

LA CHIMIE CONTEMPORAINE

---

**SYSTÈME ATOMIQUE**



LA CHIMIE CONTEMPORAINE

---

# SYSTÈME ATOMIQUE

---

THÉORIE ET NOTATION

---

COMPARAISON AVEC LES ÉQUIVALENTS

---

PAR

LE DOCTEUR A. FREBAULT

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe,

Professeur de Chimie à l'École de plein exercice de Médecine et de Pharmacie  
de Toulouse,

Professeur de Sciences physiques à l'École des Beaux-Arts et des Sciences industrielles,  
Officier d'Académie,

Membre de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse,  
de la Société de Médecine, Chirurgie et Pharmacie,

du Conseil central d'Hygiène et de Salubrité de la Haute-Garonne,

Président de la Société des Sciences physiques et naturelles de Toulouse,  
Inspecteur des Pharmacies du département de la Haute-Garonne, etc.

Toute théorie n'est qu'une manière  
de se représenter l'intérieur des phé-  
nomènes. Elle est admissible et suffi-  
sante tant qu'elle peut expliquer les  
faits connus.

(BERZÉLIUS, 1819.)

---

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

---

1889

TOUS DROITS RÉSERVÉS

---

TOULOUSE, IMP YIALELLÉ ET C<sup>IE</sup>, RUB. TRIPIÈRE, 9

---

## P R É F A C E

---

Faire connaître l'origine du système atomique actuel ; exposer les lois sur lesquelles il repose ; le comparer aux équivalents et discuter la valeur respective des deux systèmes en présence ; en un mot, initier le lecteur aux théories chimiques modernes : tel est le but que nous nous sommes proposé en écrivant cet ouvrage.

La connaissance de la théorie atomique s'impose désormais à quiconque veut se tenir au courant de la science, la grande généralité des chimistes employant aujourd'hui le langage et la notation de la nouvelle doctrine. C'est en France qu'ont été jetés les premiers fondements de cette doctrine, et pourtant, chose singulière, c'est seulement chez nous qu'elle éprouve des difficultés à s'implanter. Jusqu'ici, le système des équivalents a conservé le privilège de figurer seul aux programmes de l'enseignement classique. On s'expliquait aisément cette réserve, cette prudence scientifique, au début, c'est-à-dire tant que le nouveau système ne s'était point affirmé par sa supériorité ; mais aujourd'hui, nous n'en sommes plus à attendre des preuves : cette supériorité est presque universellement reconnue. Il est incontestable que, même en France, il s'est produit, depuis quelques années, un courant qui entraîne irrésistiblement l'esprit des chimistes vers les idées nouvelles, parce qu'elles mar-

quent une étape de plus dans le progrès et que l'on sent la nécessité d'adopter la langue et l'écriture de la grande majorité des savants.

Il y a déjà longtemps que, dans l'enseignement supérieur, bon nombre de professeurs, rompant avec l'habitude, sont entrés dans cette voie, et il est à souhaiter que l'enseignement secondaire y entre bientôt à son tour.

Comme on l'a déjà dit, le présent livre est une œuvre d'initiation au système atomique. Il s'adresse au public instruit, qui désire prendre part au mouvement scientifique de notre époque; à toutes les personnes qui s'occupent de chimie, soit par goût, soit par situation ou profession. Les étudiants, nous l'espérons, en apprécieront particulièrement l'utilité; car c'est surtout pour eux qu'il a été écrit. Nous savons combien ils éprouvent de difficultés pour passer des équivalents aux atomes; aussi avons-nous cherché à leur rendre ce travail moins pénible et plus fructueux. Nous avons mis tous nos soins à leur présenter la nouvelle doctrine sous une forme claire et précise, en insistant tout spécialement sur les points qui embarrassent ordinairement les débutants.

Pour ne pas grossir inutilement ce volume, nous avons supposé au lecteur des notions générales déjà acquises en chimie: c'est ainsi que nous avons jugé inutile d'exposer certaines lois que l'on trouve dans tous les traités élémentaires (loi des poids ou loi de Lavoisier, loi des proportions définies ou loi de Proust, loi des proportions multiples ou loi de Dalton, loi de proportionnalité ou loi de Richter).

Par sa nature même, ce livre ne pouvait être

absolument élémentaire, à moins d'être incomplet. Le désir d'être compris facilement de nos lecteurs ne nous a donc pas fait négliger certaines questions élevées de la chimie; nous avons dû seulement choisir la forme d'exposition la plus simple et la plus intelligible : c'est du moins ce que nous avons tenté de faire. Nous croyons avoir donné à notre travail des développements suffisants pour permettre aux élèves d'être en état de lire et de comprendre la chimie dans les livres modernes, et même d'étendre leurs connaissances au-delà du cadre ordinaire de leurs études.

L'ordre, que nous avons suivi, ne nous paraît nécessiter aucune explication. Quant aux sources où nous avons puisé, elles sont nécessairement très nombreuses. Toutes les fois que nous l'avons pu, nous avons eu recours aux publications originales, qui permettent bien mieux de se pénétrer de la pensée de l'auteur. Parmi les ouvrages modernes que nous avons consultés, citons particulièrement ceux de Wurtz, de MM. Berthelot, Schützenberger, E. Grimaux, A. Gautier, A. Naquet, Willm et Hanriot, A. de Saporta, etc.

Nous avons la conviction que ce livre rendra des services, et c'est avec confiance que nous le livrons à la publicité. L'accueil bienveillant, qui a été fait à notre ouvrage « Manipulations de chimie », nous autorise à penser que la même faveur ne fera point défaut à celui que nous publions aujourd'hui.

Toulouse, le 25 août 1889.

D<sup>r</sup> A. FREBAULT

## A V I S

Le lecteur est instamment prié de faire les corrections indiquées ci-après :

### ERRATA

Page 6, 23<sup>e</sup> ligne, au lieu de : s'il n'avait commis, *lisez* : si ce chimiste (Higgins) n'avait commis.

Page 64, dans la formule de la méthyléthylpropylamine, *remplacez* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Page 82, 21<sup>e</sup> ligne, au lieu de : reste, *lisez* : demeure.

Page 86, 24<sup>e</sup> ligne, au lieu de : 4,5, *lisez* : 4,05.

Page 90, note, au lieu de :  $T = \frac{\frac{C'}{P'} - \frac{C''}{P''}}{C' - C''} \times M$ , *lisez* :  $T = \frac{C \frac{C'}{P'} - \frac{C''}{P''}}{C' - C''}$ .

Page 96, 19<sup>e</sup> ligne, au lieu de : (5), *lisez* : (7).

Page 96, 27<sup>e</sup> ligne, au lieu de : (7), *lisez* : (5).

Page 133, 10<sup>e</sup> ligne, au lieu de : Abdéhyde, *lisez* : Aldéhyde.

Page 144, 30<sup>e</sup> ligne, au lieu de : 27,50, *lisez* : 13,75.

Page 145, 16<sup>e</sup> et 17<sup>e</sup> ligne, au lieu de : conformément à la convention, *lisez* : conformément à la 2<sup>e</sup> convention.

Page 172, 28<sup>e</sup> ligne, au lieu de : quant à la molécule de l'eau, *lisez* : quant à la molécule d'eau.

Page 193, note, 3<sup>e</sup> ligne, au lieu de : du chloral, *lisez* : de chloral.

Page 272, 10<sup>e</sup> ligne, au lieu de : dyssimétrie, *lisez* : dissymétrie.

Page 286, 26<sup>e</sup> ligne, au lieu de : CHCH, *lisez* : CHCl.

Page 304, 24<sup>e</sup> ligne, au lieu de : éther acétique, *lisez* : éther méthylacétique.

Page 306, 3<sup>e</sup> ligne, au lieu de : simples ou composés, *lisez* : simples et composés.

Page 337, note, 1<sup>re</sup> ligne, au lieu de : 1847, *lisez* : 1830.

Page 365, 8<sup>e</sup> ligne, au lieu de : feuille, *lisez* : famille.

Page 404, 7<sup>e</sup> ligne, au lieu de :  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{H} \end{matrix}$  pour la formule de l'acide amylnsulfurique, *lisez* :  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{O} \cdot \text{H} \end{matrix}$ .



## DES THÉORIES CHIMIQUES

L'étude de la chimie présente deux parties bien distinctes : l'une, *positive*, qui est fondée sur l'expérimentation et l'observation des faits ; l'autre, *spéculative*, dans laquelle le génie de l'homme cherche à pénétrer au-delà de ce qui est accessible à son investigation directe. Son imagination, toujours féconde, crée des hypothèses qui, si elles concordent avec la majorité des faits connus, peuvent bien conduire à des probabilités, mais non à des certitudes.

Les théories *expérimentales*, celles qui relient les faits entre eux en les expliquant les uns par les autres, sont, en général, solidement assises, puisqu'elles peuvent être démontrées. Cependant il peut arriver qu'elles soient erronées, malgré toutes les apparences de la vérité, soit qu'elles reposent sur un trop petit nombre de faits, soit que ces faits n'aient pas été observés avec toute la rigueur nécessaire.

Les théories *spéculatives* ou *rationnelles* appartiennent au domaine de la métaphysique. Elles attendent encore et elles attendront probablement toujours la sanction de l'expérience ; car elles ont pour objet la notion de ce qui échappe à nos sens actuellement et que nous n'avons d'ailleurs nul espoir de saisir jamais. Leur seule valeur réside dans la puissance, nous devrions dire l'habileté, de l'argumentation et la justesse des déductions tirées des faits observés.

Les conceptions de cet ordre, quelle que soit l'autorité de leur auteur, ne sauraient inspirer la même confiance que les théories *positives*, et c'est le cas de rappeler ce qu'a

écrit Berzélius sur ce sujet : « *Il en est des hypothèses dans l'empire des sciences comme des bruits en politique, ils ont presque toujours quelque fondement qui les rend probables; mais on aurait grand tort d'y ajouter foi avant qu'ils se soient pleinement confirmés.* »

Est-ce à dire pour cela qu'on doive rejeter impitoyablement les spéculations théoriques, les écarter systématiquement et s'en tenir uniquement aux théories réputées positives? — Nous ne le pensons pas; nous croyons, au contraire, qu'il y a tout intérêt à les accueillir, sinon avec la même faveur que les précédentes, du moins sans parti pris, sauf à les discuter et à les commenter, puis à s'en servir même, quand elles permettent d'interpréter convenablement les faits et de les exposer d'une manière plus intelligible. Ce que nous voulons seulement établir ici, c'est qu'il faut bien se garder de considérer les théories, en général, comme immuables et de les ériger en *dogmes*.

La théorie du *phlogistique*, de Stahl, avait émerveillé les chimistes contemporains de ce savant. Après lui, Berthollet, Cavendish, Priestley, le grand Schéele lui-même la croyaient tellement inébranlable, que l'immortel Lavoisier eut à soutenir une lutte de quinze ans pour faire triompher la vérité; minée par la base, la théorie ingénieuse de Stahl tomba néanmoins pour ne plus se relever.

Quand jadis le grand Newton fit connaître, en optique, le système de l'*émission*, qui eût cru que la conception de l'illustre savant serait sitôt remplacée par le système des *ondulations*?

Grâce à la bonne méthode, celle de l'expérience, qui est d'invention presque toute moderne, le cercle de nos connaissances s'élargit chaque jour davantage et avec une rapidité toujours grandissante, si bien que le mot de Sénèque est encore vrai aujourd'hui : « *La postérité sera étonnée des choses que nous avons ignorées.* » Si les théories, ayant cours actuellement dans la science, sont impuissantes à donner l'explication des faits nouveaux, il faut nécessairement les transformer ou en créer de nouvelles, et il est possible que nous soyons éternellement condamnés

à modifier nos vues sur la manière de représenter et d'interpréter les phénomènes.

Pour asseoir définitivement les grandes théories chimiques, celles qui remontent jusqu'à la cause des phénomènes et à leur loi générale, il faudrait évidemment connaître avec certitude l'origine des corps, leur structure intime, ce qu'on a appelé, en un mot, l'essence même de la matière. Or, en admettant que ce problème ne soit pas absolument insondable, on peut affirmer, sans crainte d'être taxé de pessimisme, que de nombreuses générations y useront leurs efforts, et il nous est bien permis de répéter avec de Humboldt que « *le regret d'Alexandre ne saurait s'adresser aux conquérants des phénomènes de la nature.* » Cependant, malgré cette perspective, il est consolant de penser que si la vérité *absolue* est insaisissable pour le moment, une vérité *relative* ne nous est pas refusée; nous voulons dire que, dans l'état actuel de la chimie, nous sommes en possession d'une théorie moderne qui sans doute est loin d'atteindre la perfection — chose tout idéale — mais qui paraît néanmoins être l'expression assez naturelle des faits. Bonne aujourd'hui, peut-être sera-t-elle à réformer demain; mais à défaut d'un instrument excellent, on doit se servir du meilleur que l'on ait à sa disposition, et nous pensons qu'en matière de sciences il faut savoir être de son époque.

---



# SYSTÈME ATOMIQUE

---

## CHAPITRE PREMIER

### HYPOTHÈSES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

---

#### I

Les premières idées sur la nature intime de la matière remontent aux anciens Grecs. Il y a environ vingt-trois siècles (1), en effet, que le philosophe Leucippe envisagea les corps comme formés de particules imperceptibles et indivisibles. Cette conception lui servit de base à l'édification d'un système de la nature, système qui a été suivi par Démocrite, son disciple, par Epicure, Anaxarque, et d'autres philosophes grecs. Les dernières particules matérielles de Leucippe reçurent le nom d'*atomes* (de  $\alpha$  *privatif* et  $\tau\omicron\mu\acute{\alpha}$ , *section*; *insécable, indivisible*); c'est Epicure qui le leur donna. Les atomes sont donc les parties les plus ténues qu'on puisse supposer dans les corps et qui, en raison de leur petitesse, échappent à nos sens et à tous les moyens de division connus. Il va sans dire que ce sont des êtres purement rationnels, mais auxquels les anciens philosophes attachaient une importance capitale; car ils avaient posé ce principe que « *la réalité de la matière réside dans les atomes* ». Le célèbre poème latin *De rerum natura*, dans lequel Lucrèce chanta le système atomistique, témoigne de toute la valeur qu'on y attachait à cette époque.

(1) Vers 500 av. J.-C.

Cette vue philosophique est restée pendant longtemps une simple curiosité marquant une époque dans l'histoire de l'intelligence humaine, et, sans le développement des sciences expérimentales, elle n'aurait pas été tirée de l'oubli.

En 1789, un savant Irlandais, Higgins, exhuma cette antique hypothèse et tenta d'en faire l'application à la chimie. Dans un ouvrage intitulé : *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic Theories*, il considéra les corps comme composés de *particules* ou d'*atomes*. Selon lui, la combinaison des corps s'effectue entre les atomes, et un atome d'une nature déterminée peut s'unir à un, deux, trois atomes d'une autre nature. Ainsi, un atome d'oxygène ajouté à un oxyde, c'est-à-dire à un corps composé d'un atome de radical et d'un atome d'oxygène, produit un nouveau degré d'oxydation. N'est-il pas vrai qu'il y a dans ces simples idées le germe de la Loi des proportions multiples, et si Higgins ne pressentit pas cette grande vérité, on ne peut s'empêcher de reconnaître qu'elle était implicitement énoncée dans son hypothèse. Aussi, trente ans plus tard, revendiqua-t-il la priorité de la découverte de cette loi ; mais l'honneur en revient au chimiste et physicien anglais John Dalton.

Le nom d'Higgins serait peut-être resté dans la science à côté de celui du savant que nous venons de citer, s'il n'avait commis une grosse erreur, en supposant les atomes qui se combinent, tous également pesants, quelle que soit leur nature. Présentée de cette manière, sa conception, qui avait du bon, ne pouvait être étayée de recherches expérimentales ; car celles-ci n'eussent point été d'accord avec elle.

Ainsi par exemple : l'eau était considérée par Higgins comme formée de 1 atome d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Or, on admettait à cette époque, d'après les expériences de Lavoisier et de Meusnier (synthèse et analyse (1784), que les poids des gaz oxygène et hydrogène qui s'unissent pour former de l'eau étaient entre eux :: 6 : 1 (au lieu de 8 : 1). Les atomes de ces deux éléments n'avaient donc pas le même poids, et Higgins aurait dû être frappé de la contradiction de son hypothèse avec ce fait.

John Dalton, professeur à Manchester, reprit l'idée de Higgins

et la développa d'une manière extrêmement remarquable. L'hypothèse des atomes revêtit entre ses mains une forme plus nette et un sens plus précis, comme nous le verrons plus loin. Disons seulement ici que, contrairement à ce qu'avait fait Higgins, il attribua aux atomes des divers corps une forme invariable et un poids particulier suivant leur nature. Il eut, en outre, le rare bonheur de confirmer par des résultats analytiques la loi fondamentale des proportions multiples, que sa profonde sagacité lui avait permis de déduire, à priori, de la conception de Higgins, et que ce dernier n'avait pas même entrevue.

Mais revenons plus spécialement à l'objet de ce chapitre. Théoriquement, l'existence des atomes paraît peu en harmonie avec cette propriété générale de la matière, connue sous le nom de *divisibilité*. Notre intelligence a peine à se représenter des particules absolument indivisibles ; car, si petites, si ténues qu'on les suppose, elles ont cependant un certain poids et, par suite, une certaine étendue, ce qui fait que nous pouvons toujours, par la pensée, concevoir leur division en 2, en 3, en 100, en 1000 parties. Au point de vue mathématique, la matière est indéfiniment divisible, et les dernières particules des corps ne peuvent donc être infiniment petites, puisqu'elles sont pesantes. Il faut admettre alors que les dimensions des atomes sont finies, mais que leur petitesse est telle, que les instruments de grossissement les plus puissants ne nous permettent pas de les apercevoir, et que leur insécabilité, leur indivisibilité n'est pas absolue, mais qu'elle n'existe que relativement aux moyens de division que nous possédons. Envisagé de cette façon, l'atome n'est pas une *impossibilité* ; c'est la réunion, le groupement, l'agglomération de particules plus petites et qui sont réunies en un tout par des forces si puissantes que nous n'en avons aucune à notre disposition capable d'opérer leur séparation.

Il convient de placer ici la notion de la *molécule*. Il est très important de savoir ce qu'on doit entendre par ce mot qui, à une certaine époque, a souvent été employé, mais à tort, comme synonyme d'atome. Cette confusion avait amené dans la théorie atomique des difficultés et des contradictions qui furent en partie cause de l'abandon de cette théorie, il y a près de cinquante ans.

Ni les philosophes grecs, ni Van-Helmont, Lémery, Boerhaave, Robert Boyle, ne parlent d'autres dernières particules que des atomes. Higgins et Dalton, en faisant revivre cette hypothèse, n'allèrent pas non plus au-delà. Mais, depuis les travaux spéculatifs d'Avogadro (1811) et d'Ampère (1813), on suppose aujourd'hui qu'il y a deux sortes de corpuscules ultimes : les *molécules* et les *atomes*. Précisons davantage le sens qu'on attache actuellement à ces deux mots. Considérons, par exemple, le cinabre ou sulfure de mercure : la plus petite quantité de ce corps que nous puissions concevoir, quantité indivisible par les agents physiques, sera la *molécule*. Or, nous savons de la manière la plus positive que dans la plus petite partie de cinabre imaginable, autrement dit, dans la molécule de ce corps, il existe cependant d'autres particules encore plus petites : une de *soufre* et une de *mercure*, que nous pouvons séparer ; à ces deux petites masses ultimes on a donné le nom d'*atomes*, parce qu'elles sont absolument indivisibles, insécables.

Nous dirons donc :

*La molécule est la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre, ou bien, si l'on veut, c'est la plus petite particule de ce corps qui soit indivisible par les agents physiques, mais divisible par les forces chimiques qui en séparent les atomes.* Il est cependant des cas exceptionnels où les molécules résistent à l'action chimique qui ne parvient pas à les diviser. Chez les corps qui présentent cette particularité, c'est que la molécule se confond avec l'atome (Ex : Mercure, cadmium).

*L'atome est la plus petite quantité d'un corps simple qui puisse entrer dans une molécule ; c'est le dernier degré de division de la matière auquel on puisse parvenir par tous les moyens possibles.*

La force (propriété de la matière) qui maintient juxtaposés les atomes pour former une molécule — ces petites masses ne pouvant pas se pénétrer mutuellement — a reçu le nom d'*affinité* ; et c'est la *cohésion*, autre propriété de la matière, qui unit les molécules entre elles pour former les corps.

Cette manière d'envisager la constitution de la matière a été étendue des corps composés aux corps simples eux-mêmes, que



l'on considère comme formés également de molécules et d'atomes ; ce qui d'ailleurs paraît justifié par les faits.

En résumé, les molécules des corps sont des groupes d'atomes, Tous les corps, simples ou composés, sont donc constitués par des molécules et des atomes. Il y a seulement à noter que les molécules des corps simples sont homogènes ou formées d'atomes de même nature, tandis que les molécules des corps composés sont hétérogènes, c'est-à-dire qu'elles résultent de l'union d'atomes de nature différente.

Quant à la forme des dernières portions de la matière, inutile de dire qu'elle est inconnue. Quelques chimistes ont admis que les molécules sont polyédriques dans les solides et sphériques dans les liquides et les gaz. La forme des atomes est supposée sphérique ; car c'est celle qui se prête le mieux à tous les groupements possibles.

Ceci étant posé, on admet encore que la matière pondérable, qui constitue les corps solides, liquides et aériformes, n'est pas partout continue à elle-même, autrement dit, les molécules matérielles ne sont point pressées les unes contre les autres de manière à former un tout sans solution de continuité. Ces particules sont, au contraire, situées à une certaine distance les unes des autres et laissent par conséquent entre elles des intervalles vides (1), des lacunes qui sont considérables par rapport à l'étendue de la molécule elle-même.

Nous n'entendons point ici faire allusion à la porosité sensible, c'est-à-dire aux lacunes accidentelles qui forment les pores visibles, tels que ceux qu'on peut apercevoir dans un morceau de bois, par exemple, mais nous voulons parler des pores infiniment plus petits qui existent dans un corps solide et

(1) On admet aujourd'hui que ce n'est pas le vide absolu. Les molécules matérielles vibreraient au sein d'un milieu élastique très raréfié, l'éther, lequel remplit tout l'univers et pénètre tous les corps. L'éther est constamment agité par des vibrations qu'il reçoit de la molécule atomique ; ce mouvement s'y propage sous forme de chaleur rayonnante ou de lumière. D'un autre côté, les ondes lumineuses et calorifiques que l'éther reçoit des astres, il les transmet aux atomes ou aux groupes d'atomes (molécules) avec lesquels il est en contact, et il leur imprime ainsi une nouvelle impulsion, d'où résulte une augmentation de leur énergie vibratoire. Cet échange incessant, perpétuel de mouvements entre l'éther et les dernières particules de la matière serait la cause des différents phénomènes physiques et chimiques que nous observons.

compact, tel que le spath d'Islande, ou bien encore, des espaces, des lacunes qui séparent les molécules de cette substance dure, dense et homogène entre toutes, qu'on appelle le diamant.

Par des considérations que nous n'avons pas à développer ici, les physiciens ont été conduits à admettre, en outre, que les molécules de tous les corps, même des corps solides, sont animées de mouvements vibratoires. Tout en exécutant ces mouvements, elles sont maintenues dans une certaine position d'équilibre par deux forces opposées, l'une attractive, c'est la *cohésion*, l'autre répulsive, qui est due au calorique latent contenu dans les corps ; et l'on suppose qu'à de très faibles distances, la répulsion qui s'exerce entre les molécules augmente plus rapidement que l'attraction, de sorte qu'elles ne peuvent arriver au contact.

Les molécules, comme nous l'avons vu précédemment, sont des agrégations d'atomes maintenus réunis par l'*affinité*. Mais, tout en étant soumis à l'action de cette force attractive, les atomes ne se touchent pas : des distances sensibles, relativement à leurs dimensions, les séparent au contraire les uns des autres, et ils exécutent également des mouvements propres, qui sont resserrés dans les limites du système atomique (molécule) auquel ils appartiennent, formant ainsi un ensemble dont toutes les parties vibrent solidairement. Les mouvements des atomes diffèrent sans doute suivant leurs formes et leurs poids relatifs ; et c'est là, l'origine de la diversité qu'on observe dans les propriétés physiques et chimiques de chaque espèce de molécule.

Vient-on à rompre l'équilibre du système moléculaire, les phénomènes physiques apparaissent ; si l'on détruit l'équilibre du système atomique, on provoque la manifestation des phénomènes chimiques qui ne sont, à vrai dire, que la continuation des premiers.

Telle est l'hypothèse la plus accréditée dans la science sur la constitution intime des corps. Elle rend compte de leurs propriétés générales, telles que la divisibilité dans des limites très étendues, la compressibilité, l'élasticité, etc. Elle permet d'expliquer les phénomènes physiques qu'ils présentent sous l'influence de la chaleur, de la lumière et de l'électricité. Enfin, elle

s'applique avec un égal succès à l'interprétation des phénomènes de combinaisons et de décompositions chimiques.

