproïque. C7H14O2 Caproïque. C7H14O2 Caproïque. C7H14O2 Caproïque. C1H2O2 Caproïque. C1H2O2 Caproïque. C1H2O2 Caproïque. C1H2O2 Caproïque. C1H2O2 Caproïque. C1H2O2 Rutique. C1H2O2 Rutique. C1H2O2 Rutique. C1H2AO2 Rutique. C1H2AO2 Palmitique. C1H3O2 Palmitique. C1H3O2 Palmitique. C1H3O2 Palmitique. C1H3O2 C2H4AO2 C2H4AO2 C2H4AO2 C2H4AO2 C2TH3AO2 C2Crotique. C3OH6OO2 Mélissique. | C7H6O2 Benzoïque. C8H8O2 Toluidique. C40H12O2 Cuminique. | C3H4O2 Acrylique. C4H6O2 Crotonique. C3H8O2 Angelicique. C6H1OO2 Pyrotérchique. C4H3OO2 Hypogeique. C18H34O2 Oleique. | C2H4O3 Glycollique. C3H6O3 Lactique. C4H8O3 Butylactique. C5H1OO3 Amylactique. C6H12O3 Leucique. | C2H2O4 Oxalique. C3H4O4 Malonique. C4H4O4 Succinique. C5H8O4 Lipique. C6H10O4 Adipique. C7H12O4 Pimelique. C8H14O4 Subcrique. C10H18O4 C6bacique. C10H18O4 C6bacique. |

SÉRIES HÉTÉROLOGUES (*).

| T. | п | III. | IV. | Α. | VI. | VII. |
|--|--|---|---|---|--|--|
| N ² O Oxyde nitreux. N ² O ² Oxyde nitrique, | H2S Suifide hydrique. H2SO (**) Hydruged thionyle ou | HCl Acide chlorhydrique. HClO Acide hypophloreux. | GH2 Methyline. CH2O Formaldehyde (**). | C2H4 Ethylène. C2H4O Aldéhyde. | C5H8O Ateool propylique. C5H8O Propylglycol. | N3P Phosphamine. H3PO Phosphaichyde (**). |
| N2O3 Anhydride nitreux. N2O4 Anhydride hyponitr. ou oxyde perilitiq. | H2SO (**) Hydrinedesulfurjaen aldehyde sulfurjaee H2SO5 | HCIO ² Acide chloreux. HCiO ² | CH2O2 Acide formique. (AH2O3 Acide carbonique. | C2H4O2 Acide actique. C2H4O3 Acide glycolique. | C3H8O3 | H5PO2 Ac. hypophosephoreux. H5PO5 Acide phosphoreux. |
| N2()3 Anhydride nitrique. | H2SO4 | HC108 Acide perchiarique. | | C2H4O4 Acide glyoxylique? | | H5PO4 Acide phosphorique. |
| (*) Séries forn (**) Ces comp | (*) Séries formées d'une suite de composés dont chaque terme diffère du suivant par un atome d'oxygène. (**) Ces composés ne sont connus qu'à l'état de produits chlores Cl*SO, Cl?SO², CCl?O et Cl5PO. | omposés dont chaqu qu'à l'état de produ | e terme differe du s its chlores Cl2SO, | uivant par un ator | ıе d'oxygène. 5P0, | |

SÉRIES ISOLOGUES (*).

| I | 11. | 111. | IV. | V . | VI. | VII. | VIII. | IX. | X, etc. |
|---------|-------------------|-------------|--|---------------|-------------|----------------|---------------|--------------|---------|
| | | • | | | | | | | |
| C10H2 | | | | | | | | | |
| C10H4 | СэНъ | | | | | | | | |
| 9Нот) | СэНъ | Cells | | | | | | | |
| sHorO | 9Н6Э | CsH4 | €7Hz | | | | | | |
| 01H012 | sH ₆ O | СвНе | %H.√2 | Celle | | | | | |
| C10H12 | . 01 H6 C | CsHs | СтН6 | CeH4 | C5H2 | | | | |
| C10H44 | ыНеЭ | 6sH16 | SH.D | СеНе | C3H4 | C4H3 | | | |
| C10H16 | C9H14 | Csll12 | 01H10 | SH92 | эНяЭ | C4H4 | C3H2 | | |
| CtoHts | 91HeO | CsH14 | C7H12 | CeH 10 | CzHs | C4H6 | СзН4 | C≠H² | |
| 07H01O | 81H6O | 91HsO | C7H14 | C6H12 | CaHto | C4Hs | СэНе | CzHt | cH3 |
| СтоНая | о≂НсЭ | CsH48 | C7H16 | CeH14 | C3H12 | 01 H 4O | сэнз | C×H6 | CH4 |
| | _ | - | - - : | _ &; | - | | - | | ene. |
|) deric | s comprenant | chacune une | () Series comprenant chacune une suite de composes ne differant i un de Lautre que par deux alomes d hydrogene. | poses ne dule | rant run de | i autre que pa | ir deux alome | s d'hydrogen | ·. |
| | | - | | | | | | | |