La conception très ancienne de la matière discontinue a séduit des esprits éminents, qui l'ont prise pour base de leurs travaux sur la constitution physique des gaz. Des savants de nos jours ont même tenté de pénétrer dans ce monde invisible des molécules et des atomes, pour les compter, prendre leurs dimensions, mesurer leur vitesse et évaluer leur volume et leur poids absolu. Les nombres, qu'ont fait connaître ces hardis explorateurs de la région des infiniment petits, ne peuvent être enregistrés qu'à simple titre de curiosité ; car qui pourra jamais contrôler leur exactitude, même en admettant que l'hypothèse atomique vienne à s'affirmer définitivement. Il faut remarquer d'ailleurs que ces résultats, calculés avec le secours des mathématiques, n'ont été obtenus qu'en attribuant à des particules hypothétiques des espèces de mouvements également hypothétiques. Quoi qu'il en soit, ce sont là de puissants efforts de l'esprit, qui offrent de l'intérêt et qui, tout en restant dans le domaine spéculatif, n'en méritent pas moins de prendre place dans l'histoire de la science.

L'hypothèse de la discontinuité de la matière n'est pas la seule qui ait été mise en avant ; d'autres idées sur ce point ont surgi à différentes époques. Le cadre que nous nous sommes tracé ne nous permet pas de les exposer ici. Disons seulement qu'à l'hypothèse de petites masses isolées dans l'espace, on a substitué la conception d'une matière continue, homogène et élastique, qui remplirait l'univers tout entier et qui serait constamment en état de vibration. Ce que nous considérons comme des corps matériels, ne serait autre chose que le résultat des mouvements dont cette masse vibrante est animée en certains points, et la diversité de la matière serait la conséquence des divers systèmes d'ondes qui s'y propagent. *Les atomes-tourbillons* de sir William Thomson se rattachent à cette idée générale.

## II

D'après ce qui précède, on peut juger de l'incertitude qui

règne actuellement et qui règnera peut-être toujours sur la nature intime des corps, sur l'essence même de la matière, et si la théorie qu'on appelle *atomique* reposait uniquement sur la notion des atomes et de la matière discontinue, il faudrait se hâter de l'abandonner et de revenir aux équivalents; mais il n'en est pas ainsi. La théorie atomique, dans le sens qu'on lui attache aujourd'hui, et la notation qui en découle, sont solidement assises sur l'expérience. Elles s'appuient sur des faits certains, incontestables. On trouve, il est vrai, à la base de la théorie atomique, une hypothèse, celle d'Avogadro, mais cette hypothèse est une deduction légitime, une interprétation logique, rigoureuse de la loi des volumes de Gay-Lussac. Quant à l'hypothèse des atomes, il faut reconnaître qu'elle s'adapte merveilleusement aux faits, et qu'elle sert à en expliquer un grand nombre. Toutefois la théorie ainsi que la notation, qu'on a peut-être eu tort d'appeler *atomiques*, ne sont point liées d'une manière indissoluble à cette vue philosophique. Wurtz, qui est atomiste à la manière de Dalton, et qui a fait ressortir tous les avantages de l'hypothèse atomique, proclame lui-même l'indépendance vis-à-vis d'elle de la notation qui porte le même nom. On peut donc être atomiste tout en répudiant la conception des atomes. C'est bien ainsi que l'entend M. Schützenberger, qui, dans la magistrale introduction de son traité de chimie générale, propose « *non une simple séparation, mais un véritable divorce.* »

Par ces mots d'une actualité saisissante, le savant professeur du Collège de France fait bien pressentir le danger qu'il y aurait à laisser s'introduire dans la science des notions purement hypothétiques, au même titre que des vérités acquises. A force de raisonner sur des abstractions, on finit, si l'on n'y prend garde, par les considérer comme des réalités : c'est une confusion que l'on doit éviter. Nous ne sommes pas de ceux qui veulent bannir les spéculations de l'esprit en matière de théories chimiques; nous avons déjà fait connaître notre sentiment sur ce point, mais nous tenons à rappeler encore une fois que, dans l'étude de la question qui nous occupe, il existe une limite que les investigations les plus profondes et les plus perspicaces ne sauraient franchir avec sûreté, du moins pour le moment. En

deçà de cette limite, des faits, c'est-à-dire la certitude ; au-delà, l'inconnu, des hypothèses. Les faits peuvent se passer des hypothèses ; cependant les hypothèses expliquent les faits, ou plutôt se moulent sur eux d'une façon satisfaisante, et si nous les acceptons, ce n'est pas en qualité de notions démontrées, pas même démontrables ; si nous nous en servons, c'est uniquement comme moyen de représenter les phénomènes, de les rendre plus facilement saisissables et assimilables, sans y attacher d'autre importance que celle d'un artifice d'enseignement. Que le lecteur se pénètre donc bien de la distinction que nous venons d'établir et des réserves que nous avons faites. Mais formulons-les sous une autre forme, afin qu'il n'y ait pas d'équivoque possible :

L'*atome* des Grecs, l'*atome* de Dalton, n'est qu'un être imaginaire, purement idéal, et toutes les propriétés qu'on accorde à cette petite masse primordiale supposée de chaque espèce de matière, sont nécessairement fictives.

L'*atome chimique*, au contraire, est un fait, une réalité expérimentale. Nous verrons, en effet, que l'on peut arriver à déterminer les *poids atomiques*, en dehors de toute hypothèse.

## CHAPITRE II

### APERÇU HISTORIQUE SUR LE DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME ATOMIQUE

---

#### I

L'histoire d'une science est pleine d'enseignements utiles. De même que pour apprécier la valeur des institutions actuelles d'un pays, la forme gouvernementale qu'un peuple s'est donnée, il est indispensable de connaître son passé, les grands événements qui ont marqué le cours de sa destinée ; de même, quand il s'agit de juger sainement les théories qui sont en usage dans une science, il devient nécessaire de remonter jusqu'à son origine et de suivre ensuite les différentes phases de son développement, en étudiant avec soin les périodes de sa transformation et en considérant avec attention les grandes découvertes qui l'ont fait progresser. L'étude de ces évolutions successives nous révèle ce qu'il y a de solide et aussi ce qu'il y a de fragile dans l'échafaudage des théories ; elle nous apprend à distinguer ce qui est vrai, ce qui repose sur des faits d'expérience, de ce qui est hypothétique ; en un mot, elle nous rend compte de l'état de la base même des édifices théoriques, ce qui nous permet jusqu'à un certain point de prévoir le sort qui les attend dans l'avenir.

L'histoire des doctrines chimiques, en général, de la théorie atomique, en particulier, a été magnifiquement écrite par un chimiste des plus éminents, dont la science déplore la perte encore récente, Wurtz (1).

Tous ceux qui aiment la chimie et qui cultivent cette science, ont lu ces pages savantes, qui respirent le souffle puissant d'une

(1) *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* et « *la Théorie atomique* »

conviction profonde et où l'auteur, dans un style imagé et d'une rare élévation, a retracé, avec toute l'autorité qui s'attache à son nom, les fluctuations d'une théorie qu'il a, pour sa part, largement contribué à affermir et à propager. On comprendra donc que nous ne consacrons ici que de courts développements au côté historique, renvoyant d'ailleurs aux ouvrages dont nous venons de parler. Toutefois, nous n'avons pas cru pouvoir nous dispenser entièrement de donner quelques détails chronologiques sur l'évolution lente et pénible du système actuel, l'expérience nous ayant appris, qu'au point de vue didactique, ces notions facilitent singulièrement l'intelligence du sujet et qu'elles sont surtout d'un grand secours pour les personnes qui ont l'esprit imbu de la théorie des équivalents. Mais nous nous restreindrons à l'établissement des poids atomiques et nous ne nous attacherons qu'aux grandes lignes, comme l'indique suffisamment le titre de ce chapitre « *aperçu historique* »; nous commencerons à Dalton.

## II

Higgins, on se le rappelle, avait tenté, en 1789, sans succès il est vrai, de remettre en honneur la vieille hypothèse des atomes qui, un instant réveillée par quelques penseurs du dix-septième siècle, dormait de nouveau dans la poussière des livres. Quinze ans plus tard, Dalton s'empara de cette idée, mais il la fit sienne. Il précisa le sens que l'on doit attacher au mot *atome*. Il admit que les atomes de chaque espèce de matière possèdent un poids particulier, déterminé, constant, immuable, et de plus, que la combinaison entre les diverses espèces de matières est le résultat de la juxtaposition de leurs atomes, ces particules ne pouvant pas se pénétrer mutuellement. Ainsi, un atome d'un élément peut se combiner avec 1, 2, 3, etc. atomes d'un autre élément, et non avec des degrés intermédiaires ou des fractions d'atomes. Lorsque deux corps A et B peuvent se combiner, leur union a lieu comme suit :

1 atome de A	+ 1 atome de B	= 1 atome de C	<i>binaire</i>
1	+ 2	=	D <i>ternaire</i>
2	+ 1	=	E <i>ternaire</i>
1	+ 3	=	F <i>quaternaire</i>
3	+ 1	=	G <i>quaternaire</i> (1)
Etc., etc.			

Si deux corps simples, en s'unissant, ne donnent qu'une seule combinaison, Dalton pense, à moins que le contraire ne se prouve, que l'union de ces deux éléments a lieu simplement atome à atome; cette combinaison doit donc être binaire. Il admet, en outre, que dans le cas où les corps peuvent former deux combinaisons, l'une est binaire et l'autre ternaire; en forment-ils trois, une est binaire et deux sont ternaires; enfin, quand ils peuvent en former quatre, une est binaire, une est quaternaire et deux sont ternaires. Cette théorie embrasse non seulement les combinaisons des corps simples, mais encore celles qui peuvent se produire entre les corps simples et les corps composés, ou entre des composés et d'autres composés.

Si, par exemple, dans un sel neutre, il y a un atome de base et un atome d'acide, dans le sel acide correspondant, il y aura un atome de base et deux atomes d'acide (2).

Par le développement de sa doctrine, Dalton parvint à concilier les idées des physiciens de son époque sur la constitution de la matière avec les lois fondamentales de la chimie, lois auxquelles il venait d'attacher son nom par la découverte de l'une d'elles : *la loi des proportions multiples ou loi des rapports simples*.

Partant des principes que nous venons d'exposer, le chimiste anglais a déduit des poids relatifs suivant lesquels les corps se combinent les poids de leurs atomes ou leurs *poids atomiques*, et il a formé une série de nombres destinés à les représenter.

Il est facile de se rendre compte du raisonnement qui a guidé Dalton. Supposons, en effet, deux corps A et B, formant un com-

(1) Nous appelons aujourd'hui composés *binaires*, *ternaires*, etc., ceux dans lesquels entrent 2, 3 éléments différents, quel que soit d'ailleurs le nombre d'atomes de chacun d'eux.

(2) Remarquons que Dalton donne indistinctement le nom d'*atomes* aux dernières particules des corps composés et à celles des corps simples.



posé AB, résultant de l'union d'un atome de l'un avec un atome de l'autre.

Si l'analyse démontre que dans ce composé, le corps A entre pour 5 et le corps B pour 4, il est évident que ces mêmes nombres représentent nécessairement les poids relatifs des atomes de A et de B.

En prenant les proportions pondérales pour les poids mêmes des atomes, n'oublions pas qu'on n'entend pas exprimer ainsi des poids absolus, mais simplement les différences de poids des atomes entre eux ; combien un atome pèse plus ou moins qu'un autre ; en un mot, il ne s'agit ici que de rapports.

Ceci étant admis, il est aisé de voir que la conception de Dalton permet d'expliquer le fait des équivalents.

Si, par exemple, un atome de sodium pèse 23 fois et un atome d'iode 127 fois autant qu'un atome d'hydrogène, et si un atome d'iode s'unit d'une part à un atome de sodium et d'autre part à un atome d'hydrogène, pour former des composés définis (*iodure de sodium* et *acide iodhydrique*) ; le poids de l'atome d'iode étant invariable dans les deux cas, il est clair qu'il faudra, pour le saturer, un poids de sodium égal à 23 fois celui de l'hydrogène. Ces quantités, 23 de sodium et 127 d'iode s'équivalent donc relativement à 1 d'hydrogène. Comme ces rapports ne changeront pas, si la combinaison au lieu de se faire entre deux atomes, s'effectue entre un nombre  $n$  d'atomes, on en conclura d'une manière générale que, pour saturer une quantité quelconque d'iode, il faudra toujours 23 fois plus de sodium que d'hydrogène pour obtenir une combinaison définie.

La loi des proportions multiples est une conséquence forcée de la manière dont s'effectuent les combinaisons chimiques : en effet, les combinaisons résultant de la juxtaposition des atomes, lorsqu'un corps C s'unit à un corps C' en plusieurs proportions, ce ne peut être que par la juxtaposition de 1, de 2, de 3, de 4, etc., atomes de C' à un ou plusieurs atomes de C. Le poids du corps C étant constant, les diverses quantités du corps C' qui se combinent avec lui doivent être entre elles dans des rapports simples et commensurables ; car la combinaison ne peut avoir lieu qu'entre des nombres entiers d'atomes des deux corps et non entre des fractions d'atomes.

Pour les lois que suivent les corps en se combinant, lorsqu'ils sont à l'état gazeux, elles s'expliquent également bien par l'hypothèse des atomes qui se juxtaposent. Dalton, toutefois, ne chercha point à les expliquer, car il ne les admettait pas.

Avant Dalton, la composition des combinaisons chimiques était exprimée par des nombres en proportions centésimales. Le grand chimiste anglais, par le développement de sa théorie qu'il exposa, en 1808, dans la première partie de son « *nouveau système des connaissances chimiques, New system of chemical philosophy* » dont le second volume parut en 1810, fut conduit à adopter une notation symbolique pour les combinaisons. Il traçait de petits cercles affectés de signes spéciaux et qui figuraient ainsi chaque espèce d'atomes, puis il les groupait de manière à indiquer la composition des corps.

Cette idée se retrouve dans nos formules modernes de constitution chimique des corps composés; la différence réside seulement dans l'emploi des lettres qui a été substitué à celui des figures.

Précédemment, en 1803, Dalton avait fait connaître à la Société littéraire et philosophique de Manchester, les travaux qu'il avait entrepris pour déterminer les poids relatifs des atomes et il avait donné la première table des poids atomiques rapportés à l'hydrogène pris pour unité. Ce travail était incomplet et, d'ailleurs, les chiffres étaient inexacts. Quelques années plus tard, Dalton fit paraître, dans le journal de Nicholson et dans l'ouvrage cité plus haut, une nouvelle table de poids atomiques plus complète, mais toujours incorrecte.

Voici les nombres auxquels il s'arrêta :

POIDS ATOMIQUES DE DALTON

<i>Corps simples :</i>		<i>Corps composés :</i>	
Hydrogène.....	1	Ammoniaque.....	6
Azote.....	5	Gaz oléfiant.....	6
Carbone.....	5	Gaz des marais.....	7
Oxygène.....	7	Eau.....	8
Phosphore.....	9	Oxyde de carbone.....	12
Soufre.....	13	Bioxyde d'azote.....	12

Fer .....	38	Hydrogène sulfuré.....	14
Zinc.....	56	Acide carbonique.....	19
Cuivre.....	56	Acide nitrique.....	19
Plomb.....	95	Acide nitreux.....	31
Argent .....	100		
Platine.....	100		
Or .....	140		
Mercure.....	167		

Il est essentiel de remarquer que les nombres donnés par Dalton, abstraction faite de leur inexactitude, ne sont pas des poids atomiques tels que nous les entendons aujourd'hui : ce ne sont que des proportions en poids rapportées à l'hydrogène fait égal à 1, et dans de certaines conditions qu'il importe de préciser. C'est, pour les corps simples, la quantité de ces corps qui s'unit à 1 d'hydrogène ; car Dalton admet que les atomes élémentaires se combinent de préférence un à un, et toutes les fois qu'il ne connaît qu'une seule combinaison de deux corps, il la considère comme composée d'un atome de chacun d'eux. C'est ainsi qu'il envisage l'ammoniaque comme formée de 1 atome d'azote et de 1 atome d'hydrogène, ce que nous traduirions actuellement par la formule  $AzH$  : le poids atomique de l'azote déduit de cette combinaison est alors 5 (plus exactement, 4,66), et le poids atomique de l'ammoniaque est 6(1). — Lorsque le corps, dont on détermine le poids atomique, forme plusieurs combinaisons avec l'hydrogène, comme le carbone, par exemple; c'est de la moins hydrogénée (gaz oléfiant) qu'il est déduit, toujours en admettant que le carbure est formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'hydrogène.

Les poids atomiques de Dalton ne sont pas non plus les équivalents adoptés de nos jours ; ils sont cependant plus rationnels, et leur mode de fixation serait parfait, si le principe de l'équivalence pouvait être appliqué dans tous les cas ; malheureusement pour le système, les atomes ne sont pas tous équivalents entre eux, et nous pouvons ajouter, par anticipation, qu'il en

(1) Les corps composés ont ici des *poids atomiques*, comme les corps simples ; aujourd'hui, on dit des corps composés qu'ils ont des « *poids moléculaires* ».

est de même des molécules, comme nous le verrons bientôt.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse de Dalton, on ne saurait le nier, avait acquis une certaine portée par l'explication si simple et à la fois si séduisante qu'elle donnait des faits concernant les proportions définies et les proportions multiples ; elle allait bientôt prendre une plus grande importance encore en s'adaptant merveilleusement à une loi nouvelle, celle des volumes. Berzélius, en parlant de cette hypothèse, s'exprime ainsi : « On peut dire, sans exagération, qu'elle est un des plus grands pas que la chimie ait jamais fait vers son perfectionnement (1) ».

Mais tous les chimistes contemporains de Dalton ne manifestèrent pas le même enthousiasme pour ses idées, malgré l'ingéniosité et la fécondité de celles-ci. H. Davy, son illustre compatriote, se refusa à admettre que les proportions pondérales des corps qui entrent en combinaison, représentent les poids de leurs atomes. Pour les faits, il ne les contesta point ; mais l'hypothèse des dernières particules des corps ne trouva auprès de lui aucun crédit. Aussi appela-t-il les poids atomiques de Dalton *nombres proportionnels*. Wollaston, qui généralisait à tort la notion de l'équivalence, leur donna le nom d'*équivalents* (2). Young, de son côté, les nomma *poids combinants*. En réalité, ces quatre expressions, tout en rappelant des vues différentes, avaient la même signification à cette époque. Chacune d'elles s'appliquait, en effet, aux proportions en poids des corps qui se combinent. Ce ne fut qu'après la grande découverte de Gay-Lussac, la loi des volumes, que Berzélius introduisit dans la science la distinction entre les *poids atomiques* et les *équivalents*, ce dernier mot ayant prévalu jusque-là.

### III

Dalton venait à peine de faire connaître ses idées sur la constitution atomique des corps, que Gay-Lussac publiait (1809), dans

(1) Essai sur la théorie des proportions chimiques, 1819. — Thompson a écrit aussi que : « le développement de cette théorie devait être regardé comme le plus grand pas que la chimie ait fait comme science. »

(2) Les poids atomiques ou plutôt les équivalents, que Wollaston donna dans sa table publiée en 1814, étaient rapportés à l'équivalent de l'oxygène fait = 10.

les *Mémoires d'Arcueil*, t. II, les lois qui portent son nom. Ce fut un événement considérable dans la science. Les lois, dont il s'agit, conduisirent à la notion des équivalents en volumes (1), puis elles vinrent confirmer définitivement la loi des proportions définies (2). Mais ce n'est pas tout : au point de vue qui nous occupe, elles eurent une importance capitale, puisque la théorie atomique moderne n'a réellement pris naissance que du jour où elles ont été connues.

Voici comment elles s'énoncent :

#### LOIS DES VOLUMES OU LOIS DE GAY-LUSSAC

1<sup>o</sup> *Les volumes des gaz ou des vapeurs qui entrent en combinaison sont toujours entre eux dans des rapports très simples ;*

2<sup>o</sup> *Les volumes des composés ainsi formés, considérés à l'état gazeux, sont aussi dans des rapports simples avec les volumes des gaz ou des vapeurs qui les constituent.*

#### *Exemples :*

1 vol. hydrogène et 1 vol. chlore = 2 vol. acide chlorhydrique.

2 vol. hydrogène et 1 vol. oxygène = 2 vol. vapeur d'eau.

1 vol. azote et 3 vol. hydrogène = 2 vol. gaz ammoniac.

En appliquant aux gaz l'hypothèse atomique, qu'il n'acceptait pourtant pas, Gay-Lussac montra que leurs densités devaient être proportionnelles aux poids de leurs atomes ou du moins dans un rapport très simple avec ces poids. Effectivement, si d'une part, on admet avec Dalton que les proportions *pondérales* définies, suivant lesquelles les corps se combinent, représentent les poids relatifs des atomes, et si d'autre part, comme le veut la première loi de Gay-Lussac, les gaz s'unissent dans des proportions définies et simples en *volumes*, il est rationnel de penser que les poids relatifs de ces volumes ne sont autre chose que les poids relatifs des atomes.

(1) Nous verrons plus loin ce qu'on entend par *équivalents en volumes*.

(2) De nouvelles preuves à l'appui de cette loi n'étaient pas inutiles ; car Berthollet soutenait encore, avec sa grande autorité, que les combinaisons des corps pouvaient avoir lieu en toutes proportions.

Ainsi, par exemple, l'acide chlorhydrique est composé de 1 vol. d'hydrogène et de 1 vol. de chlore unis sans condensation, ou bien si l'on veut, pour mieux fixer les idées : 1 litre d'hydrogène se combine avec 1 litre de chlore pour donner 2 litres d'acide chlorhydrique.

On a : poids de 1 litre d'hydrogène . . . . . = 0<sup>gr</sup>,089  
 poids de 1 litre de chlore . . . . . = 3<sup>gr</sup>,170  
 poids de 2 litres d'ac. chlorhydrique. = 3<sup>gr</sup>,259

et le rapport  $\frac{0,089}{3,170} = \frac{1}{35,6}$ , montre que l'atome de chlore pèse 35,6 fois plus que celui de l'hydrogène.

De même, si nous considérons l'eau, qui résulte de la combinaison de 2 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, condensés en 2 vol., nous aurons :

Poids de 2 litres d'hydrogène . . . = 0<sup>gr</sup>,178  
 Poids de 1 litre d'oxygène . . . . . = 1<sup>gr</sup>,430  
 Poids de 2 litres de vapeur d'eau = 1<sup>gr</sup>,608

et le rapport :  $\frac{0,178}{1,430} = \frac{1}{8}$  montre que le poids atomique de l'hydrogène étant 1, celui de l'oxygène est 8.

Enfin, si nous envisageons la composition de l'ammoniaque qui est formée de 3 vol. d'hydrogène et de 1 vol. d'azote condensés en 2 vol., nous poserons :

Poids de 3 litres d'hydrogène . . . = 0<sup>gr</sup>,267  
 Poids de 1 litre d'azote . . . . . = 1<sup>gr</sup>,256  
 Poids de 2 litres d'ammoniaque = 1<sup>gr</sup>,523

d'où nous concluons, d'après le rapport  $\frac{0,267}{1,256} = \frac{1}{4,7}$ , que le poids atomique de l'azote est 4,7, celui de l'hydrogène étant pris pour unité. Ces chiffres montrent déjà suffisamment les relations existant entre les poids atomiques qu'on admettait alors et les densités ; mais nous pouvons les montrer plus clairement encore, ces relations :

On sait que les densités sont les poids relatifs de volumes égaux de gaz mesurés dans les mêmes conditions physiques ; on sait, en outre, qu'il est d'usage de rapporter les densités des gaz

et des vapeurs à celle de l'air prise pour unité. Il est regrettable, qu'au lieu de prendre pour terme de comparaison un mélange gazeux, tel que l'air, on ne se soit pas adressé à un gaz simple, l'hydrogène, par exemple, qui est le plus léger de tous. Mais faisons-le ici. Rien de plus simple que d'opérer cette transformation : pour rapporter les densités gazeuses à celle de l'hydrogène faite = 1, il suffit de diviser par 0,0693 (densité de l'hydrogène) la densité du gaz ou de la vapeur, par rapport à l'air. En effet, soit  $d$  la densité du corps par rapport à l'air et  $\delta$  la densité cherchée par rapport à l'hydrogène, on a :

$$\frac{d}{0,0693} = \frac{\delta}{1}$$

d'où.....  $\delta = \frac{d}{0,0693}$

On peut encore employer la méthode suivante :

Un volume d'air pesant 1, un volume d'hydrogène pèse 0,0693, et le rapport  $\frac{1}{0,0693} = 14,44$  montre que l'hydrogène est 14,44 fois plus léger que l'air ; de sorte que toutes les densités rapportées à l'air sont représentées par un nombre 14,44 fois plus faible qu'il ne serait, si elles étaient rapportées à l'hydrogène. Pour obtenir ce résultat, il suffit donc de les multiplier par 14,44 :

On a :  $\delta = d \times 14,44$  (1).

En appliquant indifféremment l'un ou l'autre des modes de transformation que nous venons de donner aux densités de l'hydrogène, du chlore, de l'oxygène et de l'azote, on obtient les nombres suivants :

Pour l'hydrogène,  $\delta = 1$  ; pour le chlore,  $\delta = 35,23$  ; pour l'oxygène,  $\delta = 15,96$  ; et pour l'azote  $\delta = 14$ .

Si maintenant, nous faisons usage de ces données pour les exemples précédemment choisis, voici ce que nous trouverons :

1° L'acide chlorhydrique étant formé de 1 vol. d'hydrogène et de 1 vol. de chlore, les poids de ces volumes seront entre eux comme les densités respectives de ces deux corps, densités qui

(1) Si nous nous sommes étendus ici sur ces notions, c'est qu'elles sont indispensables pour la détermination des *poids moléculaires*. (Voir chap. III).

sont les poids de 1 vol. (par définition), c'est-à-dire : : 1 : 35,23.

Le rapport :  $\frac{1}{35,23}$  indique que le poids atomique du chlore est 35,23, celui de l'hydrogène étant 1. Ici le poids atomique du chlore se confond avec sa densité.

2° L'eau, résultant de la combinaison de 2 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, les poids de ces volumes seront entre eux comme la double densité de l'hydrogène (poids de 2 vol.) = 2, est à la densité de l'oxygène (poids de 1 vol.) = 16. On a donc la relation  $\frac{2}{16} = \frac{1}{8}$ , qui montre que le poids atomique de l'oxygène est 8 si celui de l'hydrogène = 1. On voit que le poids atomique de l'oxygène est la moitié de sa densité.

3° Enfin, en faisant un raisonnement analogue sur les proportions volumétriques de l'hydrogène et de l'azote constituant l'ammoniaque, on arrive à établir le rapport  $\frac{3}{14} = \frac{1}{4,7}$  ; ce qui signifie que le poids atomique de l'azote est 4,7, si l'on prend l'hydrogène pour unité (1). Ce poids atomique est égal au tiers de la densité du gaz. Ces relations simples n'ont pas échappé à Berzélius qui va bientôt les simplifier encore, mais en généralisant il ira trop loin.

Voilà des faits très remarquables. La loi des volumes, comme on voit, venait admirablement à l'appui des travaux spéculatifs de Dalton. Elle constituait, de plus, un moyen de fixer les poids atomiques, tels que les entendait ce chimiste, à condition toutefois de déterminer exactement les densités gazeuses. Il lui eût été facile, par exemple, de rectifier le poids atomique de l'oxygène qu'il faisait égal à 7, tandis qu'il doit être 8, d'après son système.

Mais il méconnut toute la portée des lois qui président aux combinaisons gazeuses, et non content de cela, il alla même jusqu'à contester l'exactitude des observations et des expériences de Gay-Lussac, en essayant de prouver que les corps gazéifor-

(1) Dans ses tables, Dalton fait le poids atomique de l'oxygène = 7 ; celui de l'azote = 5 ; quant au chlore, il n'était pas encore considéré comme un corps simple.



mes ne se combinent point suivant les règles annoncées par le savant français. Quant à ce dernier, il ne fit aucune autre application de sa découverte, au point de vue qui nous occupe ; il était d'ailleurs plus porté à partager les idées de Davy sur ce sujet, c'est-à-dire qu'il s'en tenait aux *nombres proportionnels*.

#### IV

La théorie atomique en serait restée là, étouffée dans son œuf, d'un côté par la quasi-indifférence de la plupart des chimistes sur cette question ; de l'autre, par l'obstination de Dalton à ne tenir aucun compte des rapports volumétriques que suivent les gaz en se combinant, si un chimiste suédois, dont le nom est grand dans la science, Berzélius, n'était venu favoriser l'éclosion de la nouvelle doctrine.

On l'a dit souvent, et cela est exact, la ligne qui conduit à la vérité n'est point une ligne droite ; c'est une ligne brisée. Aussi verrons-nous, en étudiant rapidement l'œuvre considérable du savant suédois, que celui-ci, tout en méritant d'être appelé le grand promoteur de la théorie atomique, émit pourtant des idées qui enrayèrent pendant un certain temps les progrès de cette théorie. C'est que le génie d'un seul homme ne suffit pas au développement complet et à l'assise définitive des vastes édifices dans le domaine des sciences. Les esprits les mieux doués, les plus profonds et les plus heureux ne sauraient éviter quelques écarts, dans ces entreprises hardies : en cela, ils ne font que subir la loi commune. Ils n'en méritent pas moins notre admiration pour les grandes choses qu'ils ont établies, et notre reconnaissance pour les hauts enseignements qu'ils nous ont laissés.

Berzélius avait adopté l'hypothèse atomique ; mais après la découverte des lois de Gay-Lussac, sans répudier les idées de Dalton, il pensa que pour représenter la composition des corps, le meilleur était de tenir compte des rapports volumétriques qui s'observent dans les combinaisons des gaz entre eux pour donner naissance aux gaz composés.

Rappelons d'abord que les *poids atomiques* de Dalton ne sont

que des *équivalents* ou *nombre proportionnels*, établis d'après les principes que nous avons fait connaître précédemment. Ainsi, dans les tables de ce chimiste, les poids atomiques attribués à l'hydrogène et à l'oxygène représentent les proportions relatives *en poids* de ces deux corps qui s'unissent pour former de l'eau. L'eau y est donc donnée comme composée de 1 atome ou 1 équivalent d'hydrogène et de 1 atome ou 1 équivalent d'oxygène (les deux termes équivalent et poids atomique étant jusqu'alors synonymes).

*Berzélius, s'inspirant de la loi des volumes, a admis que l'eau, résultant de la combinaison de 2 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, renferme 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène. En conséquence, il a pris, pour poids atomique de l'hydrogène, le poids de 1 volume de ce gaz (1).*

C'est à partir de cette époque (1813), que fut établie une distinction réelle entre les équivalents et les poids atomiques. Nous verrons plus loin les raisons qui ont déterminé Berzélius à opérer cette scission. Pour le moment, accentuons davantage la différence entre les équivalents et les atomes : les premiers représentent les proportions en poids suivant lesquelles les corps se combinent ; ces proportions ne sont autre chose pour Dalton que les poids relatifs des atomes, et dès lors les équivalents se confondent avec les poids atomiques. Dans leur évaluation, il n'est tenu aucun compte des rapports volumétriques que suivent les corps gazeux en se combinant. Les atomes, d'après Berzélius, représentent, au contraire, les volumes gazeux, et les poids atomiques sont *les poids relatifs de volumes égaux de gaz*.

Mais les poids relatifs de volumes égaux de gaz sont précisément les *densités*, et si ces densités sont rapportées à la même unité que les poids atomiques, les nombres ainsi obtenus se confondront avec les poids atomiques eux-mêmes. Il s'agissait donc, d'après cela, de déterminer les densités des éléments pris à l'état gazeux pour avoir leurs poids atomiques. Telle fut l'idée qui di-

(1) Berzélius a rapporté ses poids atomiques à l'oxygène fait = 100; mais pour ne pas compliquer les choses, nous les rapporterons à l'hydrogène = 1, comme le faisait Dalton, et comme on le fait de nos jours.

rigea d'abord Berzélius dans ses premiers travaux sur ce sujet.

[L'égalité, ou à très-peu près, s'observe pour un certain nombre de corps simples, entre les chiffres qui expriment les densités gazeuses de ces éléments ( $H = 1$ ) et leurs poids atomiques ( $H = 1$ ), comme le montre le tableau suivant :

	Densités rapportées à l'air.	Densités rapportées à l'hydrogène.	Poids atomiques.
Hydrogène.....	$0,0693 \times 14,44 =$	$1,00$	$1$
Chlore.....	$2,44 \times =$	$35,23$	$35,5$
Brome.. ..	$5,393 \times =$	$77,8$	$80.$
Iode.....	$8,716 \times =$	$125,8$	$127.$
Oxygène.. ..	$1,1056 \times =$	$15,96$	$16.$
Soufre (d. prise à 1000°)..	$2,22 \times =$	$32,00$	$32.$
Azote. ....	$0,9714 \times =$	$14,00$	$14.$

Nous savons aujourd'hui que cette identité de chiffres n'est pas un fait général. Le mercure, le phosphore, l'arsenic, par exemple, font exception. Ce qui est certain, c'est qu'il existe toujours un rapport simple entre les densités gazeuses et les poids atomiques rapportés à la même unité, pour tous les éléments considérés à l'état de vapeur].

Mais poursuivons : en 1818, Berzélius modifia ses vues sur la manière d'établir son système de poids atomiques. Il ne s'en tint plus uniquement à la *théorie des volumes*, il tenta de la fusionner avec une théorie fondée sur les proportions chimiques, la *théorie corpusculaire*, qu'il développa dans son « *Essai sur la théorie des proportions chimiques* » (1).

Citons textuellement quelques passages de cet ouvrage : nous aurons ainsi une idée de ce que le savant suédois entendait par théorie corpusculaire, puis nous y trouverons émise une proposition importante qui, en raison de son inexactitude, fut dans la suite la pierre d'achoppement de la théorie atomique :

« Les corps étant formés d'éléments indécomposables, doivent  
« l'être de particules dont la grandeur ne se laisse plus ulté-  
« rieurement diviser, et qu'on peut appeler *particules, atomes,*  
« *molécules, équivalents chimiques,* etc. Je choisirai de pré-

(1) Ouvrage publié en Suède en 1818, mais dont l'édition française ne parut qu'en 1819.

« fèrence la dénomination d'*atomes*, parce que, mieux qu'aucune  
« autre, elle exprime notre idée. » Pour Berzélius, on le voit,  
tous ces termes ont la même valeur. Il distingue ensuite des  
*atomes simples* ou *élémentaires* et des *atomes composés* :  
« Lorsque des atomes de deux corps différents sont combinés, il  
« en résulte un *atome composé*.... » Puis, il divise les atomes  
composés en atomes de 1<sup>er</sup>, de 2<sup>e</sup>, de 3<sup>e</sup> ordre, etc., suivant leur  
degré de complication.

Les proportions chimiques sont constituées par les poids rela-  
tifs des atomes ; mais ces proportions définies *en poids* (loi de  
Proust), on les observe aussi en *volumes*, dans les combinai-  
sons gazeuses (lois de Gay-Lussac) ; et c'est là le trait d'union  
entre les deux ordres de phénomènes. Laissons d'ailleurs la  
parole au grand maître : « En comparant ensemble les phéno-  
« mènes connus des combinaisons de substances gazeuses, nous  
« découvrons les mêmes lois de proportions fixes que celles que  
« nous venons de déduire de leurs proportions en poids ; ce qui  
« donne lieu à une manière de se représenter les corps qui  
« doivent se combiner à l'état de gaz. Je l'appellerai *théorie des*  
« *volumes*, pour la distinguer de la *théorie corpusculaire*, où  
« les corps sont représentés à l'état solide. Les degrés de com-  
« binaisons sont absolument les mêmes dans ces deux théories :  
« et ce qui dans l'une est nommé *atome*, est dans l'autre  
« appelé *volume*. »

Il paraît bien difficile de ne point identifier les atomes avec  
les volumes. « On a, par exemple, admis (Dalton) que l'eau est  
« composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène ;  
« mais comme elle contient deux volumes de ce dernier gaz sur  
« un volume du premier, on en a conclu que dans l'hydrogène  
« et les substances combustibles en général, le volume n'a que  
« la moitié du poids de l'atome, tandis que dans l'oxygène, le  
« volume et l'atome ont le même poids. Ceci n'étant qu'une sup-  
« position gratuite, dont la justesse n'est pas même susceptible  
« d'examen, il me paraît plus simple et plus conforme à la vrai-  
« semblance, d'admettre le même rapport de poids entre le  
« volume et l'atome dans les corps combustibles que dans l'oxy-  
« gène, puisque rien ne fait soupçonner qu'il y a entre eux une  
« différence. En considérant l'eau comme composée de deux

« atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, la théorie corpusculaire et celle des volumes s'identifient; en sorte que leur différence ne consiste que dans l'état d'agrégation où elles représentent les corps ».

Voici maintenant les raisons qui ont déterminé Berzélius à modifier les idées qu'il avait émises en 1813 :

« Bien qu'il paraisse, au premier abord, que la théorie des volumes devrait être plus facile à prouver par des faits, ils sont cependant si rares que, d'un très petit nombre, l'on est obligé d'inférer tous les autres. Nous ne connaissons encore que deux substances élémentaires dont nous puissions mesurer le volume à l'état de gaz : c'est l'hydrogène et l'oxygène (1). La simplicité de l'azote est devenue trop douteuse depuis la métallisation de l'ammoniaque par l'intermédiaire de la pile électrique, pour que nous puissions nous en servir comme d'une preuve bien décisive. Le volume d'autres substances peut être mesuré d'une manière indirecte, comme, par exemple, celui du carbone. Le gaz oxygène, en se combinant avec le carbone pour former le gaz oxyde de carbone, double son volume; d'où nous concluons que le volume ajouté est celui du carbone. Cependant nous verrons plus bas que cette conclusion pourrait n'être pas juste. Les volumes de la plupart des gaz ne peuvent donc pas être mesurés par des moyens directs; il faut les calculer d'une manière hypothétique, d'après les poids des combinaisons de ces corps avec l'oxygène, dont le volume nous sert de point de comparaison et de mesure pour tous les autres corps ».

Et plus loin :

« La théorie corpusculaire a sur celle des volumes l'avantage d'être plus étendue. Une grande partie des combinaisons inorganiques et la plupart des substances organiques ne peuvent passer à l'état de gaz; elles se décomposent au-dessous de la température nécessaire pour les gazéifier. C'est pour quoi la théorie des volumes se borne principalement aux corps inorganiques composés du premier ordre; mais c'est à

(1) Berzélius n'avait pas encore admis la nature élémentaire du chlore. Quant à l'azote, il le considérait comme formé de *nitrogène* et d'oxygène,

« la théorie corpusculaire à expliquer ce que c'est qu'un gaz ; et  
« cette définition servira de passage à l'autre théorie ».

« La théorie corpusculaire représente les gaz comme com-  
« posés d'atomes solides, qui, par une cause que l'on ne peut  
« encore expliquer d'une manière satisfaisante, se repoussent et  
« cherchent à s'éloigner mutuellement le plus possible. Nous  
« attribuons ce phénomène au calorique (dont la nature nous  
« est si peu connue, et qui, quand il est latent, échappe à nos  
« sens), d'autant plus que la force expansive est augmentée par  
« l'addition de calorique libre. Les phénomènes des proportions  
« chimiques paraissent prouver que *chaque gaz d'un corps*  
« *simple contient dans le même volume, mesuré à la même*  
« *température et à la même pression, un nombre égal*  
« *d'atomes* ; puisque, dans le cas opposé, la théorie corpuscu-  
« laire et celle des volumes ne pourraient pas marcher de front,  
« et conduiraient au contraire à des résultats différents ».

Cette loi ne s'applique pas aux gaz composés, car « dans les  
« gaz des corps composés, le nombre des atomes élémentaires  
« est égal ou supérieur à celui des atomes élémentaires dans les  
« gaz simples ; mais le nombre des atomes composés est toujours  
« inférieur à celui de ces derniers... »

De la longue citation que nous venons de faire, retenons, pour  
le moment, ce fait que Berzélius a formulé le principe suivant,  
d'ailleurs erroné, que : « *dans volumes égaux de gaz simples,*  
*mesurés dans les mêmes conditions de température et de*  
*pression, il y a le même nombre d'atomes* » (1). Nous revien-  
drons bientôt sur ce point.

C'est en s'appuyant à la fois sur les lois de Gay-Lussac, inter-  
prétées comme nous venons de le voir, et sur les proportions  
chimiques ou équivalents, que l'illustre savant établit les poids  
atomiques qui se trouvent à la fin de l'ouvrage dont nous avons  
donné des extraits (2).-

Dans le même livre, il proposa, pour la première fois, l'emploi  
des symboles et des formules chimiques dont nous nous servons  
aujourd'hui, et qui rendent de si grands services. Cette nota-

(1) Cela n'est vrai que pour les gaz *diatomiques*.

(2) Il les rapporta à l'oxygène fait=100 ; pour les rapporter à l'hydrogène  
fait=1, il suffit de les diviser par 6,2177.

tion, aussi simple qu'ingénieuse, a été adoptée partout. Les symboles, lettres initiales des noms latins des éléments, représentent les poids atomiques, et les formules des corps composés leurs poids moléculaires ; de sorte que les réactions peuvent être traduites en équations, ce qui permet d'abrégier beaucoup l'écriture et les explications.

En équivalents, on fait également usage de cette notation, mais il est bien évident que les symboles ainsi que les formules des corps composés représentent, la plupart du temps, des valeurs en poids différentes de celles qu'on leur attribue dans la théorie atomique.

Nous indiquons, du reste, dans cet ouvrage les moyens de passer des formules atomiques aux formules équivalentaires, et *vice versa*.

## V

Deux découvertes de la plus haute importance eurent lieu successivement en 1819 et en 1820 : l'une, *la loi de Dulong et Petit*, établissant la relation qui existe entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques des corps simples ; l'autre, *la loi de Mitscherlich ou loi de l'isomorphisme*.

Nous étudierons ces lois plus tard ; mais constatons dès maintenant qu'elles exercèrent une influence considérable sur les progrès de la théorie qui nous occupe ici. La forme même, sous laquelle leurs auteurs les firent connaître, venait corroborer les idées atomiques ; aussi Berzélius y eut-il recours pour modifier plusieurs des poids atomiques qu'il avait fixés précédemment. Il en résulta un nouveau système que l'illustre chimiste publia en 1826 et qui fut réédité tel quel, en 1835. Il légua à la postérité cette œuvre colossale qui lui coûta trente années de labeurs. Ce qui étonne surtout dans cet immense travail, c'est l'exactitude des nombres donnés qui se confondent sensiblement pour la plupart avec ceux que nous considérons comme vrais aujourd'hui. Il n'y a que douze éléments dont les poids atomiques actuels diffèrent de ceux adoptés par Berzélius, ce sont : ceux de l'argent et des métaux alcalins, qui ont été dédoublés, et ceux du cérium,

du Glucinium, du Lithium, du Sélénium, etc., qui ont été modifiés (1).-

Malgré la faveur dont le système atomique et la notation de Berzélius ont joui de 1820 à 1843 environ, c'est-à-dire pendant plus de vingt ans, certains savants ne s'y rallièrent jamais; de ce nombre étaient Gay-Lussac, Wollaston et le chimiste allemand Gmelin. Ce dernier éleva bientôt des objections; il combattit surtout une nouvelle conception, peu heureuse, il faut le dire, celle des *atomes doubles*, que Berzélius avait appliquée à certains corps dont les équivalents étaient le double des poids atomiques. En introduisant cette nouvelle notion dans la science, le chimiste suédois avait pour but de relier les équivalents aux poids atomiques, et il espérait par cela même faire taire ses opposants. D'après lui, les atomes de certains corps avaient la propriété d'entrer séparément en combinaison. Pour ces corps-là, les poids des atomes se confondaient avec les équivalents. Pour d'autres corps, au contraire, tels que l'hydrogène, le chlore, l'azote, etc., leurs atomes étaient unis deux à deux, et si intimement qu'ils ne pouvaient se séparer en entrant en combinaison; de là, le nom d'« *atomes doubles* » qu'il donnait à ces couples qui représentaient alors la plus petite quantité capable d'entrer en combinaison, c'est-à-dire la proportion ou « l'équivalent ».

Ainsi, l'eau était formée d'un atome double d'hydrogène uni à un atome d'oxygène. Berzélius ne la représentait plus, comme il l'avait fait d'abord, par la formule  $H^2O$ , mais par la formule  $\overline{H}O$ . (2) De même l'acide chlorhydrique était constitué par un atome double d'hydrogène uni à un atome double de chlore: on avait la formule  $\overline{H}Cl$ , au lieu de  $H^2Cl^2$ . L'ammoniaque était représentée par  $\overline{AzH^3}$  au lieu de  $Az^2H^6$ ; l'anhydride hypochloreux par  $\overline{Cl}O$ , au lieu de  $Cl^2O$ ; le protoxyde d'azote par  $\overline{Az}O$ , au lieu de  $Az^2O$ ; etc... Les formules nouvelles rappelaient, comme on voit, celles en équivalents:  $HCl$ ,  $AzH^3$ ,  $ClO$ ,  $AzO$ , etc., tout en conservant l'idée de l'atome. Cette concession, faite par Berzélius aux équivalentistes, ne parvint point à les désarmer: les atomes doubles

(1) On trouvera ces poids atomiques au chapitre VII.

(2) Les symboles barrés représentaient 2 atomes.



furent vivement battus en brèche. C'est qu'effectivement rien ne justifiait cette hypothèse que les combinaisons ne renferment pas moins de deux atomes d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode ou d'azote. Il était bien extraordinaire que les atomes simples de ces divers corps ne se trouvassent dans aucune combinaison, comme le faisait remarquer Gmelin. On était donc, à cette époque, parfaitement fondé à dire : les poids atomiques dédoublés ne sont pas acceptables ; ce sont les atomes doubles qui sont les véritables atomes ou poids atomiques : or, ces derniers sont les équivalents. On revenait ainsi au moins en partie aux idées de Dalton qui, on l'a vu, prenait dans l'eau le double atome d'hydrogène pour l'atome simple. La tentative de conciliation, faite par Berzélius, au lieu d'amener une entente, aboutissait donc plutôt à la condamnation des principes de sa notation.

Berzélius attribuait ainsi à certains corps une molécule double de ce qu'elle est réellement. Nous savons, en effet, aujourd'hui, que si les formules  $H^2O$ ,  $Cl^2O$ ,  $Az^2O$ , etc., représentent 2 volumes de vapeur, les formules  $H^2Cl^2$ ,  $H^2Br^2$ ,  $H^2I^2$ ,  $Az^2H^2$ , etc., correspondent à 4 volumes de vapeur ; ces dernières doivent donc être dédoublées pour représenter les véritables grandeurs moléculaires ; car nous verrons bientôt que la règle est la suivante : Si la molécule d'eau  $H^2O$  occupe 2 vol., la molécule de tout autre corps occupe également 2 vol.

## VI

Nous avons vu, dans les pages précédentes, comment Berzélius avait interprété la loi des volumes. Cette conception particulière, tout inexacte qu'elle fût, eut cependant un bon côté : elle excita les recherches des savants et elle conduisit à la notion des gaz *polyatomiques*, comme nous allons le voir.

La constitution des corps passionnait alors l'esprit des chimistes les plus éminents. Les déterminations des densités de vapeurs devaient nécessairement avoir une grande importance dans cette question : Dumas et Mitcherslich s'engagèrent dans cette voie.

Les poids atomiques de Berzélius étaient en partie basés sur les densités gazeuses et sur ce principe qu'il croyait bien établi, à savoir : que *les gaz renferment, à volumes égaux, le même nombre d'atomes*. Or, ce n'était là qu'une interprétation défec- tueuse de la loi des volumes, et il est arrivé que cette propo- sition, s'est trouvée en désaccord avec l'expérience pour les vapeurs du mercure, du soufre, du phosphore, de l'arsenic.

En effet, Dumas a trouvé que la densité de vapeur du mercure est égale à 6,976, ou à 100,73, si on la rapporte à celle de l'hydro- gène, soit sensiblement 100. Ce chiffre devrait donc représenter le poids atomique du mercure, celui de l'oxygène étant 16, et dans l'oxyde mercurique  $HgO$ , il devrait y avoir 100 de mercure et 16 d'oxygène. Mais nous savons que ce composé renferme en réalité le double de mercure, soit 200 pour 16 d'oxygène. On en tire cette conclusion que volumes égaux d'oxygène et de vapeur de mercure ne renferment pas le même nombre d'atomes, comme le voulait Berzélius. La vapeur de mercure devrait être deux fois plus dense pour concorder avec l'hypothèse que nous discutons.

La densité de vapeur du soufre, prise également par Dumas, vers  $500^{\circ}$ , est égale à 96, si on la rapporte à l'hydrogène, tandis que le poids atomique attribué au soufre est 3 fois plus faible, c'est-à-dire 32. De même, les densités de vapeur du phosphore = 62,8 et de l'arsenic = 150 (cette dernière déterminée par Mit- scherlich), sont deux fois plus fortes que ne l'indiquent leurs poids atomiques : 31 pour le premier corps, 75 pour le second. (1)

(1) Il nous paraît intéressant de transcrire ici les réflexions qu'a inspirées à Berzélius la connaissance de ces faits qui étaient de nature à ébranler fortement son système.