TYPE $_{\mathbf{H}}^{\mathbf{H}}$ }

| | | RADICAUX. | | |
|---|--|--|---|---|
| MÉTALLIQUES. | Alcooliques. | ACIDES | NITRÉS et PHOSPHORÉS. | HALOGÈNES. |
| K } K } Potassium. | (CH3)' } H } Gaz des marais. | $C^{2}H^{3}O)'$ H A cétaldébyde. | (NO ²)' } H } Acide nitreux, | H } Cl } |
| K) H } Hydrure de po- tassium. | (CH3)') (CH3)' } Méthyle. | $(C^3H^3O)'$ } H ${}_{\bullet}$ Allylaldéhyde. | $\{NO^2\}'\}$ $\{C^2H^5\}'\}$ Ether nitreux. | Ag } Br } Bromure d'argent. |
| K (C ² H ⁵)' } Kaliéthyle. | (C ² H ³)' } H } Hydrure d'éthyle. | $\{ \begin{array}{c} (C^7H^5O)' \\ H \end{array} \}$ Benzaldéhyde. | (NO ²)' } (C ⁶ H ⁵)' } Nitrobenzine. | (C ² H ⁵)' } I } Iolure d'éthyle. |
| K (C ² H ³ O)' Kaliacétyle. | (CH3)' (C2H5)' Méthyl-éthyle. | (C ⁷ H ⁵ O ²)' } H } Salicylaldehyde. | (CN)' } (CN)' } Cyanogène. | [(C2H5)'5Sn]' } fodure de stanno triethyle |
| $ \begin{array}{l} [(C^2H^5)'^5Sn)' \\ [(C^2H^5)'^3Sn)' \\ \\ Stanno-tricthyle. \end{array} $ | (C6H5)' } H } | (C7H5O)' } (C7H5O)' } Benzoyle. | (CN)'} H} Cyanide hydrique. | (C ² H ⁵ O)' } Cl } Chlorured'acétyle |
| (HO)' } (HO)' } Eau oxygénée. | (C ² H ⁴)" } Ethylène. | (C10H11O)' } Cuminyle. | (CN)') Cl) Chlorure de cyano- gène gazeux. | (C7H5O)' } Chlorure de benzoyle. |
| (KO)' } (KO)' } Peroxyde de potassium. | $\left. rac{(\mathrm{C^{3}H^{6}})^{\prime\prime}}{\mathrm{Propylène}} ight.$ | $\frac{(C^2H^5O)'}{(CH^3)'}$ | $\{\begin{array}{c} (CN)' \\ Ag \end{array}\}$ Cyanure argentiq. | Hg' } CI } Chlorure mercu- |
| $(AgO)' \} \{(AgO)' \}$ Peroxyded'argent. | (C ³ H ⁵)' } (C ³ H ⁵)' } | (C ⁵ H ⁹ O)' } (C ⁴ H ⁹)' } Valérone. | (H ² P)' } (H ² P)' } Phosphure bihydrique. | $\{ egin{pmatrix} (C^2H^5)' \ I \ \end{bmatrix}$ |
| (HS)') (HS)' } Persulfure d'hydrogène | | $\{C^2H^3S\}'\}$ H Sulfaldehyde. | [(HP)"P""]' } [(HP)"P""]' } Phosphure mono | |
| Hg' } Hg' } Mercurosum. | | | phoré. | |
| | | | J | |

TYPE $\frac{H^2}{H^2}$

| (_ | BADICAUX. | |
|---|---|--|
| MÉTALLIQUES. | ACIDES. | HALOCENES. |
| (C2H5)2" } (C2H5)2" } Zinc sthyle. (CH5)' (C2H5)' } Mercuri-methyle-ethyle. (CaO2)'' } (CaO2)'' } Peroxyde de calcium (MnO2)'' } (MnO2)'' } Peroxyde de manganèse. (PbO2)'' } (PbO2)'' } Peroxyde de plomb. | (C2O2)" } Oxaldehyde ou glyoxal. (C6H2O2)" H2 } Quinon. (C6H2O2)" } (HO)'H } Hydroquinon. (C5H8O2)" } Acctone accto- propionique. | (CH2)" } lodure de méthylène. (C2H4)" } Cy2 Cy2 Cyaqure d'éthylène. Cl2 } Chlorure de calcium. Pt" } Cl2 } Chlorure platineux. (C4H4O2)" } Chlorure de succhyle. (CO)" } Chlorure de succhyle. (CO)" } Chlorure de suffuryle. (SO3)" { |