Voici ce qu'il dit à ce sujet, en 1835, dans la deuxième édition de sa *Théorie des proportions chimiques*; p. 28 :

« On admet avec beaucoup de probabilité que les gaz permanents ou coë-  
« cibles des corps simples contiennent le même nombre d'atomes sous le même  
« volume, à température et à pression égales. Cependant les ingénieuses expé-  
« riences de M. Dumas ont prouvé que cette même supposition n'est point  
« admissible pour les vapeurs, c'est-à-dire pour les gaz qui ne peuvent exister  
« qu'à des températures élevées. Par un procédé de son invention, M. Dumas  
« a déterminé le poids spécifique de plusieurs vapeurs, entre autres de celles  
« d'iode, de soufre, de phosphore et de mercure. Dans celles d'iode, le nombre  
« d'atomes dans un volume donné est le même que dans les gaz permanents ;  
« mais la vapeur du phosphore paraît contenir deux et celle du soufre trois fois  
« le nombre d'atomes dans un égal volume d'un gaz, en considérant toutefois

De cette contradiction entre les résultats de l'expérience et l'hypothèse que la constitution des gaz simples et des vapeurs des corps simples est la même, Gmelin conclut définitivement que le système de Berzélius devait être abandonné. Presque tous, on pourrait dire, tous les chimistes pensèrent comme lui, et l'on en revint aux équivalents.

Mais voici une conséquence très importante des faits qui précèdent, que Gmelin tira lui-même, et que nous devons enregistrer dès maintenant pour nous rendre compte du développement de la théorie atomique : si l'on conserve aux corps dont nous venons de parler, ceux qui font exception à la règle posée par Berzélius, leurs poids atomiques, tels que les avait établis ce savant, et tels qu'on les admet encore aujourd'hui, on arrive à distinguer des gaz *monoatomiques*, *diatomiques*, *tétratomiques*, *hexatomiques*.

En effet, Berzélius avait dit : Les volumes gazeux sont les atomes. Les densités gazeuses (c'est-à-dire les poids de l'unité

« le poids de l'atome comme étant connu par d'autres moyens. La vapeur du mercure, au contraire, ne contient que la moitié de ce nombre. Cette observation pourrait jeter des doutes sur l'exactitude des autres moyens que nous possédons pour déterminer les poids atomiques si la vapeur du soufre ne se trouvait point parmi celles qui ont été pesées, parce que le poids de l'atome du soufre est déterminé par plusieurs moyens divers, qui tous donnent la même valeur, de manière qu'on peut le considérer comme parfaitement connu. D'ailleurs, le soufre fait partie de deux gaz coércibles, c'est-à-dire du gaz acide sulfureux et du gaz hydrogène sulfuré, dont la constitution atomique paraît être entièrement conforme à celle d'autres gaz coércibles ou permanents composés de la même manière. On peut donc en tirer cette conséquence que, dans les vapeurs des corps simples, le rapport entre le volume et le nombre des atomes est sujet à des variations, qui cependant paraissent être des multiples ou des sous-multiples du nombre d'atomes contenus dans un égal volume d'un gaz permanent ou coércible d'un corps simple. »

Plus loin, Berzélius compare les vapeurs du soufre et du phosphore à des gaz composés :

« On peut concevoir qu'il y ait, non de simples atomes, mais des groupes d'atomes qui se repoussent mutuellement, et que, par conséquent, la constitution de ces vapeurs imite celle des gaz composés et que leur condensation est due à la même cause que celle qu'on observe dans les gaz composés. Quant à la vapeur de mercure, qui n'a que la moitié de la densité qu'elle devait posséder, elle n'admet pas la même explication. Mais c'est le seul corps gazeiforme composé d'atomes très pesants dont on a pris le poids spécifique, et nous ignorons quelle influence cette pesanteur des atomes peut exercer. Peut-être entraîne-t-elle des répulsions à des distances doubles, triples de celles des atomes plus légers. Mais il est facile de se tromper en voulant trop conclure, lorsque les données ne sont ni assz sûres ni assez nombreuses. »

de volume) sont donc proportionnelles aux poids des atomes ou poids atomiques. Cela est encore vrai aujourd'hui, mais seulement pour un certain nombre de corps simples, tels que l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, l'azote (voir le tableau de la page 27); car on a, pour ces corps — en désignant par D. G. leurs densités gazeuses rapportées à l'hydrogène et par P. A. leurs poids atomiques rapportés également à l'hydrogène — :

$$D.G. = P.A. \quad \text{ou} \quad \frac{D.G.}{P.A.} = 1.$$

L'unité de volume renferme 1 atome et dans deux volumes (ce qu'on appelle aujourd'hui la molécule), il y a 2 atomes. Ces gaz sont donc *diatomiques*.

Si maintenant, pour le mercure, le phosphore, l'arsenic et le soufre, nous prenons les mêmes rapports avec les données que nous possédons, nous aurons :

	Dans l'unité de volume.	Dans 2 volumes (une molécule.)	Gaz.
	Atomes.	Atomes.	
Pour le Mercure...	$\frac{D.G.. 100}{P.A.. 200}$	$= 0,50 \dots 1$	.. Monoatomique (1).
Pour l'hydrogène, le chlore, le brome, l'io- de, l'azote, l'oxygène.	$\frac{D.G.}{P.A.}$	$= 1,00 \dots 2$	.. Diatomiques.
Pour le Phosphore.	$\frac{D.G.. 62,8}{P.A.. 31}$	$= 2,00 \dots 4$	.. Tétratomique.
Pour l'Arsenic.....	$\frac{D.G.. 150}{P.A.. 75}$	$= 2,00 \dots 4$	.. Tétratomique.
Pour le Soufre.....	$\frac{D.G.. 96}{P.A.. 32}$	$= 3,00 \dots 6$	.. Hexatomique.

(1) Ces expressions mono., di., etc., atomiques, n'ont pas ici le même sens que celui qu'on leur donne habituellement, comme nous le verrons plus loin. Ainsi, par exemple, quand on dit : la vapeur de mercure est *monoatomique*, on entend exprimer par là que sa molécule ne contient qu'un seul atome. Si l'on dit, au contraire, le mercure est un métal *diatomique*, on fait allusion à sa puissance de combinaison ou de substitution, qui est égale à 2. On se sert encore, pour exprimer le même fait du mot *divalent*, ce qui est préférable; on évite ainsi la confusion qui ne manquerait pas de se faire et que nous avons voulu prévenir par cette note explicative.

Ainsi, en même temps que la tentative de Berzélius éprouvait un échec, une notion précieuse était acquise à la science, celle des gaz polyatomiques.

## VII

Nous avons signalé les imperfections et les inconvénients que présentaient la notation et le système de poids atomiques de l'illustre Suédois. Tout cela tenait à une fausse interprétation de la loi des volumes. Le grand promoteur de la théorie atomique n'avait envisagé que les atomes primordiaux : c'est à eux qu'il appliquait son hypothèse, au lieu de l'appliquer comme il l'aurait fallu aux *atomes composés* (molécules), ce qui lui eût alors permis de lever bien des difficultés.

Pourtant, dès 1811, le physicien italien, Amedeo Avogadro, s'appuyant sur les lois de Gay-Lussac, avait publié un travail spéculatif sur la constitution des gaz, qui était de nature à jeter un grand jour sur la question ; trois ans plus tard, en 1814, Ampère, physicien français, partant de considérations d'un autre ordre que celles qui avaient guidé Avogadro, ne connaissant pas d'ailleurs le mémoire de ce dernier, arrivait néanmoins aux mêmes conclusions que lui dans la manière de se représenter la constitution physique des gaz. Voici la substance de l'hypothèse de ces deux physiciens :

Tous les gaz, qu'ils soient simples ou composés, sont constitués par des particules extrêmement petites, qui sont séparées les unes des autres, par des distances telles qu'elles n'exercent entre elles aucune attraction ; elles n'obéissent qu'à l'action répulsive de la chaleur. Ces particules ne sont pas les atomes : ce sont des groupes d'atomes, sécables par les agents chimiques, c'est-à-dire des *molécules*. *Tous les gaz, simples ou composés, renferment dans un même volume le même nombre de molécules, à conditions égales de température et de pression. Par conséquent, les poids relatifs de ces molécules sont proportionnels aux densités* (1).

(1) Avogadro (*Journal de physique*, 1811, t. XXXIII, p. 58) appelle les deux sortes de corpuscules ultimes *molécules intégrantes* et *molécules élémentaires*. Les molécules intégrantes des gaz simples ou des vapeurs des corps sim-

Ainsi s'explique ce fait que les gaz se dilatent ou se compriment à peu près de la même manière, sous l'influence des mêmes variations de température et de pression.

Remarquons et notons bien les points essentiels qui caractérisent l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, que l'on trouve aujourd'hui à la base de la théorie atomique : 1<sup>o</sup> Distinction entre deux sortes de dernières particules, les *molécules* et les *atomes*; 2<sup>o</sup> Répartition en égal nombre, dans volumes égaux de gaz simples ou composés, non plus des atomes, mais des *molécules*. Berzélius négligea ou ignora cette opinion sur la constitution des gaz. Gaudin l'a reproduite, en 1833, dans un mémoire remarquable (*Annales de chimie et de physique*, 2<sup>me</sup> série, t. LII, p. 113), en établissant très nettement la distinction entre les molécules et les atomes (ce sont les mêmes termes que nous employons aujourd'hui), et en l'appliquant très exactement à la détermination d'un certain nombre de poids atomiques. Malgré sa valeur, ce travail passa presque inaperçu; car l'hypothèse dont il s'agit tomba dans l'oubli jusqu'au jour où Gerhardt, par des considérations d'ordre purement chimique, appela de nouveau sur elle l'attention des savants.

Voyons la part que prit le brillant chimiste français (Gerhardt) au progrès de la théorie atomique.

## VIII

Gerhardt s'annonça de bonne heure comme un réformateur. Si nous ne nous trompons, son premier mémoire, inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, t. LXXII, date de 1839 (1); il n'avait alors que 23 ans. En 1842, il fit à l'Académie une com-

ples, sont composées d'un certain nombre de molécules élémentaires de même espèce. Les molécules intégrantes des gaz et des vapeurs composés résultent de l'union d'un certain nombre de molécules élémentaires d'espèces différentes.

Ampère (*Annales de chimie*, t. XC, p. 43) désigne les derniers degrés de division des gaz sous les noms de *particules* et de *molécules*. Les premières correspondent aux molécules intégrantes d'Avogadro : ce sont elles que nous appelons aujourd'hui tout court : *molécules*, et les molécules élémentaires d'Avogadro (molécules d'Ampère) ne sont autre chose que les *atomes*.

(1) Ce mémoire a trait aux *sels copulés*, combinaisons que forment certains acides en s'unissant à des matières organiques neutres ou déjà acides,

munication importante, sous le titre : « *Recherches sur la classification chimique des substances organiques.* » L'année suivante, il développa ses idées d'une manière plus complète dans un travail inséré dans les *Annales de chimie et de physique* (3<sup>e</sup> série), t. VII, p. 129, et t. VIII, p. 238, et en 1844, il publiait son « *Précis de chimie organique* ».

Dans cet ouvrage, remarquable par les vues nouvelles qu'il renferme, le jeune maître fait connaître les équivalents qu'il convient d'adopter, selon lui, et les formules qui doivent être attribuées aux corps composés. Rapportons textuellement ce qu'il dit, au début du chapitre « *Equivalents* » :

« De toutes les théories inventées par les chimistes, la seule  
« dont la vérité soit incontestable, c'est, sans contredit, la théo-  
« rie des équivalents ou des proportions multiples, suivant les-  
« quelles les corps se combinent en poids ou en volumes. Sous  
« ce rapport tous les savants sont d'accord quant aux faits de  
« l'expérience, mais ils diffèrent dans l'interprétation philoso-  
« phique des phénomènes. Depuis la découverte de la loi de  
« M. Gay-Lussac, sur les combinaisons des gaz, la théorie ato-  
« mique, qui n'est qu'un commentaire de celle des équivalents, a  
« été souvent modifiée on peut dire d'une manière fort arbitraire ;  
« car, à l'heure qu'il est, notre système scientifique présente à  
« cet égard une confusion extrême. Qu'on se rappelle, en effet,  
« les anomalies nombreuses touchant la signification des mots  
« *atome, équivalent* et *volume* : tantôt *atome* et *équivalent*  
« sont synonymes, tantôt 2 atomes (1 atome double de M. Berzé-  
« lius) font un seul équivalent, tantôt enfin un volume corres-  
« pond à un atome, tandis que dans d'autres cas il faut plusieurs  
« volumes pour constituer l'atome d'un corps simple.

« La gravité de ces divergences a été comprise d'un grand  
« nombre de savants qui, se dégageant de toute préoccupation  
« théorique, renoncent aujourd'hui à l'emploi des atomes dans  
« les formules écrites, pour ne se servir, à l'exemple des chi-  
« mistes anglais, que des équivalents déduits de la composition  
« de l'eau. Ils considèrent ce corps comme renfermant équiva-  
« lents égaux d'hydrogène et d'oxygène HO, et mettent, par  
« conséquent, égal à 12,5 le poids de l'équivalent de l'hydro-

« gène, celui de l'oxygène étant 100 (1). Mais ils n'aplanissent  
 « qu'une partie des difficultés, puisque les mêmes anomalies  
 « persistent toujours relativement aux volumes, dont les pro-  
 « portions, dans les combinaisons chimiques, sont cependant  
 « une chose tout aussi constante et tout aussi simple que les  
 « proportions en poids ».

On voit, d'après cette citation, que Gerhardt, tout en faisant le procès de la théorie atomique telle qu'on l'envisageait alors, n'épargne pas non plus les équivalents admis à son époque, pour cette raison qu'ils ne représentent pas les proportions en volumes. La critique du savant était des mieux fondées; la loi des volumes était, en effet, complètement laissée dans l'ombre par les formules qui servaient à la représentation des corps. Les équivalents du soufre et de l'oxygène ne correspondaient qu'à un seul volume de vapeur, tandis que ceux de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, etc., formaient deux volumes. L'eau, l'acide sulfhydrique, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, etc., avaient des formules représentant deux volumes de vapeur, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, le bioxyde d'azote, etc., correspondaient à 4 volumes d'après leurs formules.

Il n'y avait pas non plus d'unité dans la manière dont les chimistes, qui avaient conservé jusque-là l'hypothèse atomique, représentaient les molécules organiques, comme on en pourra juger par les exemples suivants :

	Berzélius.	Liebig.	Dumas.
Alcool ordinaire.....	$C^4H^{12}O^2$	$C^6H^{12}O^2$	$C^8H^{12}O^2$
Ether ordinaire.....	$C^4H^{10}O$	$C^6H^{10}O$	$C^8H^{10}O$
Ethylène.....	$C^2H^4$	$C^4H^8$	$C^8H^8$
Acide benzoïque.....	»	$C^{14}H^{12}O^4$	$C^{28}H^{12}O^4$
Chlorure de benzoyle...	$C^4H^3OCl^6$	$C^{14}H^{10}O^2Cl^2$	$C^{28}H^{10}O^2Cl^2$

Pour ces trois savants (Dumas, Liebig et Berzélius), l'atome d'oxygène pesait 8, celui de l'hydrogène 0,50. Mais Berzélius et Liebig faisaient l'atome de carbone C=6, tandis que Dumas prenait C=3.

(1) C'est-à-dire 8 pour l'oxygène, si l'on fait H=1.



Gerhardt s'attacha à faire disparaître ces inconvénients dans la notation, et voici sur quelles bases il établit sa réforme :

Une molécule d'un corps composé est la plus petite quantité de ce corps qui puisse exister à l'état libre, qui puisse entrer dans une réaction ou en sortir. Pour fixer rigoureusement les grandeurs relatives des molécules — car ce n'est que d'une manière relative qu'elles peuvent être mesurées — il convient de faire choix d'une unité de molécule à laquelle on rapporte toutes les autres. « Quant à l'unité de molécule, il n'est pas de corps qui convienne mieux que l'eau dont les éléments, si dissemblables par leurs aptitudes chimiques, interviennent dans le plus grand nombre des réactions connues. » Il considère l'eau  $H^2O=2$  volumes de vapeur comme composée de 2 atomes ou volumes d'hydrogène et de 1 atome ou volume d'oxygène. C'est à cette molécule qu'il faut comparer les molécules de tous les autres corps. On peut donc formuler la proposition suivante :

La molécule de tous les corps à l'état de gaz ou de vapeur occupe 2 volumes, si la molécule d'eau occupe elle-même 2 volumes ou, ce qui revient au même, si l'atome d'hydrogène occupe 1 volume.

Partant de ce principe, Gerhardt a dédoublé les formules organiques ou minérales représentées par 4 volumes de vapeur de manière à exprimer leur molécule par 2 volumes.

Comment Gerhardt fut-il amené à opérer ces changements ? C'est ce que nous allons examiner en empruntant d'abord à son « *Précis de chimie* » quelques-unes de ses propres réflexions sur ce sujet :

« Nous avons signalé, dit-il, y a quelque temps, une singulière anomalie que les chimistes ont introduite dans la notation des formules.

« En chimie minérale, ils ont pris pour terme de comparaison, auquel tous les équivalents se rapportent, un poids de 100 oxygène, tandis qu'en chimie organique ils ont adopté pour le même usage un poids de 200. Ils ont donc attribué à l'équivalent de l'oxygène organique un poids double de celui de l'oxygène minéral.

« Nous nous sommes aperçu de cette erreur en analysant un grand nombre de réactions organiques, dans lesquelles nous

« avons toujours vu intervenir, lorsqu'il s'agissait de l'acide  
 « carbonique et de l'eau,  $C^2O^4$  ou  $H^4O^2$ , c'est-à-dire des quan-  
 « tités doubles de celles qu'on considère comme équivalents en  
 « chimie minérale. Ce fait s'accordait avec cette autre circons-  
 « tance que dans toutes les formules organiques suffisamment  
 « contrôlées par l'expérience (1), les équivalents de carbone et  
 « d'oxygène étaient représentés par des nombres pairs, et les  
 « équivalents d'hydrogène par des nombres divisibles par 4.

« Il est inutile que nous rapportions ici tous les arguments  
 « que nous avons fait valoir pour prouver le désaccord qui  
 « règne aujourd'hui entre les formules minérales et les formules  
 « organiques.

« D'ailleurs, de quelque manière qu'on interprète ces anoma-  
 « lies, on ne pourra, en définitive, opter qu'entre les deux con-  
 « clusions suivantes : ou  $H^4O^2$  et  $C^2O^4$  (2), représentant un seul  
 « équivalent, ou ils en expriment deux. Dans la première sup-  
 « position, il faudrait donc doubler les formules de chimie miné-  
 « rale afin de les faire accorder avec les formules organiques :  
 « c'est ce que nous avons d'abord proposé de faire. Dans l'au-  
 « tre hypothèse, il faudrait, au contraire, prendre la moitié de  
 « la plupart d'entre les formules organiques : nous nous sommes  
 « aujourd'hui décidé pour ce dernier parti ».

Il y avait donc erreur dans la fixation des équivalents du car-  
 bone et de l'oxygène ; car il serait vraiment extraordinaire que  
 dans aucune réaction il ne pût se former un seul équivalent (une  
 seule molécule) d'acide carbonique ou un seul équivalent (molé-  
 cule) d'eau. Puisque la plus petite quantité d'acide carbonique  
 qui se produit dans une réaction est 44, soit  $C^2O^4$  (formule dans  
 laquelle on a fait  $C=6$  et  $O=8$ ), on doit admettre que dans cette  
 quantité il n'y a qu'un seul atome de carbone, et l'on doit repré-  
 senter l'acide carbonique par  $CO^2$ , formule dans laquelle on fera  
 $C=12$  et  $O=16$ . De même pour l'eau :  $H^4O^2=18$  représentant la  
 plus faible quantité qui puisse prendre naissance dans les réac-

(1) Et représentées par 4 volumes de vapeur.

(2) Ce sont les formules usitées alors d'après Berzélius, et dans lesquelles  
 $H=1$  et  $O=8$ . Rappelons que les symboles barrés représentent 2 atomes, et si  
 $H=1$  on a  $H=0,50$ . Il en résulte que les formules  $H^4O^2$  et  $C^2O^4$  correspondent  
 aux quantités suivantes :  $H^4O^2=18$  et  $C^2O^4=44$ .

tions, il est rationnel de supposer qu'il n'y a dans cette quantité qu'un seul atome d'oxygène, et d'exprimer la composition de l'eau par  $H^2O$ , formule où l'on fait  $H=1$  et  $O=16$ .

Gerhardt montre ensuite comment ces erreurs se sont glissées dans la science; nous en aurons l'explication par ce qui va suivre :

Avant lui, Laurent, son ami, avait fait remarquer l'analogie qui existe entre les protoxydes et l'eau. Gerhardt reprit cette idée, et comparant les métaux à l'hydrogène, il admit que les protoxydes sont des composés présentant une constitution semblable à celle de l'eau. Ce corps, renfermant 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'oxygène, et sa formule étant par conséquent  $H^2O$ , les protoxydes doivent eux-mêmes contenir 2 atomes de métal pour 1 atome d'oxygène, et leur formule générale est  $M^2O$  et non pas  $MO$ , ce qui entraîne le dédoublement des poids atomiques actuels des métaux. « Si, dit-il, l'on avait considéré « atomes et équivalents comme synonymes (1), et qu'on n'eût « pas cherché à construire les éléments des oxydes dans les « formules des sels organiques (2), celles-ci ne seraient pas de « moitié trop fortes. En effet, l'eau et les oxydes correspon- « dants étant considérés comme  $M^2O$  et non pas comme  $MO$ , la « marche la plus naturelle à suivre eût été de considérer comme « équivalent de la matière organique, par exemple, dans le cas « de l'acide acétique, la quantité de sel qui renfermait un seul « équivalent (atome) de métal :

Par suite, on aurait eu :

Acide acétique. . . $C^2H^4O^2$	Acide chloracétique. . . $C^2HCl^3O^2$
Acétate d'argent. $C^2H^3AgO^2$	Chloracétate d'argent. $C^2AgCl^3O^2$

« Mais, au lieu de cela, on a toujours pris pour base une quan-

(1) Dans le *Précis de Chimie*, auquel nous empruntons ce passage, Gerhardt désigne les *molécules* sous le nom d'*équivalents*. Il considère les mots *volumes*, *atomes*, *équivalents*, comme synonymes pour les corps simples. Il y avait dans l'emploi de ces termes une confusion qui a disparu plus tard.

Dans son « *Traité de Chimie organique*, » qui fut publié de 1853 à 1856, Gerhardt se sert des mots *atomes* et *molécules*, et leur signification respective s'y montre nettement.

(2) On admettait alors dans un sel la préexistence d'un oxyde métallique et d'un acide anhydre,

« tité de métal double de celle qui figure dans les formules précédentes, de sorte que les formules sont devenues nécessairement trop fortes, comme celles-ci :

Acide acétique.  $C^4H^8O^4$  Acide chloracétique.  $C^4H^2Cl^6O^4$   
Acétate d'argent  $C^4H^6Ag^2O^4$  Chloracétate d'argent  $C^4Ag^2Cl^6O^4$  (1)

Ayant réduit à la moitié les poids atomiques des métaux donnés par Berzélius, Gerhardt a donc dédoublé la formule de l'acide acétique  $C^4H^8O^4$  du savant suédois, parce que cet acide étant monobasique, on doit admettre que ses sels ne renferment qu'un seul atome de métal. C'est ainsi qu'il faut représenter l'acétate d'argent par  $C^2H^3AgO^2$ , l'acétate de potassium par  $C^2H^3KO^2$ , etc., et enfin l'acide acétique devient  $C^2H^4O^2$  (2), formule qui correspond d'ailleurs à 2 volumes de vapeur comme celle de l'eau  $H^2O$ . Les formules des divers acides monobasiques ont dû subir le même dédoublement, et en général toutes celles des composés organiques ont été amenées à représenter 2 volumes. Cette réforme importante atteignit aussi, nous l'avons déjà dit, un certain nombre de composés minéraux ; car, tandis que les sulfates, les carbonates, et en général les sels formés par des acides bibasiques étaient bien représentés, les formules des nitrates, des chlorures, des bromures, de la plupart des métaux, etc..., devaient être dédoublées : c'est ce que fit le savant français.

Pour ne parler que d'une seule série de ces derniers composés, les chlorures, par exemple, Berzélius les représentait par  $NaCl^2$ ,  $KCl^2$ ,  $AgCl^2$ ,  $PbCl^2$ ,  $ZnCl^2$ ,  $CuCl^2$ , etc., formules analogues à celle de l'acide chlorhydrique,  $H^2Cl^2$ . Cette dernière avait été fixée en déterminant la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer une molécule d'oxyde d'argent renfermant 216 (1 atome) d'argent. Or, Berzélius avait pris, pour le poids atomique de ce métal, un nombre double (216) de ce qu'il est réellement (108). En se basant sur ce dernier chiffre (108) on est amené à représenter la molécule de l'acide chlorhydrique par  $HCl$ , et les

(1) Remarquons toutefois, dit Gerhardt (en note), que  $Ag^2$  est exprimé par tous les chimistes par  $Ag$  équivalant à  $H^2$ .