TYPE H^3 }

| MÉTAUX et BADICAUX ÉTHÉRÉS. | MÉTALLOÏDES. | COMPOSÉS HALOÏDES. |
|---|--|--|
| Bi''' } Bismuth. Sb''' } Sh''' } Antimoine. PO''' {(2'H'5)3} Oxyde de triethylphosphine ou triethylphosphoryle. PS''' {(2'H'5')3} Triethyl- sulphophosphoryle PCl2''' {(2'H5')3} Triethyl- chlorophosphoryle. | N''' } Azote. P2''' } Phosphore. AS2''' } Arsenic. | Cr'" } Cl3 } Chlorure chromique. Fe''' } Cl3 } Chlorure ferrique. Al''' } Cl3 } Chlorure aluminique. (C3H5)''' } Cl3 Trichlorhydrine. P''' } Iodide phosphorique. (PO)''' } Cl3 } Oxychloride phosphorique. (AsO)''' } Cl3 } Oxychloride arsenique. (ShO)''' } Cl3 } Oxychloride antimonique. |

| ξ | > |
|------|----|
| - | - |
| Ξ | Ξ |
| 3117 | FE |

| H O C O C O C O C O C O C O O | HYDRATES. | OXADES. | ACIDES. | ANHYDRIDES. | SELS. | ALCOOLS. | ÉTHERS. |
|--|----------------------------|---------------------------------------|--|--|---|---|---|
| Na O (NO2) O (NO2) O (NO2) O Na O O Na O O O O O O O O O | H K O K O de potassium. | $\frac{K}{K} \Big\} 0$ Potassique. | Cl } O H } O Hypochloreux. | | $\left. \begin{array}{c} Cl \\ K \end{array} \right\} 0 \\ Hypochlorite de \\ potassium. \end{array}$ | $\frac{(\mathrm{CH}^5)'}{\mathrm{H}}$ 0 | (C2H5') (C2H5)' } Vinique. |
| Ag O C ² H ³ O)' O (C ² H ³ O)' O Ag Actique. Actique d'amnoniaq. Actique el.O' O O O O O O O O O | H Na } O de sodium, | Na } O Na } O Sodique. | $\frac{(N0^2)^2}{H}$ 0 | | $rac{(N0^2)'}{Na} \left. ight. ight. \left. ight. $ Nitrate de sodium. | $rac{(C^2H^5)'}{K} \left. ight. 0$ Alcoulate de potassium. | (C H ³)' } O (C ² H ³)' } O Methyl- vinique. |
| $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | H Li } O de 11thium. | Ag } O Ag } O Argentlque. | C2H5O)' } O H } O Acetique, | $\frac{(C^2H^3O)'}{(G^2H^5O)'}\}0$ Acdtique. | $rac{(G^2 H^5 O)'}{Ag} \Big\} O$ Actinte d'argent, | $\frac{(C^7H^7)'}{H}$ 0 | (C2H5)' { 0 (NO2)' } 0 . Nitrique. |
| Gy O H Cyanique. | (NH4)' O H d'ammonium | Ca" } O | $(6^7 H^5 0)' \atop H \ Benzoique.$ | (C ² H ⁵ O)' } O (C ⁷ H ⁵ O)' } A octobenzoique. | (C7H5O)' } O (NH4)' } O Benzoate d'amnonian. | $\left\{ egin{array}{c} (C^3H^5)' \ H \end{array} ight\} O$ Actyllque. | $\frac{(C^2H^4)'}{(C^2H^5O)'}\}0$ Acetique. |
| | | $\mathrm{Ba''}_{} \} 0$ tiary tique. | $\left. egin{array}{c} Cy \\ H \end{array} \right\} O$ | $rac{(\mathrm{G}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})'}{\mathrm{Cl}}\Big\}$ O Avétique chloruré. | | | |

4.

| | - | | | | (NH4)' S (NH4)' S | |
|---|---|---|------------------------------|---|-----------------------|---------------|
| _ | | | | | Barytique. | |
| | | | | | Ba'' } S | |
| Gy Solifocyanure d'allyle ou essence de montarde. | | , | | | Car' { S | Ammonique. |
| Sulfure d'allyle ou essence d'ail. | Allyl-mercaptan. | | Sulfneyanique | Sulfoeyanique. | Argentique. | Sodique. |
| (C3H5)' } S | (C3H5)' } S | | G_{X}^{A} s | H S | Ag S | H S |
| (C2H5)' } S (C2H5)' } S sulfure d'éthyle. | (C ² H ⁵)'}S H }S | $\frac{(\mathrm{C2H3O})'}{\mathrm{K}}$ $\}$ S | (C2H3O)' } S (C2H3O)' } S | $rac{(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})'}{\mathrm{H}}igg\}\mathrm{S}$ Thiscétique. | K K Potassique. | K S H S |
| | | | | | | |
| ÉTHERS. | ALCOOLS SULEUNÉS ou mercaptans. | SULFORELS. | ANHYDRIDES. | SULFACIDES. | SULFURES. | SULPHYDRATES. |

Type
$$\frac{H^2}{H^2}$$
 $\left\{\begin{array}{c} 0^2 = \left\{\begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{c} 0 \end{array}\right.$

| HYDRATES. | ACIDES, | ANHYDRIDES. | SELS. | ALCOOLS. | ÉTHERS. |
|----------------------|--|---|--|--|---|
| Ba'' \ O2 Barytique. | ${SO^2)''\choose H^2}0^2$ Sulfürique. | (SiO'' O² (SiO)'' O² Silicique. | (SO2)" O2 K2 O2 Sulfate potas- sique. | (C2H4)" } 02 H2 } 02 Ethyl-glycol. | (C ² H ⁴)" } O ² (C ² H ⁴)" } O ² Glycolique. |
| Ca'' } O2 Calcique. | $\left\{ \begin{array}{c} C_{5}O_{5}^{\prime\prime\prime} \\ H_{5} \end{array} \right\} O_{5} = 0$ | $\frac{\langle C^5H^4O\rangle''}{\langle C^5H^4O\rangle''}$ O^2 Lactique. | (SO2)" O2 HK O2 Bi- sulfate potassique. | C ⁵ H ⁶ " } O ² Propyl-glycol. | (CS)" (C2H5')2 } O2 Oxy-sulfocarbo nique. |
| | C ⁴ H ⁴ O ² '' O ² H ² O ² Succinique. | (C4H4O2)'' (C4H4O2)''}O2 Succinique. | $\frac{(CS)''}{(C^2H^5)M'}$ 0 2 Sulfocarbonate ethylopotassiq. | $\left\{ \begin{array}{c} C^{5}H^{10}{}^{\prime\prime} \\ H^{2} \end{array} \right\} O^{2}$ Amyleglycol. | $\left\{ egin{array}{c} CO'' \ (C^2H^{5\prime})^2 \end{array} \right\} O^2 \ Carbonique. \end{array}$ |
| | | | | · | CO" K(C2H5") } O2 Carbovinate- potassique. |

Types $\frac{H^2}{H^2}$ $\left.\right\}$ S^2 et $\frac{H^2}{H^2}$ $\left.\right\}$ SO

| SULFHYDRATES. | ACIDES. | ANHYDRIDES. | SULFOSELS. | É ТН ЕВ В. |
|---|---|--|---|--|
| Ba'' S2 Barytique. Ca'' S2 H2 S2 Calcique. | CS" S ² Sulfocarbonique. CS" (C ² H ³)H ² SO Xanthogénique. | $\left\{ \begin{array}{c} (CS)'' \\ (CS)'' \end{array} \right\} S^2$ Sulfocarbonique. | (CS)" S ² Sulfocarbonate calcique. (CS)" S ² K ² Sulfocarbonate potassique. CS" SO Xanthogenate potassique. | CS" (CH3')2 Sulfocarbonate méthylique. CS" (C2H5')2 Sulfocarbonate éthylique. CS" (C2H5')2 Sulfocarbonate éthylique. CS'' (C3H5')2 SO Xanthogéoste éthylique. |

| o ~~ | 0 | د - م |
|---------|---|----------|
| ĦΞ | == | Ξ |
| 611 | $0^3 = \frac{H^2}{H^2} \begin{cases} 0^5 = 0 \end{cases}$ | Hz) |
| | YPE H3 | 1 |

| OXYDE. ACIDES. AMHYDRIDES. |
|---|
| $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| AS" O5 Sb" O5 Sb" Antimonieux. |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| (C7HO4)" } O5 Meconique. |
| $ \begin{array}{c c} (C^2H^2O'')^2 & 05 \\ H^2 & 05 \\ \end{array} $ Acide digly collique. (arbonite cuivrique $(C_0')^2$ |