(2) Ce sont les formules que nous employons aujourd'hui.

formules des chlorures métalliques sont elles-mêmes réduites à NaCl, KCl, AgCl, PbCl, ZnCl, CuCl, etc... Ces dernières modifications n'étaient pas toutes également heureuses, comme nous allons le voir.

Le dédoublement des poids atomiques des métaux, de manière à représenter leurs oxydes par les formules  $\text{Na}^2\text{O}$ ,  $\text{K}^2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^2\text{O}$ ,  $\text{Pb}^2\text{O}$ ,  $\text{Zn}^2\text{O}$ ,  $\text{Cu}^2\text{O}$ ,  $\text{Mg}^2\text{O}$ ,  $\text{Hg}^2\text{O}$ , etc..., au lieu de NaO, KO, AgO, PbO, ZnO, CuO, MgO, HgO, etc... Ce dédoublement, disons-nous, était parfaitement justifié en ce qui concerne les trois premiers métaux : sodium, potassium et argent ; car Berzélius avait pris pour les représenter des nombres doubles de ceux qu'on leur attribue aujourd'hui. Mais Gerhardt a dépassé le but en étendant cette réduction aux poids atomiques des autres métaux. Il est vrai qu'en agissant ainsi, il ne s'appuyait pas seulement sur l'analogie de composition entre les protoxydes et l'eau, il invoquait aussi, comme un argument d'un grand poids, la densité de vapeur du mercure, qui assigne, comme nous l'avons déjà vu, la formule  $\text{Hg}^2\text{O}$  à l'oxyde mercurique ; d'où il résulterait que le poids atomique du métal serait 100, au lieu de 200, nombre qu'on admet actuellement. Mais les raisons mises en avant par Gerhardt tombent aujourd'hui devant des considérations qui ont plus de valeur. Nous savons, en effet, que pour ce qui est du mercure, les chlorures, bromures et iodures de ce métal, réduits en vapeur, ont une densité qui conduit à un poids atomique double de celui qu'avait adopté le chimiste réformateur. En outre, l'application de la loi des chaleurs spécifiques donne le même résultat pour le mercure et pour la plupart des autres métaux, dont les poids atomiques avaient été dédoublés à tort.

Gerhardt, dans son ardeur novatrice, s'est donc laissé entraîner trop loin par cette faculté puissante de généralisation dont il était doué et qui constituait, on peut dire, l'une des caractéristiques de son génie.

Quoi qu'il en soit, sous son impulsion, la théorie atomique venait de faire un pas immense. Pour la première fois, on voit apparaître, dans un ouvrage devenu classique (son *Traité de chimie organique*, 4<sup>me</sup> partie, 1856) la distinction nettement établie entre l'atome et la molécule. La loi de Gay-Lussac reprend ses droits dans la représentation des corps gazeux par les for-

mules. Toutes les molécules sont ramenées à la même unité  $H^2O=2$  volumes de vapeur et, par cela même, rendues comparables, comme on peut en juger par le tableau suivant :

Eau.....	$H^2O$	$=2$ vol.	Acide carbonique anhydre .	$CO^2$	$=2$ vol.
Hydrogène sulfuré.....	$H^2S$	$=2$ vol.	Ammoniaque.....	$AzH^3$	$=2$ vol.
Acide sulfureux anhydre..	$SO^2$	$=2$ vol.	Hydrogène phosphoré....	$PhH^3$	$=2$ vol.
Acide sulfurique anhydre .	$SO^3$	$=2$ vol.	Acide nitrique anhydre...	$Az^2O^5$	$=2$ vol.
Acide chlorhydrique ....	$HCl$	$=2$ vol.	Acide nitrique hydraté...	$AzO^3H$	$=2$ vol.
Acide bromhydrique ....	$HBr$	$=2$ vol.	Protoxyde d'azote.....	$Az^2O$	$=2$ vol.
Acide iodhydrique .....	$HI$	$=2$ vol.	Formène ou gaz des marais.	$CH^4$	$=2$ vol.
Acide hypochloreux anhydre.	$Cl^2O$	$=2$ vol.	Aldéhyde .....	$C^2H^4O$	$=2$ vol.
Acide hypochloreux hydraté.	$ClOH$	$=2$ vol.	Acide acétique.....	$C^2H^4O^2$	$=2$ vol.
Acide chloreux hydraté ..	$ClO^2H$	$=2$ vol.	Alcool.....	$C^2H^6O$	$=2$ vol.
Acide chlorique hydraté..	$ClO^3H$	$=2$ vol.	Ether ordin. (oxyde d'éthyle)	$C^4H^{10}O$	$=2$ vol.
Oxyde de Carbone.....	$CO$	$=2$ vol.	Acide benzoïque.....	$C^7H^6O^2$	$=2$ vol.
Hydrogène libre. HH			Hydrure d'hydrogène..		$=2$ volumes.
Chlore libre..... ClCl			Chlorure de chlore....		$=2$ vol.
Brome libre..... BrBr			Bromure de brome....		$=2$ vol.
Iode libre..... II			Iodure d'iode.....		$=2$ vol.
Oxygène libre.. OO			Oxyde d'oxygène.....		$=2$ vol.
Soufre libre.... SS			Sulfure de soufre.....		$=2$ vol.
Azote libre..... AzAz			Azoture d'azote.....		$=2$ vol.
etc.			etc.		

L'inspection de ce tableau montre que la molécule des corps simples eux-mêmes est représentée par 2 volumes de vapeur. A l'état libre, ces corps sont de véritables combinaisons qui résultent de l'union, de la soudure de deux atomes de même nature. Le chlore libre, comme disait Gerhardt, est du chlorure de chlore, comparable au chlorure de brome, au chlorure d'iode, etc... L'hydrogène libre est de l'hydrure d'hydrogène, et ainsi de suite. La même manière de voir s'applique, d'après Gerhardt, à tous les corps simples à l'état gazeux.

Nous verrons au chapitre « *Discussion de la théorie atomique* » des arguments en faveur de l'opinion qui veut que la plupart des éléments possèdent 2 atomes dans leur molécule; mais nous verrons aussi que ce n'est point là un fait général;

nous l'avons déjà indiqué précédemment (voir p. 36) : ainsi les molécules du phosphore et de l'arsenic sont  $\text{P}^4$  et  $\text{As}^4$  ; elles renferment donc 4 atomes.

De ce fait que  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}^2\text{O}$ ,  $\text{AzH}^3$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ , etc., etc..., occupent le même volume de vapeur que la molécule d'eau  $\text{H}^2\text{O}=2$  volumes ou, ce qui revient au même, que la molécule d'hydrogène  $\text{H}^2=2$  volumes ( $\text{H}=1$  et  $\text{O}=16$ ), il résulte nécessairement que les rapports entre les poids moléculaires de  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}^2\text{O}$ ,  $\text{AzH}^3$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ , etc., etc., et les poids moléculaires de l'eau  $\text{H}^2\text{O}=18$  ou de l'hydrogène  $\text{H}^2=2$ , sont les mêmes que ceux qui existent entre les densités gazeuses des premiers corps et les densités gazeuses des seconds. Un exemple fera plus facilement saisir ces relations. Le poids moléculaire de l'acide acétique est 60 ; sa densité gazeuse  $=2.083$  ; la densité de la vapeur d'eau  $=0,6234$  ; celle de l'hydrogène  $=0,06927$ .

D'après ce qui précède, on a évidemment, en prenant pour terme de comparaison la molécule d'eau :

$$\frac{60}{18} = \frac{2,083}{0,6234}$$

En comparant à  $\text{H}^2$ , on a :

$$\frac{60}{2} = \frac{2,083}{0,06927}$$

Si donc, nous désignons par P.M. le poids moléculaire inconnu d'un corps dont on a pu prendre la densité gazeuse D.G, nous avons les relations suivantes :

1<sup>o</sup> En rapportant à la molécule d'eau, comme le faisait Gerhardt :

$$\frac{\text{P.M.}}{18} = \frac{\text{D.G}}{0,6234}$$

2<sup>o</sup> En rapportant à la molécule d'hydrogène, comme on le fait aujourd'hui :

$$\frac{\text{P.M.}}{2} = \frac{\text{D.G}}{0,06927}$$

De la première égalité, nous tirons :

$$\text{P.M.} = \frac{\text{D.G} \times 18}{0,6234}$$

Et en effectuant la division :

$$P.M. = D.G. \times 28,88.$$

La deuxième égalité conduit à la même formule ; car on en tire :

$$P.M. = \frac{2 \times D.G.}{0,06927}$$

d'où : 
$$P.M. = D.G. \times 28,88,$$

formule qui permet de déterminer le poids moléculaire d'un corps quand on connaît sa densité gazeuse. Or, cette formule est précisément celle que l'on déduit de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, comme nous le verrons au chapitre « *poids moléculaires* ». On en tire cette conséquence que : *volumes égaux de gaz ou de vapeurs simples ou composées renferment le même nombre de molécules, à conditions égales de température et de pression* (1).

« Voilà, dit Wurtz, dans sa « *Théorie atomique*, » le thème d'Avogadro et d'Ampère, qui revient à l'horizon, comme une « étoile dirigeante, après une longue éclipse. Et pourtant on ne peut pas dire qu'elle ait été pour Gerhardt, à cette époque du moins, un guide exclusif. Les considérations maîtresses qu'il a invoquées sont plutôt d'ordre purement chimique. Elles étaient justes et il s'est trouvé qu'elles concordaient avec une idée également juste et qui était tombée dans l'oubli. »

## IX

Nous ne pouvons nous dispenser d'entrer ici dans quelques considérations touchant la constitution des sels ; car la notation, inaugurée par Gerhardt, venait singulièrement modifier la manière dont on concevait alors la structure de ces composés.

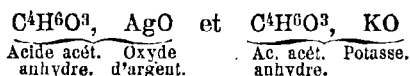
La doctrine du *dualisme* avait été introduite dans la chimie par Lavoisier, puis Berzélius avait repris cette conception, l'a-

(1) Il est remarquable qu'on arrive ici à cette conclusion, sans avoir recours à aucune hypothèse, en s'appuyant simplement sur ce fait observé il y a déjà longtemps par les chimistes, que les poids moléculaires ou les nombres proportionnels des corps composés fixés par l'analyse des combinaisons de ces corps, c'est-à-dire par des moyens et des considérations purement chimiques, occupent un même volume de vapeur.

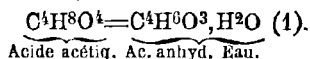


vait adaptée aux faits nouveaux et généralisée dans son système de l'électro-chimie.

Un sel était donc envisagé, à cette époque, comme une combinaison de deux composés dont l'un joue le rôle d'élément électro-négatif ou d'acide, et l'autre, celui d'élément électro-positif ou de base. Ainsi, les formules que Berzélius avait attribuées à l'acétate d'argent et à l'acétate de potassium, par exemple,  $C^4H^6AgO^4$  et  $C^4H^6KO^4$ , permettaient de voir dans ces composés une molécule d'acide acétique anhydre et une molécule d'oxyde d'argent ou d'oxyde de potassium :



De même l'acide acétique pouvait être considéré comme de l'acide anhydre uni à une molécule d'eau :



Mais il n'en est plus ainsi dans les formules dédoublées de Gerhardt :



Il devient impossible d'admettre dans les sels et dans l'acide représentés de la sorte la préexistence des oxydes métalliques ou de l'acide anhydre et de l'eau ; car on ne saurait partager ces formules de manière à avoir pour la première : de l'acide acétique anhydre plus de l'oxyde d'argent ; pour la seconde : de l'acide acétique anhydre plus de la potasse ; et enfin, pour la troisième : de l'acide acétique anhydre plus de l'eau.

La même impossibilité se retrouve dans les formules de tous les acides monobasiques et de leurs sels, tels que les nitrates, les chlorates, etc. (2).

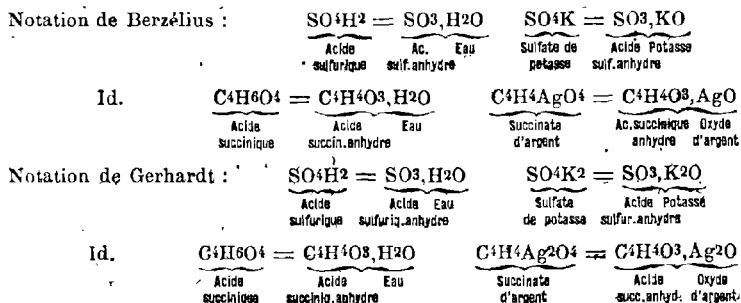
(1) Ces formules sont construites avec les poids atomiques de Berzélius.

(2) Pour les acides bibasiques tels que l'acide sulfurique, l'acide succinique, etc., les formules de Berzélius étant conservées dans la notation de Gerhardt, on pouvait encore regarder ces composés comme contenant de l'acide anhydre

Gerhardt ne pouvait donc plus admettre que les sels étaient constitués par un acide d'un côté et une base de l'autre; il les représenta dès lors par une formule brute, sans se préoccuper de l'arrangement de leurs éléments, c'est-à-dire qu'il les considéra comme un tout et non pas comme des édifices doubles, suivant la théorie électro-chimique.

Laurent (1) et Dumas (2), dans des publications très remarquables, avaient déjà manifesté des vues *antibinaires*, à propos des combinaisons organiques: tous deux soutenaient en outre la théorie des substitutions (3). Gerhardt se rallia bientôt à l'opinion de ces deux savants, et il généralisa leurs idées, mais en leur imprimant, comme à tout ce qu'il touchait, le cachet de sa féconde originalité. Les sels, en général, tous les acides, les oxydes de la chimie minérale, furent considérés par lui comme formant un ensemble, un monument unique, composé d'atomes, parmi lesquels un ou plusieurs susceptibles d'être remplacés ou

plus de l'eau. Les formules de leurs sels se prêtaient de même à un dédoublement en acide anhydre et en oxyde.



(1) Thèse inaugurale de Docteur ès-sciences, soutenue à la Sorbonne, le 20 décembre 1837.

(2) Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types (*Comptes-rendus de l'Académie*, 1840, n° 5, p. 149).

(3) Voici ce qu'on entend par *théorie des substitutions*:

L'acide acétique, traité par un courant de chlore sous l'influence de la lumière solaire, perd successivement les trois quarts de l'hydrogène qu'il renferme pour fixer une quantité équivalente de chlore. Le corps ainsi formé s'appelle *acide trichloracétique*. Dumas, à qui est due la découverte de ce composé, en a fixé la composition; elle est représentée par la formule  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$  (celle de l'acide acétique étant  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). L'illustre savant a reconnu, en outre, que la constitution moléculaire et les propriétés fondamentales de l'acide

de s'échanger par voie de double décomposition. Voici d'ailleurs la définition des sels donnée dans son *Précis de chimie organique*, p. 69 :

« On appelle *sel* ou *combinaison saline* tout groupement

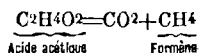
trichloracétique sont les mêmes que celles de l'acide acétique, dont il dérive par la substitution indiquée.

En effet, les acétates à métaux univalents sont :  $C^2H^3M'O^2$ .

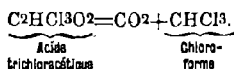
Les chloracétates sont :  $C^2Cl^3M'O^2$ .

Les réactions des deux acides présentent de plus un parallélisme parfait ; en voici la preuve :

Le premier de ces corps, chauffé avec un excès de potasse, se dédouble en acide carbonique et en formène ou méthane :



Le second donne, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique et du chloroforme ou formène trichloré :



Mais le chloroforme et le formène sont deux composés chimiquement semblables ; ils appartiennent au même *type chimique*, comme disait Dumas, et le dernier peut se transformer dans le premier sous l'influence du chlore.

Il y a plus : M. Melsens a fait voir qu'en hydrogénant l'acide trichloracétique (ce qui s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau), on peut le convertir en acide acétique ; résultat inverse de celui que produit l'action du chlore sur ce dernier acide.

Ces faits prouvent que *la substitution d'un élément à un autre dans une molécule chimique peut ne pas changer la constitution de cette molécule*.

Telle est la théorie des substitutions.

Des phénomènes de ce genre avaient été observés avant la découverte de l'acide trichloracétique. Gay-Lussac avait constaté que la cire, exposée à l'action du chlore, fixe ce gaz et perd un égal volume d'hydrogène.

En 1821, Faraday avait obtenu le chlorure de carbone  $C^2Cl^6$  (trichlorure) par l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais, sous l'influence de la lumière solaire, et il avait remarqué que « pour chaque volume de chlore qui se combine, il se dégage un égal volume d'hydrogène ».

Dumas lui-même avait observé, en 1831, des faits analogues touchant l'action du chlore sur l'essence de térébenthine et sur la liqueur des Hollandais, plus tard sur l'alcool.

En 1832, Liebig et Wöhler avaient fait connaître leurs recherches relatives au chlorure de benzoyle.

Dumas, généralisant toutes ces observations, en dégagea la *loi des substitutions*, qu'il formula d'abord de la manière suivante (*Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>me</sup> série, t. LVI, p. 140, 1834, et *Traité de Chimie*, t. V, p. 99, 1835) :

« 1<sup>o</sup> Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome ou d'iode ou un demi-atome d'oxygène ;

« moléculaire qui renferme un certain nombre d'équivalents  
« (atomes) d'hydrogène ou de métal pouvant être remplacés,  
« directement ou par double décomposition, par un même nom-

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'observe sans modification ;

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et, à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment ».

En énonçant ces propositions, Dumas n'entendait exprimer que le fait du remplacement de l'hydrogène par le chlore, le brome, etc., sans rechercher ni discuter la place qu'occupe l'élément substitué dans les molécules organiques, ni le rôle qu'il y remplit.

Mais Auguste Laurent, son élève, à la suite de ses beaux travaux concernant l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène, particulièrement sur la naphthaline, fut conduit à préciser le sens et à indiquer toute la portée des lois découvertes par le maître :

« Lorsqu'il y a substitution équivalente de l'hydrogène par le chlore ou le brome, le chlore vient prendre la place qui était occupée par l'hydrogène et jouer en quelque sorte son rôle ; par conséquent, le composé chloré doit avoir de l'analogie avec le composé dont il dérive ».

Dumas désavoua d'abord cette extension donnée à ses idées :

« La loi des substitutions, dit-il, est une loi empirique, rien de plus ; elle exprime une relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui entre. Je ne suis pas responsable de l'exagération outrée que M. Laurent a donnée à ma théorie ».

Plus tard, il se rangea à l'opinion de Laurent.

Ce dernier savant fit connaître, peu de temps après, en 1836 et en 1837, sa *Théorie des noyaux*, fondée sur les idées qu'il avait émises au sujet des phénomènes de substitution.

La théorie des substitutions, interprétée comme nous venons de le voir, rencontra une vive opposition de la part de Berzélius ; car elle portait atteinte aux idées de dualisme et de polarité si ardemment défendues par le maître suédois. Malgré cette puissante hostilité, elle parvint à triompher. De nombreuses découvertes, auxquelles sont attachés les noms de Dumas, de Laurent, de Regnault, de Malaguti, etc., vinrent lui apporter une éclatante confirmation. Dès lors elle put être assise définitivement, et tout en recevant des rectifications elle fut agrandie. L'un de ses développements les plus importants concerne la substitution des groupes d'atomes ou radicaux composés à des éléments comme l'hydrogène.

La théorie des substitutions se montra des plus fécondes, et son influence sur les doctrines chimiques se fit vivement sentir. D'un côté, elle suscita la découverte d'un grand nombre de faits ; de l'autre, elle donna naissance à une théorie célèbre, la *théorie des types*.

Laurent avait pris pour base de son système des noyaux, la théorie des substitutions ; Dumas fonda sur la même théorie sa conception des types, qu'il développa dans un mémoire publié en 1840.

L'éminent chimiste groupa en un même *type chimique* tous les composés jouissant des mêmes propriétés fondamentales et renfermant le même nombre d'équivalents (atomes) unis de la même manière.

Mais certains corps peuvent différer par leurs propriétés fondamentales

« bre d'équivalents (atomes) d'un autre métal ou d'hydrogène » (1).

« Les équivalents (atomes) d'hydrogène ou de métal qui peuvent ainsi s'éliminer et se remplacer s'appellent la *base* du sel. Dans le plus grand nombre des cas, on emploie la double décomposition pour en opérer l'échange ».

On voit, d'après cela, que les acides eux-mêmes sont considérés comme des sels : ce sont des sels d'hydrogène, et leur hydrogène remplaçable s'appelle *hydrogène basique*. Il y a plus : « Nous considérons comme sels, dit Gerhardt p. 75, non seulement les acides, mais aussi certains oxydes, sulfures et chlorures, etc., c'est-à-dire tous les composés renfermant de l'hydrogène ou des métaux qui peuvent s'échanger par double décomposition ».

*Exemples :*

Chlorure d'hydrogène ou ac. chlorhydrique. . . . .	HCl	Nitrate d'hydrogène ou ac. nitrique. . . . .	AzHO <sup>3</sup>
— de potassium . . . . .	KCl	— de potassium . . . . .	AzKO <sup>3</sup>
— d'argent. . . . .	AgCl	— d'argent. . . . .	AzAgO <sup>3</sup>
Bromure d'argent. . . . .	AgBr	Chlorate de potassium . . . . .	ClEO <sup>3</sup>
Oxyde d'hydrogène (eau) . . . . .	H <sup>2</sup> O	Acide formique. . . . .	CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup>

tout en étant constitués d'une façon analogue, eu égard au nombre des équivalents (atomes) qu'ils renferment. Ces corps rentrent alors dans le même *type mécanique*.

Voilà en deux mots ce qui constituait la théorie des types de Dumas.

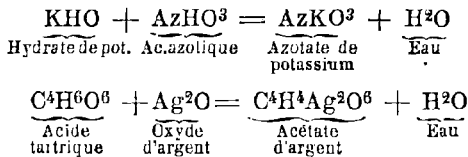
Il faut ajouter que Regnault, dans ses recherches classiques relatives à l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais, et sur les éthers chlorhydriques de l'alcool ordinaire et de l'alcool méthylique, avait déjà fait remarquer que les molécules conservaient le même groupement atomique après la substitution de l'élément halogène.

(1) Plus tard, en 1848, dans son *Introduction à l'étude de la chimie par la méthode unitaire*, Gerhardt définit les sels en disant : « Nous appellerons sels ou corps binômes tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique, pouvant ainsi s'échanger par double décomposition. » Malgré ses idées antidualistiques bien affirmées, l'auteur admet donc ici la constitution binaire de ces composés, comme le font les partisans du dualisme. Mais la différence réside dans la manière de partager les éléments constitutifs, et c'est là le point important. Pour Gerhardt, les sels renferment d'un côté le métal, de l'autre le reste des éléments, et ce reste peut être un corps simple comme le chlore, le brome, l'iode, le soufre, dans les chlorures, bromures, iodures, sulfures, ou bien un groupe oxygéné tel que : SO<sup>3</sup>, SO<sup>4</sup>, AzO<sup>3</sup>, ClO<sup>3</sup>, etc., dans les sulfites, sulfates, azotates, chlorates, etc...

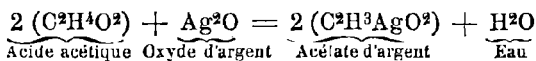
Oxyde d'hydrogène et de potass. (hydr. de pot.)	KHO	Acide acétique	$C^2H^4O^2$
Oxyde de potassium	$K^2O$	Acétate de potassium	$C^2H^3KO^2$
Oxyde d'argent	$Ag^2O$	Acide benzoïque	$C^7H^6O^2$
Sulfure d'hydrogène (acide sulfhydrique)	$H^2S$	Benzoates métalliques	$C^7H^5MO^2$
Sulfure d'hydrogène et de potassium	KHS	Acide oxalique	$C^2H^2O^4$
Sulfure de potassium	$K^2S$	Acide tartrique	$C^4H^6O^6$
Sulfate d'hydrogène (acide sulfurique)	$SH^2O^4$	Tartrate potassique (crème de tartre)	$C^4H^5KO^6$
Sulfate de potassium et d'hydrogène (sulfate acide de potassium)	$SHKO^4$	Tartrate bi-potassique (Tartrate neutre)	$C^4H^4K^2O^6$
Sulfate neutre de potassium	$SK^2O^4$	Tartrate sodico-potassique	$C^4H^4KN^2O^6$
Etc., etc., etc.		Etc., etc., etc.	

Comment les échanges entre l'hydrogène et les métaux s'effectuent-ils ?