TYPE $\frac{H^5}{H^5}$ \$ \$5

| | omme suit: |
|---|---|
| $\begin{array}{l} (CO'') \\ Pb'/2 \\ Pb'/2 \\ Carlonate plominque \\ (C^2H4''0)^2 \\ Ca'' \\ Dilactate calcique. \end{array}$ | Ges carbonates peuvent aussi être dérivés du type \mathbf{H}^4 $\{0^4; \text{dans ce cas, ces formules s'écriront comme suit:} C_{\text{L}''2}\}$ 0^4 et $\mathbf{p}_{\text{L}''2}\}$ 0^4 (voir le tableau suivant). |
| 3 | $\{0^4; \text{dans ce cas, ce uivant}\}.$ |
| | nates peuvent aussi être dérivés du type $\mathbf{H}^4 \left\{ 0^4 ; d \right\}$ $\mathbf{C}^{\text{tr}} \left\{ 0^4 : d \right\}$ $\mathbf{C}^{\text{tr}} \left\{ 0^4 : d \right\}$ $\mathbf{V}^{\text{tr}} \left\{ 0^4 : d \right\}$ (voir le tableau suivant). |
| • | ates peuvent aussi êt. Gr [*] Cu"2 } O ⁴ et Pb"2 } |
| | Ges carbon |

| SULPURES. | ANEVDRIDES. | SULFOSELS. |
|--------------------------|---------------------------------|--|
| Bi''' } S\$ Bi'muthique. | AS''' S3 AS''' Sulfarenieux. | AS" S3 H2K S3 H2K Sulfarstatite mono- potassique. potassique. HK3 S3 Sulfarstatite dipo- lassique. AS" K5 Sulfarstatite. |

TYPE $^{H^4}_{H^4}$ 04

| HYDRATES. | ACIDES. | SKLS. | ALCOOLS. | ŔŦĦ WB S. |
|----------------------------|--|---|--|---|
| Sniv } 04 H4 Stannique. | Ctv H4 04 Orthocarbonique. Silv H4 04 Orthosilicique. | Civ Cu''' \ 04 Orthocarbonate cuivrique. C'v Ph'''2 \ 04 Orthocarbonate plombique. Civ \ 04 Orthocarbonate plombique. (C5H ⁴ O'') ² \ 104 Lactate calcique. (SO ^{2''}) ² \ Al''' \ 04 K | (C ² H ⁴ '') ³ } O ⁴ Glycol tricthyle-nique. | (C3H40") ⁵ O ⁴ Trilactate diéthylique. (C3H40") ² O (C2H3') ² C4H40") ² O (C2H3') ² Lactosuccinate diéthylique. |

Type $^{H_5}_{H_5}$ O5

| ANHYDRIDES. |
|--|
| Pv Pv O5 phosphorique. Nv O5 nitrique. |

Type ammoniaque $H \$ N

I. - Amines.

| PRIMAIRES. | SECONDAINES. | TERTIALRĘS. |
|--|---|---|
| (CH3)' H N H N Methylamine. | $\begin{pmatrix} (CH^3)' \\ (CH^3)' \\ H \end{pmatrix} N$ Dimethylamine. | (CH ³)' (CH ³)' (CH ³)' Triméthylamine. |
| (C ² H ⁵)' { N H H Ethylamine. | $\left(\frac{(CH^3)'}{(C^2H^8)'} \right) N$ M Méthyl-éthylaminc. | $\begin{pmatrix} (C H^3)' \\ (C H^3)' \\ (C^2H^5)' \end{pmatrix} N$ Dimethyl-ethylamine. |
| (C ⁶ H ⁵)' H H Phénylamine ou aniline. | (C ⁶ H ⁸)' (C ² H ⁸)' N H Phényl-éthylamine. | $\begin{pmatrix} (C^6H^5)' \\ (CH^3)' \\ (C^2H^5) \end{pmatrix}$ N $\begin{pmatrix} C^2H^5 \end{pmatrix}$ |
| K H N N Kaliamine. | (C ² H ⁴)" } N H Éthylénamine. | (C2H3,"" N |
| | | (C ⁵ H ⁵)''' } N Pyridine. (C ⁶ H ⁷)''' } N |
| | | Picoline. (C ⁷ H ⁹)''' } N Lutidine. |
| [(C2H4)"(HO)']' H H Oxéthylenamine. | [(C ² H ⁴)''(HO)'] [(C ² H ⁴)''(HO)'] H H Dioxéthylénamine. | |
| $\left[\begin{pmatrix} H_5 \\ H_5 \\ (C_2H_2)_{,,,,} \\ A \\ O_5 \end{bmatrix}, \right\} V$ | (CSH ⁴⁴)" N N Conline. | (CSH43)" N (CH3)" N Methyl-contine. |
| Glyceramine. | | (CSH14)" N (C2H5)' N Éthyl-conline. |

II. - AMIDES.

| PHIMAIRES. | SECONDAIRES. | TEHTIAIRES. |
|--|--|---|
| (C ² H ⁵ O)' N H N H N H N N N N | $ \begin{array}{c} \langle C^2H^3O\rangle' \\ \langle C^2H^3O\rangle' \\ \rangle \\$ | $ \begin{cases} \left(C^2H^3O\right)'\\ \left(C^2H^3O\right)'\\ \left(C^2H^3\right)' \right\} & N\\ \left(C^2H^3\right)' \right\} \\ & \text{Ethyldiacetamide.} \end{cases} $ $ \begin{cases} C\gamma'\\ C^2H^3)' \left\{ & N\\ & C^2H^5\right\}' \right\} \\ & \text{Dicthyleyanamide.} \end{cases} $ $ \begin{cases} C1\\ C1\\ C1\\ C. \right\} \\ & C. \right\} \\ & \text{Trichioramide.} \end{cases} $ |
| (C ⁷ H ⁵ O)' H | I I H H Diniodamide. | (PCl ²)''' N Dichloro- phaspno-monamide. |

$$\begin{array}{l} \text{TYPE} \begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right\} \, N^2 \end{array}$$

I. — DIAMINES.

| PRIMAIRES. | - SECONDAIRES. | TERTIAIRES. |
|--|--|--|
| $\left\{ \begin{array}{c} (C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right\} N^2$ Ethylene-diamine. | ${C^2H^4)'' \choose C^2H^4)'' \choose H^2} N^2$ Diethylène-diamine. | $C^{2}H^{4})''$ $C^{2}H^{4})''$ $C^{2}H^{4})''$ $C^{2}H^{4})''$ Triethylène-diamine. |
| (C ⁶ H ² N)'(C ⁶ H ⁵)' H ² H ² N ² | | ${C^2H^4} \choose {C^2H^4} \choose {C^2H^5} \choose {2}$ N2 $C^2H^5 \choose {2}$ Dicthylche-dicthyl-diamine. |
| $\begin{pmatrix} (C^6H^2N)'^2\\ H^2\\ H^2 \end{pmatrix}N^2\\ \text{Diszophényl-diamine}.$ | | Hg" N2 Hg" N2 Hg" |
| Pt" H ² H ² Platino-dismine. | $\left. \begin{array}{c} (C^2H^{5\prime\prime\prime}) \\ H \\ H^2 \\ \end{array} \right\} N^2$ Acédismine. | $\left. egin{array}{c} Zn'' \ Zn'' \ Zn'' \ \end{array} ight. ight. N^2 \ Trizinco-diamine.$ |

II. — DIAMIDES.

| PRIMAIRES. | . SECONDAIRES. | TERTIAIRES. |
|---|---|-------------|
| (C ³ H ⁴ O)" H ² H ² H ² Lactamide. (C ⁴ H ⁴ O ²)" H ² M ² Succinamide. (C ² O ²)" H ² M ² Oxamide. (SO ²)" H ² M ² Sulfamide. (CO" H ² M ² M ² Sulfamide. | $ \frac{(C^{2}O^{2})''}{(C^{2}H^{3})^{2}} \begin{cases} N^{2} \\ H^{2} \end{cases} $ Dictibyloxamide. $ \frac{(CO'')}{(C^{2}H^{3})'H} \begin{cases} N^{2} \\ H^{2} \end{cases} $ Ethyl-arce. $ \frac{(CO'')}{(C^{2}H^{5})^{2}} \begin{cases} N^{2} \\ H^{2} \end{cases} $ Dictibyl-arce. $ \frac{(CO'')}{(C^{2}H^{3}O')'H} \begin{cases} N^{2} \\ N^{2} \end{cases} $ Accibyl-arce. | Inconnues. |

I. — TRIAMINES.

| PRIMAIRES. | SECONDAIRES. | TERTIAIRES. | | | |
|------------|---------------------------|-------------|--|--|--|
| | Inconnues à l'état isolé. | | | | |