Les équations suivantes permettent de s'en rendre compte :



L'acide tartrique étant bibasique, une seule molécule de cet acide, qui a deux atomes d'hydrogène remplaçables par une quantité équivalente de métal, est suffisante pour former du tartrate d'argent. Mais si c'est l'acide acétique qui réagit, il en faut deux molécules ; car cet acide est monobasique, on a alors :



On voit assez clairement comment les réactions ci-dessus ont lieu ; néanmoins expliquons la première, et un raisonnement analogue pourra s'appliquer aux deux autres. Dans l'action de l'acide azotique sur la potasse, voici ce qui se passe : l'atome de potassium de l'hydrate de potassium se substitue à l'atome d'hydrogène basique de l'acide azotique pour former de l'azotate de potassium ; l'hydrogène éliminé de l'acide azotique prend à son tour la place du potassium, de l'hydrate de potassium, et il se produit ainsi une molécule d'eau. Deux molécules ont donc réagi l'une sur l'autre : acide azotique et potasse, et de ce conflit sont

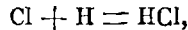
sorties deux nouvelles molécules : azotate de potassium et eau. C'est, comme on voit, une double décomposition, un phénomène de double substitution.

X

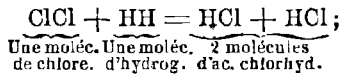
L'aperçu qui précède montre quelles étaient les idées de Gerhardt sur la constitution des sels et sur leur mode de formation (1). Mais il ne sera pas inutile d'aller un peu plus avant dans l'exposé de ses vues sur les phénomènes chimiques en général.

Pour lui, toutes les réactions, qui s'accomplissent entre les molécules des différents corps, n'ont lieu que par un échange d'atomes. La notion de combinaison, par *addition* d'éléments, fait donc place à celle de combinaison par *substitution*. La *réaction type* est la double décomposition.

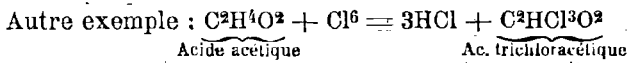
Ainsi, quand le chlore s'unit à l'hydrogène, pour former de l'acide chlorhydrique, la réaction n'a pas lieu simplement d'après l'équation :



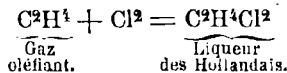
mais bien comme suit :



c'est une double décomposition.

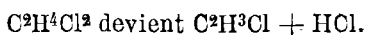


Ici la double décomposition est encore évidente. Mais voici une difficulté qui se présente dans la formation de la *liqueur des Hollandais*, par exemple :

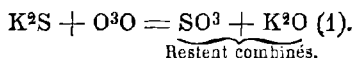


(1) Ces idées ont cours aujourd'hui dans la science ; mais il est juste de dire qu'elles ne sont que la reproduction, le reflet des opinions émises longtemps avant par Davy (1815) et par Dulong (1816). (Voir pour les détails l'article *Sels* du *dictionnaire de Wurtz*, t. II, 2<sup>e</sup> partie, p. 1467.)

De prime abord, il paraît difficile de voir là autre chose qu'une fixation pure et simple de chlore sur la matière organique. Gerhardt considère pourtant cette réaction comme une double décomposition, et il l'explique en disant que les produits de cette double décomposition, au lieu de se séparer, restent unis. Ainsi, dans le cas présent, il y a formation d'acide chlorhydrique, sans que ce corps soit mis en liberté, et la preuve en est dans le dédoublement que subit la liqueur des Hollandais lorsqu'on la traite par la potasse alcoolique : elle est décomposée en acide chlorhydrique et en un autre produit chloré. Il en est de même d'ailleurs d'autres carbures chlorés.



La même interprétation s'applique aux combinaisons directes de l'oxygène avec d'autres corps. Quand, par exemple, le sulfure de potassium se change en sulfate par le grillage, il y a encore double décomposition entre l'oxygène et le sulfure :



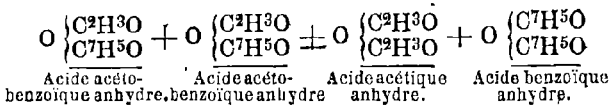
Les produits de la réaction restent unis, la double décomposition ayant lieu au sein de la molécule, mais ils peuvent être séparés ultérieurement, comme dans le cas précédent.

Si la combinaison directe peut être envisagée comme une double décomposition, le phénomène inverse, c'est-à-dire la décomposition d'un corps composé en deux autres corps, peut aussi recevoir la même explication :

Ainsi, par l'action de la chaleur, l'acide acéto-benzoïque anhydre est changé en acide acétique anhydre et en acide benzoïque anhydre ; cette transformation peut être représentée par une double décomposition qui s'opère entre deux molécules du corps dont il s'agit :

(1) Ces exemples sont empruntés à Gerhardt (*Traité de chimie organique*, 1856). C'est à dessein, comme il le fait remarquer, qu'il emploie ici l'hypothèse dualistique, non pas qu'il faille admettre la préexistence de l'acide anhydre dans les acides hydratés et dans les sels, mais « il s'en sert comme d'une image pour faire ressortir d'une manière plus saisissante que l'oxygène, lorsqu'il est directement fixé par le sulfure de potassium, donne lieu à deux produits susceptibles de se séparer ou de se scinder ultérieurement. »





En somme, la théorie de Gerhardt, sur le point que nous venons d'examiner, est comprise tout entière dans cette formule que nous lui empruntons : « La double décomposition est la forme de réaction la plus fréquente en chimie, peut-être même la forme générale de toutes les métamorphoses (1) ». On sait aujourd'hui qu'il faut restreindre la portée de cette formule ; il n'y a pas que des doubles décompositions dans les phénomènes chimiques : il y a aussi des additions moléculaires et des dissociations.

## XI

Gerhardt, comme nous l'avons vu, n'acceptait point les idées dualistiques et, par suite, au début de sa carrière scientifique, il représentait les corps composés par des formules brutes, par des formules empiriques. Il repoussait également la théorie des radicaux que soutenaient ardemment Berzélius et Liebig. Sans entrer à ce sujet dans de longs détails qui risqueraient de nous faire perdre de vue l'objet de ce travail, disons pourtant que le chimiste suédois, continuant les vues de Lavoisier sur la constitution des acides organiques (2), leur donna un développement

(1) *Traité de chimie organique*, 1856, 4<sup>me</sup> partie, p. 576.

(2) Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 1793, t. I, p. 196 : « Tableau des radicaux ou bases oxydables et acidifiables, composés, qui entrent en combinaison à la manière des substances simples », puis, p. 197, sous le titre : « Observations » sur le dit tableau : « Des expériences dont quelques-unes me sont propres, et dont d'autres ont été faites par M. Hassenfratz, m'ont appris qu'en général presque tous les acides végétaux, tels que l'acide tartareux, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide acéteux, l'acide pyro-tartrique, l'acide pyro-mucique, ont pour radical l'hydrogène et le carbone, mais réunis de manière à ne former qu'une seule et même base ; que tous ces acides ne diffèrent entre eux que par la différence de proportion de ces deux substances, et par le degré d'oxygénation. Nous savons de plus, principalement par les expériences de M. Berthollet, que les radicaux du règne animal et quelques-uns même du règne végétal sont plus composés, et qu'indépendamment de l'hydrogène et du carbone, ils contiennent encore souvent de l'azote, et quelquefois du phosphore. »

et une interprétation tels qu'il put introduire en chimie organique la théorie du dualisme qui jusque-là n'était guère applicable qu'aux composés minéraux (1). « Les substances organiques sont formés d'oxydes à radical composé, » écrivait-il dans son *Traité de chimie* (1830). De son côté, le célèbre chimiste de Giessen, Liebig, disait : « La chimie organique est la chimie des radicaux composés. » (2). Gerhardt se montra tout de suite l'adversaire de ces « êtres hypothétiques, produits d'une imagination plus ou moins féconde, car, sauf le cyanogène, l'oxyde de carbone et le cacodyle de M. Bunsen, aucun autre radical n'a encore été isolé..... L'éthyle, l'acétyle, l'amyle, le benzoyle, etc., sont de pures fictions. » Mais, s'il n'admet pas les radicaux en tant que groupes d'éléments jouissant d'une existence indépendante, susceptibles d'être isolés et d'entrer directement en combinaison, sa perspicacité ne pouvait laisser échapper le fait suivant, sur lequel il attire lui-même l'attention des chimistes : « Lorsqu'une substance composée agit sur une matière organique pour y remplacer soit de l'hydrogène, soit de l'oxygène, cette substitution se fait de telle manière qu'il se sépare, aux dépens du corps réagissant et de la matière organique, un composé fort simple, tel que l'eau, l'acide hydrochlorique, l'acide hydrobromique, etc., tandis que les éléments restants demeurent unis » (3).

Il donne à ces phénomènes le nom de *substitutions par résidus*. On reconnaît là une idée déjà émise par Laurent dans sa théorie des *noyaux*. Cette idée que Gerhardt reproduit, agrandie plus tard, devait servir à relier la théorie des substitutions que nous avons fait connaître plus haut (note de la page 50) avec la théorie des radicaux, elle-même modifiée; car

(1) Berzélius avait adopté des premiers les radicaux composés, dont il a développé la théorie dès 1827. Cette idée lui apparaissait comme un des meilleurs arguments en faveur de la théorie dont il fut l'apôtre pendant toute sa vie : le dualisme et la polarité. Mais il importe de remarquer qu'il n'acceptait que les radicaux non oxygénés, tandis que d'autres chimistes, Liebig en tête, admettaient les radicaux oxygénés. Cette dernière opinion trouvait un point d'appui sérieux dans le remarquable travail de Wœhler et Liebig sur l'essence d'amandes amères (hydrure de benzoyle), publié en 1828.

(2) Liebig, *Traité de chimie organique*, t. I, p. 1 (traduction française; 1841.)

(3) *Précis de chimie organique*, 1844, t. I, p. 64.

ces restes, ces résidus ou débris de molécules, dont parle Gerhardt, et qui sont aptes à se substituer à des corps simples, ne sont autre chose que des radicaux, dans le sens que nous attachons actuellement à ce mot (1). Il y aurait à montrer comment s'opéra cette alliance des deux théories jusqu'alors hostiles; mais ce serait sortir du cadre que nous nous sommes tracé, et nous renvoyons pour ces développements à l'*Histoire des doctrines chimiques*, de Wurtz. « A partir de 1849, dit ce « savant, se sont succédé divers travaux qui ont vivement excité « l'attention des chimistes et ont poussé Gerhardt lui-même dans « des voies nouvelles : nous voulons parler de la découverte des « ammoniacales composées, par M. Wurtz (1849), et de celle des « éthers mixtes qu'on doit à M. Williamson (1851).

« Ces travaux ont amené une conciliation entre la théorie des « radicaux et celle des substitutions. Jusque-là rivales, elles se « sont fondues dans une théorie nouvelle, celle des types » (2).

Nous nous bornerons à dire quelques mots de cette *théorie des types*, à laquelle Gerhardt a attaché son nom, bien qu'il n'ait pas été l'auteur de l'idée génératrice. Mais il a tellement élargi la conception première qu'il l'a élevée au rang de théorie, et il serait injuste de ne pas lui réserver l'honneur de cette généralisation (3).

(1) A la même époque, Gerhardt introduisit dans la science une idée qui est devenue l'une des bases les plus importantes de la classification des matières organiques : la notion de l'*homologie*. Les substances *homologues* sont celles qui jouissent des mêmes propriétés chimiques et qui offrent certaines analogies dans les proportions relatives des éléments. Dans une série homologue, les corps sont rangés de telle sorte que chaque terme diffère de celui qui le précède ou qui le suit immédiatement par  $\text{CH}_2$  en plus ou en moins, les autres atomes restant invariables.

(2) *Histoire des doctrines chimiques*, par A. Wurtz, 1868, p. 49, dans le *dictionnaire de chimie pure et appliquée*.

(3) C'est Dumas qui, le premier, fit pénétrer dans la science la notion des *types chimiques*. L'idée, telle qu'elle fut énoncée d'abord, devait se modifier par la suite, et lorsque Gerhardt accepta cette théorie naissante, le type *ammoniacal* et le type *eau* étaient déjà faits. Pour sa part, il agrandit ce dernier par la découverte des anhydrides des acides organiques monobasiques, puis il créa les types *hydrogène* et *acide chlorhydrique*.

Il y a une différence essentielle entre les types de Dumas et ceux de Gerhardt, différence que nous ne pouvons mieux faire saisir qu'en empruntant à ce dernier savant ce qu'il dit lui-même à ce sujet :

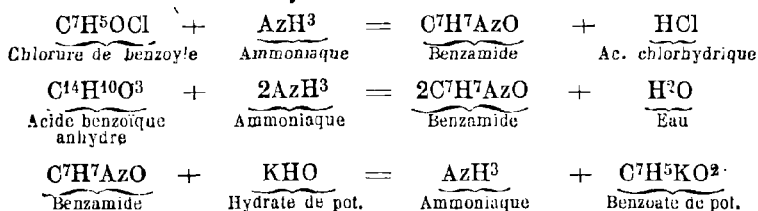
« Quelques chimistes, saisissant mal ma pensée, supposent à mes types la même signification qu'aux types moléculaires sur lesquels M. Dumas a déve-

XII

Abandonnant les formules brutes, par lesquelles il représentait primitivement la composition des corps, Gerhardt créa ce qu'il a appelé des *formules rationnelles*. Voyons donc ce qu'il entend par cette expression, ce qui nous conduira à ses types :

« Toute transformation, dit-il, toute réaction chimique peut se rendre par une *équation* entre les matières réagissantes et les produits de la réaction. Représenter un corps par une *formule rationnelle*, c'est résumer par des signes de convention un certain nombre d'équations dans lesquelles figure ce corps, un autre corps étant pris pour unité de comparaison. Les formules rationnelles sont donc en quelque sorte des équations contractées » (1).

D'après cela, quelle sera la formule rationnelle de la *benzamide*  $C^7H^7AzO$ , par exemple? — Considérons, comme l'a fait Gerhardt, les trois réactions suivantes :

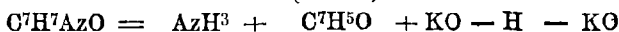
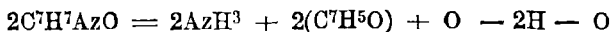
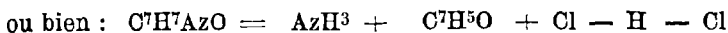
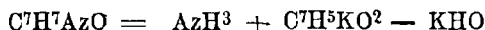
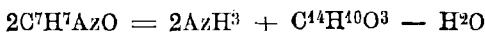
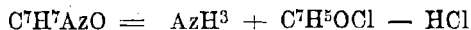


loppé, il y a longtemps déjà, des spéculations fort ingénieuses; mais je dois réclamer contre cette assimilation, quelque précieux qu'un si haut patronage puisse être pour le succès de mes vues; car, à la vérité, il n'y a de semblable que le nom, emprunté à la langue vulgaire, et mes types signifient tout autre chose que les types de M. Dumas, ceux-ci se rapportant à l'arrangement supposé des atomes dans les corps, arrangement qui, dans mon opinion, est inaccessible à l'expérience.

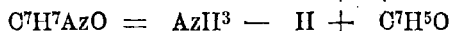
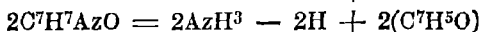
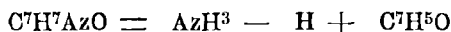
« Mes types sont des *types de double décomposition*. L'eau, dans une infinité de doubles décompositions, peut échanger son oxygène et son hydrogène pour d'autres éléments (radicaux simples) ou pour des groupes d'éléments (radicaux composés). Or, je rapporte les corps au type eau, lorsqu'on peut opérer sur eux de semblables échanges, et que les produits de ces échanges présentent entre eux des relations chimiques semblables à celles qui existent entre les produits résultant de la substitution d'autres radicaux à l'un des radicaux de l'eau.... »

(1) *Traité de chimie organique*, 1856, t. IV, p. 566.

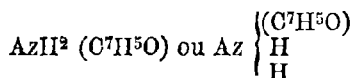
En mettant dans le premier membre de chacune de ces équations seulement le terme benzamide et faisant passer tous les autres termes dans le 2<sup>e</sup> membre, on a :



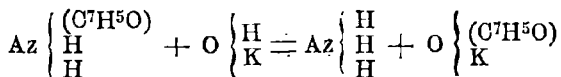
Puis, faisant disparaître les termes qui se détruisent, ces équations deviennent :



Ce qui veut dire que la benzamide se comporte dans les réactions examinées comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe d'éléments ( $C^7H^5O$ ). La formule rationnelle de la benzamide rapportée à l'ammoniaque, considérée comme type, sera donc



Les réactions précédentes sont des doubles décompositions. Prenons, en effet, la troisième, par exemple, et formulons-la comme suit :



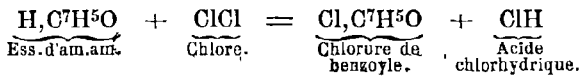
Benzamide.            Hydrate de pot.    Ammoniaq.    Benzoate de pot.

On voit que la benzamide échange le groupe  $C^7H^5O$  pour H et que l'hydrate de potassium échange H pour  $C^7H^5O$ . Gerhardt appelle *radicaux* ou *résidus* les éléments ou les groupes d'éléments qui peuvent être ainsi transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition : ( $C^7H^5O$ ) est le radical *benzoylé*; H est le radical *hydrogène*, qu'il distingue de l'hydrogène libre, qui est de l'hydrure d'hydrogène HH (comme

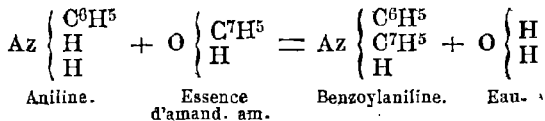
nous l'avons vu précédemment p. 46). « Je prends l'expression de radical, dit-il, dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé. » Il n'y a rien de commun entre les propriétés chimiques des éléments ou des groupes d'éléments (radicaux composés) dans les combinaisons et celles que possèdent les premiers à l'état de liberté ou celles qu'auraient les seconds s'ils étaient isolés. Ainsi l'hydrogène gazeux n'a pas plus de rapport avec l'hydrogène combiné que le diamant n'en a avec le carbone engagé dans la multitude des composés organiques.

Pour comparer les radicaux entre eux, Gerhardt les rapporte tous au radical hydrogène, et il les distingue en *monatomiques, biatomiques, triatomiques...*, suivant qu'ils sont l'équivalent de 1, 2, 3..., atomes du radical hydrogène.

Les formules rationnelles n'ont pas la prétention de représenter l'arrangement des atomes dans la molécule; elles ne peuvent jamais figurer que des rapports (1). D'ailleurs, un seul et même corps peut avoir deux ou plusieurs formules rationnelles; ainsi, l'essence d'amandes amères se comporte dans beaucoup de réactions comme l'hydrure du radical benzoyle  $H, C^7H^5O$ .



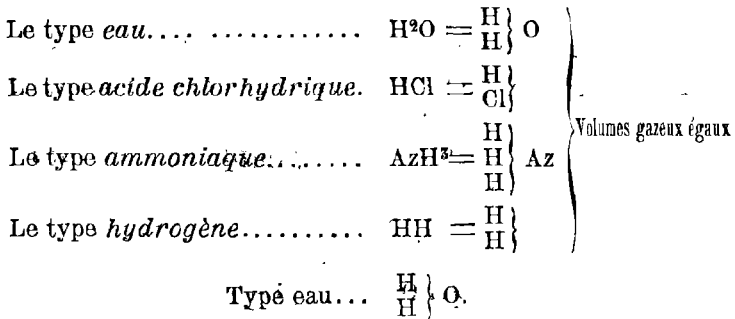
Mais dans d'autres circonstances, elle se comporte comme l'oxyde du radical  $C^7H^5$ .



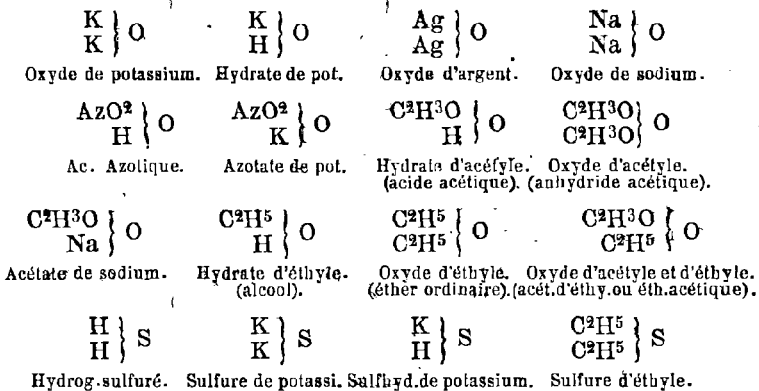
Pour établir ses formules rationnelles, Gerhardt a eu recours à quatre *formules-types*, sortes de moules dans lesquels il fit entrer toutes les combinaisons connues. Ses types sont des types de double décomposition, et en substituant à leur hydrogène d'autres éléments ou des groupes d'éléments (radicaux composés), on peut en dériver tous les corps composés.

(1) Gerhardt envisageait le problème de la structure intime des molécules comme inabordable.

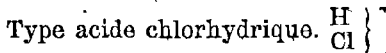
Voici quels sont les quatre types fondamentaux :



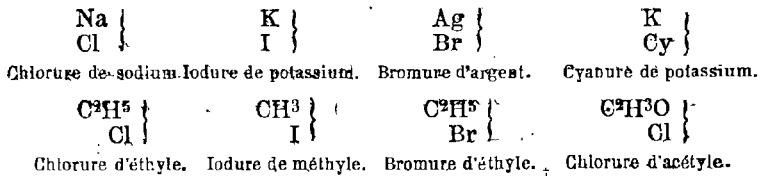
A ce type se rattachent les oxydes, les hydrates, les alcools, les éthers, les sulfures, les sélénures et les tellures :



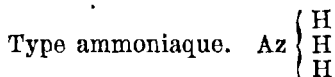
Etc..., etc...



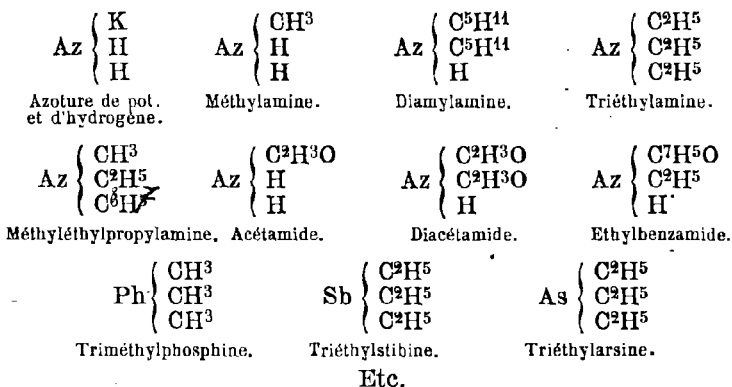
Ce type comprend les hydracides, les chlorures, les fluorures, les bromures, les iodures et les cyanures minéraux et organiques :



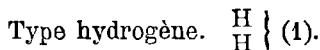
Etc. ., etc...



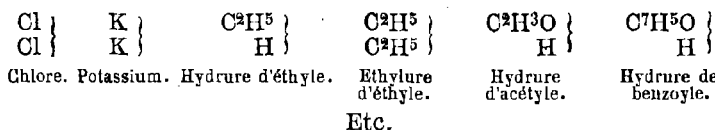
A ce type appartiennent les azotures métalliques, les ammoniacques composées, les amides, les alcalamides, les phosphines, les stibines et les arsines :



Etc.



Ce type comprend certains métalloïdes et métaux, les hydrures et les hydrocarbures :



Etc.

A ces quatre types simples Gerhardt joignit des types condensés (2), qui ne sont que les précédents doublés, triplés, etc., auxquels se rapportent alors les molécules des corps renfermant des radicaux polyatomiques :

(1) Remarquons que les types « acide chlorhydrique » et « hydrogène » se confondent ; on peut, en effet, considérer l'acide chlorhydrique comme de l'hydruire de chlore et le faire rentrer dans le type « hydrogène ».

(2) C'est Williamson qui, le premier, compara l'acide sulfurique (qui est bibasique) à une double molécule d'eau  $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ , dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical sulfuryle ( $\text{SO}_2$ ) bibasique :  $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ .  
Telle est l'idée des types condensés, auxquels Gerhardt rattacha les acides polybasiques.



Type « Eau » bicondensé.	Type « acide chlorhydrique » bicondensé.	Type « ammoniacque » bicondensé.	Type « hydrogène » bicondensé.
$\left. \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\}$	$Az^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}$
$\left. \begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$	$\left. \begin{matrix} CO \\ Cl^2 \end{matrix} \right\}$	$Az^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ S \end{matrix} \right\}$
Acide oxalique.	Oxychlorure de carbone.	Sulfamide.	Acide sulfhydrique.
$\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$	$\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\}$	$Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} H^2 \\ Se \end{matrix} \right\}$
Glycol.	Liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène.	Oxamide.	Acide sélénhydrique.

Etc.

Type « Eau » tricondensé.	Type « acide chlorhydrique » tricondensé.	Type « ammoniacque » tricondensé.	Type « hydrogène » tricondensé.
$\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$	$\left. \begin{matrix} H^3 \\ Cl^3 \end{matrix} \right\}$	$Az^3 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\}$
$\left. \begin{matrix} PhO \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$	$\left. \begin{matrix} PhO \\ Cl^3 \end{matrix} \right\}$	$Az^3 \left\{ \begin{matrix} (C^2H^4)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right.$	$\left. \begin{matrix} Ph \\ H^3 \end{matrix} \right\}$
Acide phosphoriqu.	Oxychlorure de phosphore.	Triéthylène triamine.	Hydrog. phosphoré.
$\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$	$\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ Cl^3 \end{matrix} \right\}$	$Az^3 (C^3H^5)^3$	$\left. \begin{matrix} Sb \\ H^3 \end{matrix} \right\}$
Glycérine.	Trichlorhydrine.	Triglycéramine.	Hydrogène antimonié

Etc.

La substitution des radicaux polyatomiques peut porter sur l'hydrogène appartenant à des types différents ; les corps qui en résultent relèvent alors de types mixtes tels que le suivant :

«Eau et acide chlorhydrique»	Type mixte	$\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix} \right\} O$	$\left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ CO \\ Cl \end{matrix} \right\} O$	$\left. \begin{matrix} H \\ C^2H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} O$
			Ether chloroxy-carbonique.	Monochlorhydrine du glycol.

Etc.

Enfin on a créé également des types mixtes condensés.

Telle était dans son ensemble la doctrine de Gerhardt, doctrine à laquelle l'éminent chimiste a donné le nom de *méthode uni-*

*taire* (1). Nous lui avons consacré ici une assez large place ; car les idées qu'elle renferme ont laissé dans la science une empreinte si profonde, qu'elles se retrouvent en partie à la base de la théorie atomique actuelle.

Dans cette œuvre considérable, Gerhardt ne fut pas toujours l'inspirateur : on doit reconnaître qu'il a beaucoup emprunté à son illustre ami Laurent ; mais à lui revient le mérite d'avoir érigé en un corps de doctrine leurs idées réunies.

« Ces deux savants, dit Wurtz, ont légué à leurs successeurs un grand exemple et à l'histoire deux noms inséparables » (2).

### XIII

A l'époque où Gerhardt fut ravi par la mort (1856) à une science qu'il avait si brillamment cultivée, un grand nombre de savants avaient adopté la méthode unitaire. Les formules typiques avaient conquis, même parmi les équivalentistes, une faveur qui s'explique aisément par la commodité qu'elles offraient pour mettre en relief les points importants de l'histoire des corps de la chimie organique. Elles ont été en usage jusqu'à ces derniers temps, et peut-être quelques chimistes s'en servent-ils encore aujourd'hui. Modifiées par l'école atomiste moderne, elles sont devenues ce qu'on appelle les *formules de constitution*, qui sont déduites de l'*atomicité* ou *valence* des atomes. Nous constaterons, en effet, plus loin, que beaucoup de formules de constitution ne diffèrent des formules typiques que par des *traits* qui ont remplacé l'*acolade*.

Cependant le système de poids atomiques de Gerhardt devait être bientôt modifié (3). En 1858, M. Cannizzaro, s'appuyant sur la loi de Dulong et Petit, proposa de doubler les poids atomiques d'un certain nombre de métaux pour les faire concorder avec

(1) « J'appelle *méthode unitaire* l'ensemble des principes que j'applique à « l'étude de la chimie, et qui sont basés sur le choix d'une unité de molécule « et d'une unité de réaction pour la comparaison des fonctions chimiques des « corps. » Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, 4<sup>e</sup> partie, p. 585 — (en note.)

(2) *Histoire des doctrines chimiques*, p. 58.

(3) On trouvera plus loin les poids atomiques adoptés par Gerhardt.

les données relatives aux chaleurs spécifiques (1). Le savant italien introduisait ainsi dans la chimie une idée nouvelle : celle des métaux *diatomiques* ou *divalents* (2).

L'adoption des poids atomiques, résultant de cette réforme, entraîna nécessairement une modification importante dans la notation des composés renfermant les métaux visés plus haut. C'est ce nouveau système, ainsi que la notation qui en découle, qui sont actuellement usités.

Il est juste de faire remarquer que longtemps avant, Regnault avait attiré l'attention des chimistes sur ce point, que pour mettre les équivalents alors adoptés en harmonie avec la loi des chaleurs spécifiques, il suffisait de doubler ceux de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium et de l'argent. Aux nombres ainsi déduits, il avait donné le nom de *nombres proportionnels thermiques* ; ils ne sont autres que les poids atomiques adoptés de nos jours (3).

(1) Voir la loi de Dulong et Petit, chapitre IV.

(2) La notion de l'atonicité ou valence sera développée plus loin ; donnons, néanmoins, ici quelques explications sur le mot *diatomique* ou *divalent* appliqué à certains métaux : les métaux, tels que le potassium, le sodium et l'argent s'unissent à 1 atome de chlore, de brome ou d'iode, comme le fait lui-même l'hydrogène. Quand ils se combinent à l'oxygène, il en faut 2 atomes pour saturer 1 atome de ce corps, comme il faut dans le même cas 2 atomes d'hydrogène. Leurs oxydes (formule générale)  $M_2O$  et leurs hydrates (formule générale)  $\frac{M}{H}\{O$  sont, par suite, comparables à une molécule d'eau  $H_2O = \frac{H}{H}\{O$ . Ces métaux ont donc la même capacité de combinaison (=1) : C'est ce fait qu'on exprime en disant qu'ils sont *monatomiques* ou mieux *monovalents*.

Mais les métaux, comme le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, le manganèse, le fer, le zinc, etc., dont les poids atomiques ont été doublés d'après la réforme de M. Cannizzaro, ne se comportent pas comme les précédents. En se combinant au chlore, au brome, à l'iode, ils fixent 2 atomes de ces éléments. La formule de leurs oxydes n'est plus  $M_2O$ , elle devient  $MO$  et celle de leurs hydrates est  $\frac{M}{H_2}\{O_2$ , 1 atome de ces métaux remplaçant  $H_2$  dans une ou dans deux molécules d'eau. Leur puissance de combinaison ou de substitution (ce qui est la même chose) est donc égale à deux fois celle de l'hydrogène. On dit alors que ces métaux sont *diatomiques* ou *divalents*.

(3) Regnault avait observé que le produit des chaleurs spécifiques par les équivalents alors en usage (ce qu'on appelle la *chaleur atomique*) était, pour la plupart des corps, 3, 2 et pour les autres (ceux que nous avons cités), 6, 4. Voilà pourquoi il proposa de réduire de moitié les équivalents de ces

Gerhardt, nous l'avons vu, avait opéré le dédoublement des poids atomiques de Berzélius, non seulement pour l'argent et les métaux alcalins, mais il avait étendu cette mesure à tous les métaux. La plupart d'entre eux se trouvaient donc en dehors de la loi de Dulong et Petit. M. Cannizzaro les y fit rentrer en doublant de nouveau leurs poids atomiques. L'idée des métaux *diatomiques* ou mieux *divalents* fut la conséquence de ce doublement. En effet, si les oxydes des métaux alcalins et de l'argent sont  $M^2O$ , les oxydes à 1 atome d'oxygène des autres métaux ne contiennent plus 2 atomes de métal, puisque le poids atomique a été doublé ; ils n'en renferment qu'un seul, et leur composition répond à la formule  $MO$ . On voit qu'un atome des métaux qui forment ces oxydes équivaut à deux atomes des métaux précédents (1).

Les modifications introduites par le savant italien ont doté la science d'un système de poids atomiques qui a reçu l'approbation de tous les partisans de la nouvelle théorie. On trouvera au chapitre VII ces poids atomiques réunis en un même tableau avec ceux de Berzélius et de Gerhardt.

Nous voici parvenus au terme de cet aperçu historique, dans lequel nous nous sommes efforcé de montrer comment on a été conduit au système actuel. Mais on remarquera que jusqu'ici

derniers. Du fait de ce dédoublement l'hydrogène aurait pour nombre proportionnel 0,50. Il convient d'éviter les nombres fractionnaires et, pour cela, il suffit de doubler les équivalents dont la chaleur atomique est 3, 2, au lieu de dédoubler ceux dont la chaleur atomique est 6, 4 ; ce qui au fond revient au même, et l'on a ainsi l'avantage de rapporter les nombres proportionnels à l'hydrogène=1.

(1) Cette notion nouvelle de la divalence des métaux prenait racine dans ce fait que les molécules des corps composés ne sont pas toutes équivalentes entre elles. On savait qu'il existe des bases polyacides et des acides polybasiques. Les lois de Gay-Lussac avaient fait voir, en outre, que les molécules diffèrent par leur mode de condensation. Enfin, plus récemment, les progrès accomplis en chimie organique : les belles recherches de M. Berthelot sur la glycérine, sur les sucres ; la découverte des glycols par Wurtz et l'interprétation que ce dernier savant avait donné de tous ces faits ; tous ces travaux étaient venus établir que, pas plus que les molécules minérales, les molécules organiques ne sont toutes équivalentes entre elles. Ainsi l'expérience avait prouvé que les bases, les acides, les alcools jouissent de la propriété de montrer des capacités de combinaisons différentes. Mais cette propriété n'est point exclusive aux molécules minérales et organiques, elle appartient aussi aux éléments : c'est là un point de vue important qui sera développé au chapitre « *Radicaux* ».

nous n'avons fait qu'indiquer les bases théoriques sur lesquelles repose la détermination des poids moléculaires et des poids atomiques, sans nous étendre sur les méthodes générales qui doivent être mises en œuvre pour atteindre ce résultat. Nous avons pensé qu'il était préférable de consacrer des chapitres spéciaux à ces questions qui sont de la plus haute importance et qui ne pouvaient être convenablement traitées qu'en les détachant de l'exposé historique.

---

## CHAPITRE III

### DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES

---

#### I

Rappelons d'abord que la molécule d'un corps est la plus petite quantité de ce corps qui puisse exister à l'état libre, qui soit capable d'entrer dans une réaction ou d'en sortir, ou bien, si l'on veut, c'est la plus petite particule de ce corps qui soit indivisible par les agents physiques. Il est évident que nous ne pouvons pas savoir combien un poids déterminé d'un corps renferme de molécules : en d'autres termes, on ne peut pas prendre leur poids absolu, mais nous pouvons savoir combien la molécule d'un corps pèse plus ou moins que la molécule d'un autre corps, c'est-à-dire que nous pouvons connaître les rapports de poids des molécules des différents corps en les comparant à une unité de convention. Ce sont précisément ces poids relatifs qu'on appelle *poids moléculaires*.

Une molécule est presque toujours composée de deux ou plusieurs atomes réunis de manière à former un édifice unique (1), et son poids relatif ou sa grandeur relative, comme on dit encore, est égale à la somme des poids relatifs des atomes qui la constituent.

Comment mesure-t-on ces grandeurs relatives des molécules, autrement dit, comment fixe-t-on les poids moléculaires ? — Deux cas peuvent se présenter, auxquels correspondent des méthodes différentes, suivant que le corps est ou n'est pas volatil sans décomposition.

(1). On a déjà dit que les molécules du mercure, du cadmium, font exception : elles ne contiennent qu'un seul atome.

II

**Premier cas : la substance est volatile sans décomposition.**

Nous avons vu précédemment qu'Avogadro et Ampère, partant tous les deux de points de vue différents, arrivèrent cependant au même résultat dans la manière de considérer la constitution des gaz (1). Formulons de nouveau la proposition qui résulte des observations théoriques de ces physiciens :

*Tous les corps à l'état de gaz ou de vapeur renferment, sous le même volume et à conditions égales de température et de pression, le même nombre de molécules.*

Cette hypothèse s'applique à tous les gaz, qu'ils soient simples ou composés ; car tous se dilatent ou se contractent d'une même quantité pour les mêmes variations de température et de pression. On arrive donc à envisager les gaz simples comme renfermant eux-mêmes des molécules ; mais dans ce cas, comme nous l'avons déjà vu (p. 9), les molécules sont formés d'atomes de même espèce.

Une autre conséquence, non moins importante qui découle immédiatement de la conception remarquable d'Avogadro et

(1) Voici quelques extraits de l'important mémoire d'Avogadro (*Journal de Physique*), 1811, t. XXXIII, p. 58 :

« M. Gay-Lussac a fait voir dans un Mémoire intéressant que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très simple avec celui de ses composants ; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal ou est toujours proportionnel aux volumes. . . . .

« En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons ; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différents gaz, à pressions et températures égales, et le nombre

d'Ampère, est la *proportionnalité entre les poids des molécules et les densités gazeuses*.

Soient, en effet, deux corps gazeux dont on a pris les densités  $D$  et  $d$ , c'est-à-dire les poids sous l'unité de volume, dans les mêmes conditions physiques. D'après l'énoncé ci-dessus (hypothèse d'Avogadro et d'Ampère), il y a dans volumes égaux de ces gaz le même nombre  $n$  de molécules.

Le volume mesuré du premier gaz pesant  $D$ , le poids d'une seule molécule, ou, ce qui est la même chose, le poids moléculaire de ce gaz  $PM$  sera  $\frac{D}{n}$ . De même le poids d'une seule molécule ou le poids moléculaire du deuxième gaz,  $pm$  sera  $\frac{d}{n}$ .

Or, on a :  $\frac{D}{n} : \frac{d}{n} :: D : d$ .

ou bien  $PM : pm :: D : d$ .

« relatif des molécules dans une combinaison est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. . . . »

Après avoir discuté son hypothèse, Avogadro, dans son mémoire, en développe toutes les conséquences.

Ampère, comme nous l'avons déjà dit, a énoncé la même idée dans un mémoire ayant trait à la détermination de la forme cristalline des corps (Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet). *Annales de chimie*, t. XC, p. 43 (1814). Voici le passage de ce mémoire le plus important au point de vue qui nous occupe :

« .... Pour déterminer par le rapport des composants d'un corps, le nombre  
 « des molécules qui se trouvent dans chaque particule de ce corps, je suis  
 « parti de la supposition que, dans le cas où les corps passent à l'état de gaz,  
 « leurs particules seules soient séparées et écartées les unes des autres par la  
 « force expansive du calorique à des distances beaucoup plus grandes que celles  
 « où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que  
 « ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que sup-  
 « porte le gaz, et qu'à des pressions et des températures égales, les particules  
 « de tous les gaz, soit simples soit composées, sont placées à la même distance  
 « les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition,  
 « proportionnel au volume des gaz. Quelles que soient les raisons théoriques  
 « qui me semblent l'appuyer, on peut ne la considérer que comme une hypo-  
 « thèse ; mais en comparant les conséquences qui en sont une suite nécessaire,  
 « avec les phénomènes ou la propriété que nous observons ; si elle s'accorde  
 « avec tous les résultats connus de l'expérience, si l'on en déduit des consé-  
 « quences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra  
 « acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en phy-  
 « sique la *certitude*. En la supposant admise, il suffira de connaître les volumes  
 « à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants pour savoir combien  
 « une particule du corps composé contient de particules ou de portions de par-  
 « ticules des deux composants..... »



On voit donc que les poids des molécules des gaz ou des vapeurs sont entre eux comme les densités de ces gaz ou de ces vapeurs. En d'autres termes, les poids moléculaires sont proportionnels aux densités gazeuses.

Ainsi, par exemple, la densité de l'azote (poids de 1 volume) rapportée à l'air est 0,9714 ; la densité de l'hydrogène (poids de 1 volume) rapportée à la même unité, est 0,06927. On a, d'après ce qui précède :

$$\frac{\text{P moléculaire de Az}}{\text{P moléculaire de H}} = \frac{0,9714}{0,06927} = \frac{14}{1} ;$$

ce qui indique que la molécule d'azote pèse 14 fois plus que la molécule d'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau étant 0,6234, le rapport

$$\frac{\text{P moléculaire de H}^2\text{O}}{\text{P moléculaire de H}} = \frac{0,6234}{0,06927} = \frac{9}{1}$$

montre de même que la molécule d'eau est 9 fois plus pesante que celle de l'hydrogène.

Il faut donc maintenant faire choix d'une unité de molécule à laquelle on comparera toutes les autres molécules. C'est le poids de la molécule d'hydrogène qu'on a pris comme terme de comparaison et auquel on rapporte les poids moléculaires de tous les autres corps, de même que c'est le poids de l'atome d'hydrogène (H=1) qui a été choisi comme unité à laquelle on compare tous les autres poids atomiques.

La molécule d'hydrogène est formée de deux atomes : elle est H<sup>2</sup>=2. Or, en théorie atomique, on prend pour unité de volume le volume occupé par 1 atome d'hydrogène pesant 1. La molécule d'hydrogène H<sup>2</sup> pesant 2, occupe donc 2 volumes. Le nombre 2 est, comme on voit, la mesure commune du poids et du volume de cette molécule (1), et c'est à elle que l'on compare les poids des autres corps, sous le même volume (2 volumes). Par conséquent, les poids moléculaires ainsi obtenus représentent tous, comme la molécule d'hydrogène, les poids de 2 volumes de vapeur. Mais les poids de 2 volumes sont les doubles densités rap-

(1) En équivalents, l'unité de volume à laquelle on rapporte les équivalents des composés volatils, est le volume qu'occupe l'équivalent d'oxygène = 8 en poids.

portées à l'air, puisque les densités des gaz ou des vapeurs sont les poids de 1 volume ou de l'unité de volume. Si donc on rapporte ces densités à celle de l'hydrogène faite égale à 1 (poids de 1 volume), il est évident qu'en les multipliant par 2, on aura les poids moléculaires (poids de 2 volumes).

Reportons-nous à l'un des exemples donnés ci-dessus : nous avons trouvé que la molécule d'eau pèse 9 fois plus que la molécule d'hydrogène ; car la densité de la vapeur d'eau est elle-même 9 fois plus forte que celle de l'hydrogène. En faisant cette dernière (la densité de l'hydrogène) égale à 1 (poids de 1 volume), la molécule d'hydrogène (poids de 2 volumes) est 2. La densité de la vapeur d'eau (poids de 1 volume) devient alors 9, et le poids moléculaire de l'eau (poids de 2 volumes de vapeur) est  $2 \times 9 = 18$ .

D'où nous concluons que *pour trouver le poids moléculaire d'un corps dont l'état normal est l'état gazeux ou d'un corps susceptible d'être réduit en vapeur sans décomposition, il suffit de doubler sa densité gazeuse rapportée à l'hydrogène.*

Habituellement les densités des gaz et des vapeurs sont rapportées à l'air. Nous avons déjà indiqué plus haut (voir p. 23) comment on peut les rapporter à l'hydrogène : il suffit, pour cela, de les multiplier par le facteur constant 14,44.

Si DG est la densité gazeuse rapportée à l'air, elle devient

$$DG \times 14,44$$

quand on fait la densité de l'hydrogène égale à l'unité.

Le poids moléculaire PM d'un corps simple ou composé, étant représenté par le double de cette densité, on a la formule générale

$$PM = DG \times 14,44 \times 2.$$

ou

$$PM = DG \times 28,88.,$$

ce qui indique que le poids moléculaire d'un corps volatil s'obtient en multipliant sa densité gazeuse rapportée à l'air par 28,88.

Appliquons cette formule à la détermination des poids moléculaires de l'oxygène, de l'acide sulfhydrique et de l'alcool éthylique ; on a pour l'oxygène :

$$PM = 1,1056 \times 28,88 = 32.$$

La molécule est composée de 2 atomes ( $OO=32$ ); car 1 at.  
 $O=16$ .

Pour l'acide sulfhydrique  $H^2S$ , la formule donne :

$$PM=1,19 \times 28,88=34.$$

On trouve, en effet, par l'analyse que cette molécule pesant 34  
 contient 2 d'hydrogène et 32 de soufre :

$$\begin{array}{r} H^2= 2. \\ S =32. \\ \hline 34. \end{array}$$

Pour l'alcool éthylique  $C^2H^6O$ , on a :

$$PM=1,589 \times 28,88=46.$$

46 est le poids d'une molécule d'alcool ordinaire, qui est  
 formée, en effet, de

$$\begin{array}{r} 2 \text{ atomes de carbone. } C^2=24. \\ 6 \text{ atomes d'hydrogène. } H^6= 6. \\ 1 \text{ atome d'oxygène.... } O=16. \\ \hline 46. \end{array}$$

De la formule  $PM=DG \times 28,88$

on tire  $DG=\frac{P M}{28,88}$ ,

relation qui permet de calculer la densité de vapeur d'un corps  
 quand on connaît son poids moléculaire. Soit, par exemple, à  
 déterminer la densité de l'anhydride carbonique,  $CO^2$ . Le poids  
 moléculaire de ce gaz est 44; d'où :

$$DG=\frac{44}{28,88}=1,523.$$

On a donc là un moyen de connaître les densités gazeuses des  
 corps, sans se charger inutilement la mémoire de chiffres diffi-  
 ciles à retenir.

### III

Nous avons dit qu'en théorie atomique, les poids moléculaires  
 de tous les corps (poids exprimés par leurs formules) *représen-  
 tent toujours le même volume de vapeur, deux volumes, si  
 la molécule d'hydrogène occupe elle-même deux volumes.*

Bien que les explications et les exemples qui précèdent nous  
 semblent montrer assez clairement ce que signifie cette expres-

sion « deux volumes de vapeur », nous insisterons davantage sur ce point, et nous essayerons de faire disparaître ce qu'il peut présenter d'abstrait à l'esprit des commençants.

Lorsqu'on dit que la formule d'un corps représente deux volumes de vapeur, on entend exprimer par là que ce corps, pris sous son poids moléculaire (représenté par la formule), une fois réduit en vapeur, occupe le même volume que la molécule d'hydrogène=2 (en poids et en volume).

Soient, par exemple, les corps suivants, avec leurs formules et les poids moléculaires qu'elles représentent :

		Poids moléculaires.
H <sup>2</sup> .....	H= 1 H= 1 } .....	= 2
Hydrogène.		
AzO.....	Az=14 O=16 } .....	=30
Bioxyde d'azote.		
CO <sup>2</sup> .....	C=12 O <sup>2</sup> =32 } .....	=44
Anhydride carbonique.		
CH <sup>4</sup> ....	C=12 H <sup>4</sup> = 4 } .....	=16
Méthane.		
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> .....	C <sup>2</sup> =24 H <sup>4</sup> = 4 } .....	=28
Ethylène.		
AzH <sup>3</sup> .....	Az=14 H <sup>3</sup> = 3 } .....	=17
Ammoniaque.		
Etc...		

Que l'on prenne 2 gr., ou 2 centigr., ou 2 milligr., etc..., d'hydrogène ; 30 gr., ou 30 centigr., ou 30 milligr., etc..., de bioxyde d'azote ; 44 gr., ou 44 centigr., ou 44 milligr., etc..., d'anhydride carbonique ; 16 gr., ou 16 centigr., ou 16 milligr., etc..., de méthane ; 28 gr., ou 28 centigr., ou 28 milligr., etc..., d'éthylène ; 17 gr., ou 17 centigr., ou 17 milligr., etc..., d'ammoniaque, etc..., et que l'on mesure les quantités respectives ci-dessus de ces gaz, à la même température et sous la même pression, *on aura dans tous les cas le même volume pour chacun d'eux.*

Que l'on s'adresse maintenant à un corps quelconque et que

l'on en prenne un poids égal à son poids moléculaire (1) (lequel est la somme des poids des atomes qui entrent dans sa composition et qui constituent sa formule), puis que l'on réduise ce corps en gaz ou en vapeur, *il occupera le même volume* que les gaz précédents, à conditions égales de température et de pression.

Représentons ces rapports d'une manière encore plus concrète. Supposons, pour un instant, que l'atome d'hydrogène pèse 1 gramme ; la molécule de ce gaz pèsera 2 grammes, puisqu'elle est formée de 2 atomes. 1 gramme d'hydrogène occupe, à 0° et à 760<sup>mm</sup>, un volume de 11 lit. 16 : en prenant ce volume de 11 lit. 16 pour unité de volume, la molécule d'hydrogène occupera 2 volumes, soit 22 lit. 32. Eh bien ! les molécules, rapportées à la même unité, de chacun des autres corps pris à l'état de gaz ou de vapeur, occuperont également 2 volumes, c'est-à-dire 22 lit. 32. C'est ainsi que 36<sup>gr</sup> 50 (une molécule) de HCl, 64<sup>gr</sup> (une molécule) de SO<sup>2</sup>, 34<sup>gr</sup> (une molécule) de H<sup>2</sup>S, 18<sup>gr</sup> (une molécule) de H<sup>2</sup>O, 160<sup>gr</sup> (une molécule de brome (Br<sup>2</sup>), 254<sup>gr</sup> (une molécule d'iode (I<sup>2</sup>), 119<sup>gr</sup>,5 (une molécule) de chloroforme, CHCl<sup>3</sup> etc., etc..., sous forme de gaz ou de vapeur, rempliront exactement, à 0° et à 760<sup>mm</sup>, un vase d'une capacité de 22 lit. 32.