II. — TRIAMIDES.

| PRIMAIRES. | SECONDAIRES. | TERTIAIRES. | | | | | | | | | |
|--|---|-------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| (PO)''' H3 H3 N5 H45 Phosphamide. P''' H5 H5 N3 Phosphorosamide. Cy3 H5 H3 Cyanuramide (Melamine). | (CO")H (CO")H (H3) Dicarha-triamide (Biuret). (CO")H (CO")H N3 (C2H"4)H) Dicarha-ethylena-triamide (acide trigenique). | • | | | | | | | | | |
| TYPE H4 / N4 / H4 / N4 / N4 / H4 / N4 / H4 / N4 / H4 / N4 / H4 / N4 / N | | | | | | | | | | | |

| TYPE NH4 } | TYPE (NH4')2 } C12 } | TYPE (NH4/)3 } |
|--|--|--|
| $ \begin{array}{c} N(C^2H^{5\prime})^4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ $ | P2[(C2H4") (C2H5")6] Br2 Dibromure d'éthyléne- hezéthyl diphosphonium. N2[(C2H4")H6] [2] Diodure d'éthyléne- disamonium. | $\frac{N^{5}((C^{6}H^{5}'')H^{9})}{J^{5}} \}$ Indure de picrammonium. $\frac{N^{5}((C^{2}H^{4}'')^{2}H^{8})}{B_{1}^{3}} \}$ Tribromure de diéthylénetriammonium. |
| P(C2H5'/4) lodure de têtrêthyl-phosphonium. P(C2H5'/5'SH) C1 Chlorure de triethyl-phosphonium. P[(C2H5'/5 (C2H4Br'))] Br Bromure de triethyl-hrométhyl-phosphonium. AS(CH5'/4) lodure de têtraméthyl-arsonium. AS(CH5'/4) (CH3') Méthyl arsonium. | N ² [(C ² H ⁴ ') ² H ⁴) Dilodure de diethylène- diammonium. N ² [(C ² H ⁴ ') (C ² H ³ ') ² H ⁴) Br ² Dibromure d'éthylène-diéthyl- diammonium. N ² [(C ² H ⁴ ') H ⁶] Cl ² Dichlorure d'éthylène- diammonium. N ² [Pt''H ⁶] Cl ² Dichlorure de platosonium. N ² (Hg'' ² H ⁴) Dichlorure de dimercuram- monium. N ² [(Pt''Cl ²)''H ⁶] Cl ² Dichlorure de chloropla- tammonium. | N5[(C2H4″)5H6] } Br5 } Tribromure de triéthylène- triammonium. |
| | N ² [(Pt"Cl ²)"(NH'4) ² H ⁴] } Cl ² } Dichlorure de diamichloroplatammonium. | |

| TYPE NH4 O (U3 drate d'ammonium). | TYPE $rac{(ext{NH4})^2}{	ext{H}^2} brace 0^2$ (Hydrate de diammonium.) | TYPE $\frac{(NH^{4'})^5}{H^5}$ O 3 (Hydrate de triammonium). |
|---|--|---|
| $rac{N[(C^2H^5')H^3]}{H} \left. ight\} O$ By drate d'éthylammonium. | N ² [(C ² H ⁴ ")(C ² H ⁵ ")] } O ² Hydrate d'éthylène hexéthyl- diammonium. | $N(C^2H^2O^{\prime\prime})^2(C^2H^2O^{\prime\prime})$ H^2 Acide triglycollamidique. |
| $N[(C^2H^{5'})^2H^2] iggr\} O \ Hydrate de diéthylammonium.$ | $rac{N^2[(C^4H^2O^2w)H^4]}{H^2}$ $\left\{O^2 ight.$ Hydrate de tartryl-diammonium. (Tartramide.) | |
| N[(C ² H ^{5'}) ⁵ H] } O Hydrate de trichtyr-ammonium. N C ² H ^{5'}) ⁴ } O | $ \left. \begin{array}{l} \left[\left[\left(C^{0}H^{4}O^{5}tv\right) \right] \\ N^{2}\left(C^{0}H^{5}\right) ^{2}H^{2} \right] \\ Hydrate de citryl diphényl-diammonium (acide diphényl-citro-biamique). \end{array} \right. $ | |
| N[(C ² H ⁵ ') (C ³ H ⁷ ')] (C ⁴ H ⁹ ') (C ³ H ¹ ')] H | | |
| N[(CO")H ²] O Acide carbanique. | · | |
| $N[(C^2O^{2''})_H^{4''}] = 0$ Acide oxamique. $N[(C^2O^{2''})_H^{4''}] = 0$ C^2H^3 | | |
| Oxamate d'éthyle, $N[(C^4H^4O^{2''})H^2] \} O$ Succinamate de putassium. | | |
| $ \begin{array}{c} N[(C^2H^2O'')_H^{2}] \\ O \\ \text{Glycocolle on seide glycollamique.} \\ N[(C^2H^2O'')(C^7H^5O')_H] \\ O \\ \end{array} $ | | |
| H }0 | | |

| TYPE NH4 O (Hydrate d'ammonium). | TYPE (NH4)H H2 } O2 | TYPE (NH4)H2 \ 03 |
|---|---|-------------------|
| $N\{(C^3H^4O^{\prime\prime})H^2\}$ O Alanine. | $N(C^2H^2O'')^2H \atop H^2 \ O^2$ Acide diglycolamidique. | |
| $N[(C^4H^6O''_)H^2 \atop H \} O$ | N(C2H4")2H (C2H4") 1 (C2H4") 1 (O2 | |
| $N(C^5H^8O'')^{H^2}_H\}$ O | | |
| . N[(C ³ H ⁴ O'') ^{H2}] { 0 | | |
| $N[(G^5H^4O^{\prime\prime})(G^2H^5^\prime)_{ m H}^{ m H}] \left. ight\} O$. Lactaméthane. | | |
| $N[(C^5H^4O^{\prime\prime})H^2] \over (C^2H^5)$ O | | |
| N[(C2O2") C2H5")H)] { Oxamethane. | | |
| $N[(C^2H^2O^{\prime\prime})(CH^3^\prime)H] \atop H \ O$ | | |

TYPES COMPOSÉS.

CHLORHYDRINES.

| MONOCHLOBHYDBINES. | DICHLORHYDRINES. | POLYCHLORHYDRINES. |
|--|--|--|
| (SO2)" } O H } O Cl Sulfursque. (C2H2O)" } O Cl Glycollique. (C5H4O)" } O Cl Lactique. (C4H4O2)" } O Cl Succinique. (C3H5)" } O Cl Glycérylique. (C2H4)" } O Cl De l'alcool diéthylenique. (C5H5)" } O Cl Benzochlorhydrine. (C2H3O)' } O Cl Acétochlorhydrine plombique. | (C3H5)''' } 0 H C12 Clyecrylique. (C2H4)'' C3 (C2H4)'' C12 De l'alcool tétrétbylénique. M0 ^{VI} } 05 Cl2 Molybdique. Cr'''2 Cl2 Chromique. | Cr'''2 \ O2 \ C14 Tétrachiorhydrine chromique. Cr'''2 \ O+4 aq \ C15 Pentachtorhydrine chromique. |

TABLE DES MATIÈRES.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ρ. | uges. |
|--------|------------------|------|------|------|------|-----|-----|------------|-----|-----|-----|------|----|-----|-----|----|---|--|--|--|----|-------|
| Préf | ACE . | | | | | | | | | | | | | | - | | | | | | | 1 |
| Intro | DUCT | NO. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 |
| Atom | e, mo | léci | ıle, | éq | uiv | ale | nt | | | | | | | | | | | | | | | 9 |
| Radio | eal . | | | | | | | | | | | | | | | ٠. | | | | | | 22 |
| Théo | rie des | ty | pes | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 30 |
| Déve | loppen | nen | t et | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 37 |
| | s appa | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 11 |
| Comp | osés : | app | arte | na | nt : | au | typ | е <i>е</i> | au | ou | à | ses | de | riv | és | | | | | | | 46 |
| Corp | s appa | rte | nan | t ar | ı ty | pe | ar | nm | oni | iaq | ue | | | | | | | | | | | 53 |
| Nitril | | | | | , | | | | | | | | | | | | | | | | | 54 |
| Amin | es | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 55 |
| Amid | es | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 63 |
| Type | s c onji | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 68 |
| SÉRIE | es hom | OL | ogu | ES. | _ | I. | Co | mp | osé | s l | ıyd | lroc | ar | bor | iés | | | | | | | 75 |
| II. A | lcools | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 76 |
| | cides | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 77 |
| Sérii | ES HÉT | ÉR | 0L0 | GUE | ES | | | | | | | | | | | | | | | | | 78 |
| SERII | es isoi | LOG | UES | | | | | | | | | | | | | | _ | | | | | 79 |
| Туре | H } | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 80 |
| Туре | H ² } | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 81 |
| Туре | ** / | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 82 |
| | H } | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 83 |
| | H } 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 84 |

- 100 ~

| Types | H_3 0 | 2, | H: | } S: | et | H2 | } 8 | 80 | | | | | | | | 85 |
|---------|--------------------|------|----|--------------|----|----|-----|----|---|--|--|--|--|---|--|----|
| Types | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Types | ${}_{H^4}^{H^4}$ 0 | 4 6 | et | H5 } H5 } | 05 | | | | | | | | | | | 88 |
| Туре | | | | | | | | | | | | | | | | |
| II. An | nides | | | | | | | | | | | | | | | 90 |
| Туре | | | | | | | | | | | | | | | | |
| II. Dia | amides | · . | | | | | | | - | | | | | | | 92 |
| Types | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Types | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Types | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Types | comp | osés | | | | | | | | | | | | , | | 97 |