Le vase, ainsi jaugé, deviendra par conséquent la mesure commune du volume de chaque espèce de molécule à l'état gazeux, et pour avoir le poids moléculaire d'un corps volatil quelconque, il suffira de prendre, en grammes, le poids de la vapeur de ce corps, qui remplira, à 0° et à 760<sup>mm</sup>, la mesure en question.

Soit à déterminer le poids moléculaire du sulfure de carbone CS<sup>2</sup> : la densité de vapeur de ce corps est 2,644 ; 1 litre de cette vapeur pèse par suite  $2,644 \times 1,293 = 3^{\text{gr}},418$  : la mesure commune en contiendra  $3^{\text{gr}},418 \times 22,32 = 76^{\text{gr}},29$ . 76 est, en effet, le poids moléculaire du sulfure de carbone :  $\left. \begin{array}{l} \text{C} = 12 \\ \text{S} = 64 \end{array} \right\} = 76$  (2).

† Il est évident qu'en exprimant les poids moléculaires en

(1) Exprimé soit en grammes, soit en centigrammes, soit en milligrammes, etc..., comme dans le cas précédent.

(2) Faisons remarquer, en passant, que ces relations permettent de calculer le poids du litre d'un gaz ou d'une vapeur, sans en connaître la densité gazeuse. Habituellement on obtient le résultat en multipliant cette densité gazeuse par

grammes, nous sommes bien loin du poids absolu de chaque molécule, poids qui est excessivement petit et que nous ne pouvons d'ailleurs arriver à déterminer d'une manière certaine. Mais cela importe peu, puisque ce sont des rapports que nous exprimons et rien de plus : nous l'avons déjà dit ; il est inutile d'y revenir. Ajoutons cependant que si nous exprimions les poids moléculaires en milligrammes, par exemple, ils occuperaient encore tous le même volume de vapeur, qui serait alors mille fois plus petit. Enfin, si nous poussions jusqu'à la fraction de milligramme qui représente la *grandeur vraie, le poids absolu* d'une seule molécule, celle de l'hydrogène, supposons (puisque'elle a été prise pour terme de comparaison), le volume extrêmement faible qu'occuperait cette molécule, serait toujours la mesure commune de chaque espèce de molécule, réduite en vapeur, à condition bien entendu que les poids très petits de chaque corps susceptible d'être volatilisé, soient pris dans le rapport de leurs poids moléculaires avec celui de l'hydrogène.

On comprendra donc aisément maintenant ce que veut dire le principe énoncé : « *Tous les corps ont un poids moléculaire correspondant à deux volumes de vapeur.* »

Il existe pourtant un certain nombre de corps composés, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque, le cyanhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique monohydraté, le perchlorure de phosphore, l'hydrate de chloral, le calomel, etc., dont la densité gazeuse conduit à un poids moléculaire correspondant à 4 et non à 2 volumes de vapeur. Mais c'est là le résultat d'un phénomène de *dissociation* : chaque molécule des composés, que nous venons de citer, se scinde par l'action de la chaleur, en deux molécules différentes ; de là une densité de vapeur anormale ; nous y reviendrons en discutant la théorie atomique. Contentons-

1,293, poids de 1 litre d'air. Mais on peut aussi y arriver en divisant le poids moléculaire par 22,32.

Veut-on connaître, par exemple, le poids du litre de la vapeur d'éther, dont le poids moléculaire est 74 et la densité gazeuse 2,565. On a :

$$\frac{74}{22,32} = 3\text{gr.},31 = 2,565 \times 1,293.$$

De même, pour le poids de 1 litre de vapeur d'eau, on a  $PM=18$ , et  $DG=0,6234$  ; d'où :

$$\frac{18}{22,32} = 0\text{ gr.}, 806 = 0,6234 \times 1,293.$$

nous, pour l'instant, de dire que la loi de volumes égaux, pour les poids moléculaires, n'est en aucune façon infirmée par ces faits, et que jusqu'ici on ne connaît pas une *seule exception* aux relations établies par l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.

Le tableau suivant, où nous avons réuni un certain nombre d'exemples, permet de se rendre compte du degré de précision auquel conduit la relation que nous venons d'exposer. On y voit que les poids moléculaires sont à très peu près le double des densités gazeuses rapportées à l'hydrogène.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS GAZEUSES		DOUBLES DENSITÉS H=1	POIDS MOLECULAIRES.	COMPOSITION EN POIDS DES MOLECULES
		Air=1	H=1			
Anhydride carbonique.	CO <sup>2</sup>	1,529	22,08	44,16	44	{12 de carbone 32 d'oxygène
Acide chlorhydrique .	HCl	1,247	18,0	36,0	36,5	{35,5 de chlore 1 d'hydrogène
Acide iodhydrique . .	HI	4,443	64,16	128,32	128,0	{127 d'iode 1 d'hydrogène
Anhydride sulfureux .	SO <sup>2</sup>	2,25	32,49	64,98	64,0	{32 de soufre 32 d'oxygène
Anhydride sulfurique .	SO <sup>3</sup>	2,763	39,9	79,8	80,0	{32 de soufre 48 d'oxygène
Ammoniaque . . . . .	AzH <sup>3</sup>	0,590	8,52	17,04	17,0	{14 d'azote 3 d'hydrogène
Bioxyde d'azote . . .	AzO	1,039	15,0	30,0	30,0	{14 d'azote 16 d'oxygène
Chlorure d'antim.(tri)	SbCl <sup>3</sup>	7,8	112,63	225,26	226,5	{120 d'antimoine 106,5 de chlore
Chlorure d'arsenic . .	AsCl <sup>3</sup>	6,3006	90,95	181,09	181,5	{75 d'arsenic 106,5 de chlore
Chlorure d'éthylène..	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup>	3,4434	49,72	99,44	99,0	{24 de carbone 4 d'hydrogène 71 de chlore
Chlorure ferrique . . .	Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>	11,39	164,47	328,94	325,0	{112 de fer 213 de chlore
Chlorure mercurique .	HgCl <sup>2</sup>	9,8	141,5	283,0	271,0	{200 de mercure 71 de chlore
Chlorure de méthyle .	CH <sup>3</sup> Cl	1,736	25,06	50,12	50,5	{12 de carbone 3 d'hydrogène 35,5 de chlore
Chl. de phosphore(tri)	PhCl <sup>3</sup>	4,742	68,45	136,90	137,5	{31 de phosphore 106,5 de chlore

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS GAZEUSES		DOUBLES DENSITÉS H=1	POIDS MOLECULAIRES.	COMPOSITION EN POIDS DES MOLECULES
		Air=1	H=1			
Eau . . . . .	H <sup>2</sup> O	0,6235	9,0	18,0	18,0	16 d'oxygène 2 d'hydrogène
Fluorure de silicium .	SiF <sup>4</sup>	3,57	51,50	103,0	104,0	28 de silicium 76 de fluor
Hydrogène arsénié . .	AsH <sup>3</sup>	2,695	38,91	77,82	78,0	75 d'arsenic 3 d'hydrogène
Hyd. carboné (Méthane)	CH <sup>4</sup>	0,559	8,05	16,10	16,0	12 de carbone 4 d'hydrogène
Hydrogène phosphoré .	PhH <sup>3</sup>	1,184	17,09	34,18	34,0	31 de phosphore 3 d'hydrogène
Hydrogène sulfuré . .	H <sup>2</sup> S	1,1912	17,20	34,40	34,0	32 de soufre 2 d'hydrogène
Iodure d'arsenic . . .	AsI <sup>3</sup>	16,15	233,20	466,40	456,0	75 d'arsenic 384 d'iode
Iodure mercurique . .	HgI <sup>2</sup>	16,2	233,92	467,84	454,0	200 de mercure 254 d'iode
Iodure de méthyle . .	CH <sup>3</sup> I	4,883	70,51	141,02	142,0	12 de carbone 3 d'hydrogène 127 d'iode
Méthylamine . . . . .	CH <sup>3</sup> Az	1,08	15,6	31,20	31,0	12 de carbone 5 d'hydrogène 14 d'azote
Øxychlorure de phosp.	PhOCl <sup>3</sup>	5,3	76,63	153,26	153,5	31 de phosphore 16 d'oxygène 106,5 de chlore
Oxyde de carbone . .	CO	0,967	13,96	27,92	28,0	12 de carbone 16 d'oxygène
Protoxyde d'azote . .	Az <sup>2</sup> O	1,527	22,05	44,10	44,0	28 d'azote 16 d'oxygène
Sulfure de carbone . .	CS <sup>2</sup>	2,645	38,20	76,40	76,0	12 de carbone 32 de soufre
Triéthylarsine . . . . .	As(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup>	5,61	81,0	162,0	162,0	75 d'arsenic 72 de carbone 15 d'hydrogène



IV

**Deuxième cas : La substance n'est pas volatile sans décomposition.**

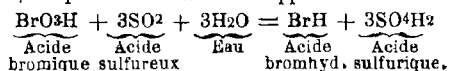
Tous les corps ne sont pas vaporisables sans décomposition ; il est une foule de substances qui sont détruites par la chaleur, avant d'atteindre la température à laquelle elles prendraient la forme gazeuse. De là l'obligation d'avoir recours à des moyens autres que celui que nous venons d'exposer pour la détermination des poids moléculaires ; on s'appuie alors sur des phénomènes purement chimiques. Il peut se faire, du reste, que le corps étant volatil, on veuille contrôler son poids moléculaire par des considérations de cet ordre ; ce qui sera toujours nécessaire et relativement facile, s'il s'agit d'une matière jouissant de fonctions nettement acides ou basiques. Mais le cas devient plus embarrassant et plus délicat lorsqu'on a affaire à un corps neutre. Il y a donc lieu de distinguer trois circonstances : ou le corps est *acide*, ou il est *basique*, ou enfin il est *neutre*.

*a. Corps à fonction acide.* — Supposons qu'il s'agisse de fixer le poids moléculaire de l'acide bromique : ce corps n'est pas volatil sans altération ; déjà vers 100° il se décompose en brome et en oxygène.

On le combine avec une base, la potasse par exemple, et de la composition du sel ainsi obtenu on déduit celle de l'acide, ainsi que sa capacité de saturation (1). L'analyse montre en effet que, dans le bromate de potassium, le brome, l'oxygène et le potassium sont dans le rapport de 80 (1 atome) de brome, 48 (3 atomes) d'oxygène et 39,10 (1 atome) de potassium.

La formule la plus simple de ce composé est donc  $\text{BrO}^3\text{K}$  et, par suite, la formule de l'acide bromique est  $\text{BrO}^3\text{H}$  ; car un sel résulte de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique d'un

(1) On établit aussi la composition de l'acide bromique en le réduisant par une solution d'acide sulfureux pur et en dosant l'acide bromhydrique et l'acide sulfurique formés, ce qui fait connaître le rapport du brome à l'oxygène :



acide, et quand on a la formule d'un sel, il suffit, pour passer à la formule de l'acide correspondant, de remplacer le métal par une quantité équivalente d'hydrogène (1). Cependant les rapports entre les poids des éléments ne changeront pas, en prenant des formules doubles, par exemple, de celles données ci-dessus : elles deviendraient alors  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{K}^2$  pour le sel et  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{H}^2$  pour l'acide, et rien n'indique *à priori* si ce sont les premières formules qui doivent être choisies, ou les secondes, ou d'autres multiples. L'incertitude règne donc jusqu'ici sur la véritable grandeur moléculaire des corps que nous examinons. Mais voici des considérations qui vont lever toute espèce de doute à cet égard : si la molécule du bromate de potassium était exactement représentée par la dernière formule  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{K}^2$  et si, par suite, la molécule d'acide bromique était  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{H}^2$ , on devrait pouvoir obtenir un sel acide ayant la composition  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{KH}$ , dans lequel 1 atome d'hydrogène seulement de l'acide bromique serait remplacé par du potassium. Or, l'expérience prouve que ce sel n'existe pas : si l'on ajoute à de l'acide bromique en solution (2) la moitié de la quantité de potasse nécessaire pour le saturer, il se produit du bromate de potassium neutre, et le reste (la moitié) de l'acide bromique reste libre, le potassium s'étant substitué à tout l'hydrogène de la première moitié de cet acide. Le bromate de potassium a donc bien pour formule  $\text{BrO}^3\text{K}$  et non  $\text{Br}^2\text{O}^6\text{K}^2$ . Par conséquent l'acide bromique doit être représenté moléculairement par  $\text{BrO}^3\text{H}$  : c'est un acide monobasique.

D'une manière générale, le poids moléculaire d'un acide, minéral ou organique, est égal au plus petit poids de cet acide qui donne un sel neutre avec une ou plusieurs fois la quantité de base pouvant saturer la molécule d'un acide monobasique, comme l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide azotique, etc.

Soit l'acide acétique, dont le poids moléculaire peut être dé-

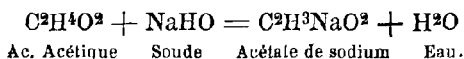
(1) Philosophiquement, les acides sont des sels d'hydrogène, comme les sels ordinaires sont des sels de métal.

(2) L'acide bromique n'est connu qu'en solution aqueuse. Par concentration, on peut l'amener à consistance demi-sirupeuse : c'est alors un liquide incolore, de saveur fortement acide. On admet, seulement par analogie, que cette solution renferme un monohydrate  $\text{BrO}^3\text{H}$  ayant une formule correspondant à celle des bromates  $\text{BrO}^3\text{M}$ .

terminé par la densité gazeuse, et qui est représenté par la formule  $C^2H^4O^2=60$ .

L'expérience montre que, pour former un sel neutre avec 60 grammes de cet acide et de la soude, il faut 40 grammes d'alcali, soit une molécule  $NaHO = 40$ .

Cette quantité de soude est précisément celle qui sature une molécule d'acide chlorhydrique  $HCl = 36^r,50$ , une molécule d'acide azotique  $AzO^3H = 63$  grammes, etc. Le poids moléculaire de l'acide acétique est donc 60. Ce chiffre représente la plus petite quantité de cet acide qui puisse subir la substitution de 1 atome d'un métal monovalent à 1 atome d'hydrogène, pour former un sel neutre, conformément à l'équation :



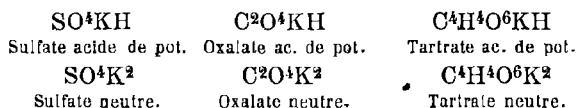
C'est par l'analyse d'un acétate que la molécule d'acide acétique a été d'abord fixée. On s'adresse de préférence à l'acétate d'argent qui, par la calcination, laisse un résidu d'argent pur, qu'il suffit de peser (1).

On trouve ainsi que 100 p. d'acétate fournissent 64 p. 67 d'argent ; il est facile dès lors de trouver le poids de la molécule du sel d'argent. En effet, l'acide acétique étant monobasique, l'acétate d'argent ne contient qu'un atome = 108 de métal, et l'on a pour le poids moléculaire du sel  $x = \frac{100 \times 108}{64,67} = 167$ . De ce nombre on déduit le poids moléculaire de l'acide acétique, en remplaçant le poids atomique de l'argent par celui de l'hydrogène, ce qui donne  $167 - 108 + 1 = 60$ . Ce nombre se confond avec celui que fournit la densité de vapeur.

Jusqu'ici les exemples choisis sont des acides monobasiques ; mais il existe aussi, comme on sait, des acides bibasiques, tribasiques, etc., qui se comportent comme résultant de la réunion de deux, de trois, etc., acides monobasiques en une seule molécule. Ainsi les acides sulfurique  $SO^4H^2$ , oxalique  $C^2H^2O^4$ , tartrique  $C^4H^6O^6$ , etc., sont bibasiques : ils renferment deux atomes d'hydrogène qui peuvent être successivement remplacés par deux atomes de potassium, de sodium ou de tout autre

(1) On a fréquemment recours à l'analyse des sels d'argent pour fixer les poids moléculaires des acides

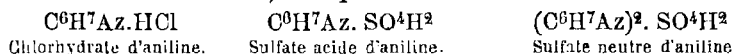
métal monovalent, donnant ainsi un sel acide et un sel neutre. On a, en effet :



On prendra, pour poids moléculaires des acides polybasiques, en général, la plus petite quantité de ces acides capable de former un sel acide ou un sel neutre avec une ou plusieurs fois la molécule d'une base, la molécule de cette base saturant elle-même une molécule d'un acide monobasique. Dans le cas des acides bibasiques cités plus haut, leurs poids moléculaires seront exprimés par les quantités de chacun d'eux susceptibles de fournir un sel neutre avec 112<sup>gr</sup>20, soit deux molécules de potasse (2KHO), ou de donner un sel acide avec 56<sup>gr</sup>10, c'est-à-dire une seule molécule de potasse (KHO). On trouvera ainsi pour l'acide sulfurique 98, pour l'acide oxalique 90 (1) et pour l'acide tartrique 150 (2). Ce sont les poids de ces acides qui renferment 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés successivement par 2 atomes d'un métal monovalent.

*b. Corps à fonction basique.* — Dans la détermination du poids moléculaire d'une base minérale ou organique, on suit une marche analogue à celle qui vient d'être indiquée pour les acides. Il suffit, en effet, de rechercher quelle est la quantité de la base qui s'unit à une ou plusieurs molécules d'un acide monobasique (HCl, AzO<sup>3</sup>H, etc.) pour former un sel neutre (3).

Prenons un exemple parmi les bases organiques : soit à trouver le poids moléculaire de l'aniline ou phénylamine C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>Az. Cette base forme avec les acides des sels construits sur le type des sels ammoniacaux, tels que :



(1) L'acide oxalique cristallisé contient deux molécules d'eau : C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, 2H<sup>2</sup>O = 126.

(2) Les poids moléculaires de ces acides sont également les quantités respectives de chacun d'eux capables de produire un sel neutre avec une molécule des bases renfermant un métal divalent, telles que CaO, BaO, MgO, etc.

(3) Pour déterminer le poids moléculaire d'une base organique, on a recours habituellement, dans la pratique, à l'analyse de son chloroplatinate, qui laisse par la calcination un résidu de platine pur, dont le poids permet de calculer le nombre cherché.

L'expérience montre qu'il faut 93 grammes d'aniline pour saturer une molécule = 36<sup>gr</sup>50 de HCl; 93 est donc le poids moléculaire de l'alcaloïde artificiel.

Ce chiffre est d'ailleurs vérifié par la densité gazeuse qui est de 3,21. On a en effet :

$$PM = 3,21 \times 28,88 = 93.$$

On voit ici la concordance des résultats obtenus d'une part en s'appuyant sur la densité de vapeur, d'autre part en analysant les sels.

Ce dernier moyen permettrait de même d'établir le poids moléculaire de la quinine, par exemple, base organique qui n'est point volatile comme la précédente. La quinine donne deux sortes de sel, deux chlorhydrates, deux sulfates, etc... Les chlorhydrates sont :

Chorhydrate basique.....	C <sup>20</sup> H <sup>24</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .HCl.
Chorhydrate neutre.....	C <sup>20</sup> H <sup>24</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .2HCl.

On est conduit à prendre, pour poids moléculaire de la base en question, le nombre 324 qui représente la plus petite quantité apte à s'unir successivement à une et à deux molécules d'acide chlorhydrique; ce nombre est la somme des poids atomiques de la formule C<sup>20</sup>H<sup>24</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

*c. Corps neutres.* — Il n'est guère possible de donner ici des règles absolues destinées à guider sûrement dans la marche à suivre. C'est surtout par l'étude des métamorphoses des corps dont il s'agit que l'on parviendra à fixer leurs poids moléculaires. Parmi les substances neutres, il en est qui s'unissent à d'autres corps dont les poids moléculaires sont connus. Les combinaisons ainsi obtenues, tout en différant des sels, peuvent néanmoins servir à la détermination que l'on se propose. C'est ainsi que l'on trouve le poids de la molécule d'un alcool en formant avec cet alcool un éther chlorhydrique ou iodhydrique et analysant celui-ci. De même les molécules de plusieurs carbures d'hydrogène peuvent être établies en les combinant avec les hydracides; mais ici, la densité gazeuse permet le plus souvent de résoudre la question.

Envisageons donc plus spécialement les corps non volatils et incapables d'entrer en combinaison. Dans ce cas, on les détruit

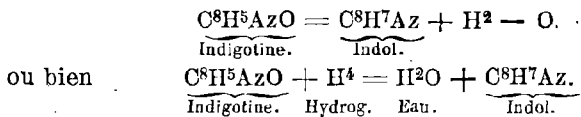
par l'action de réactifs appropriés, et parmi les composés nouveaux qui prennent ainsi naissance, il s'en trouve souvent dont on peut fixer le poids moléculaire par l'un des moyens précédemment indiqués.

De ce poids moléculaire on conclut généralement celui de la substance initiale, en choisissant le nombre qui établit de la manière la plus simple la relation qui rattache la composition de cette substance à celle du produit dérivé. La simplicité des relations entre les formules des corps, qui résultent les uns des autres, est presque toujours une garantie d'exactitude dans l'expression des molécules.

L'indigo pur ou indigotine nous servira d'exemple :

L'analyse de ce corps a donné les rapports  $C^8H^5AzO$ . Chauffé avec de l'acide azotique étendu, il se transforme en isatine  $C^8H^5AzO^2$ ; l'isatine, dissoute dans l'eau et traitée par l'amalgame de sodium, fournit le dioxyndol  $C^8H^7AzO^2$ , puis l'oxyndol  $C^8H^7AzO$ . Enfin, ce dernier corps, réduit par le zinc en poudre donne l'indol  $C^8H^7Az$ . L'indol s'obtient encore, sans passer par l'isatine, en chauffant avec de la poudre de zinc le produit jaune qui se forme par l'action combinée de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'indigotine (Baeyer et Knop). Or, la densité gazeuse de l'indola pu être prise; elle a été trouvée égale à 4,05 : d'où l'on a pour le poids moléculaire de ce composé  $PM = 4,05 \times 28,88 = 117$ , nombre qui est également fourni par l'addition des poids atomiques de la formule  $C^8H^7Az = 117$ .

Le poids moléculaire et par suite la formule de l'indol  $C^8H^7Az$  se trouvent donc nettement établis; on s'est alors cru fondé à attribuer à l'indigotine la formule  $C^8H^5AzO$ , qui se rattache à la précédente par des relations très simples :



Pendant longtemps la formule adoptée pour l'indigotine a donc été  $C^8H^5AzO$ . Mais la densité de vapeur de cette substance, déterminée en 1876, par le procédé de Dumas modifié par Habermann, ayant été trouvée égale à 9,45, on a été conduit à la formule double  $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ , qui correspond à cette densité. L'indi-

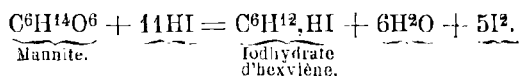
gotine est encore dans un rapport simple avec l'indol, car elle dérive par oxydation d'un polymère de ce corps le *diindol* ou *indoline*  $C^{16}H^{14}Az^2$ .

On voit, et c'est là où nous voulions en venir, que la fixation des poids moléculaires des corps neutres présente parfois de grandes difficultés, et que l'on n'est pas toujours sûr d'être dans le vrai en choisissant la formule qui se rattache, de la manière la plus simple aux produits dérivés, dont les poids moléculaires sont exactement déterminés.

Voici un autre exemple :

On attribue à la mannite la formule  $C^6H^{14}O^6$ , et par conséquent un poids moléculaire = 182. Quelles sont les raisons qui ont déterminé les chimistes à choisir cette formule de préférence à un multiple ou un sous-multiple ? — Il y en a plusieurs ; mais voici une réaction des plus remarquables, qui prouve à elle seule l'exactitude de la formule et partant du poids moléculaire adoptés :

Distillée dans un courant d'acide carbonique avec un grand excès d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, la mannite est complètement transformée en iodhydrate d'hexylène :



Cette réaction fixe définitivement la formule de la mannite et rend inadmissible la formule  $C^3H^7O^3$ , que certains chimistes lui attribuaient. En effet, la densité de vapeur de l'hexylène = 2,925 assigne à ce carbure la formule  $C^6H^{12}$  ; il faut donc que la mannite d'où il dérive renferme elle-même 6 atomes de carbone, et sa molécule se trouve exactement représentée par la formule  $C^6H^{14}O^6$ .

## V

Les poids moléculaires, déduits des données physiques (densités de vapeur), doivent se trouver d'accord avec ceux qui résultent des faits chimiques bien établis. Considérons donc un corps neutre volatil, dont on veut contrôler le poids moléculaire par des déductions d'ordre purement chimique.

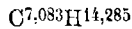
Soit, par exemple, l'*amylène*, hydrocarbure liquide, bouillant à 36° environ, dont la composition centésimale est représentée par

$$C = 85,714 \quad H = 14,285$$

En divisant le premier nombre par le poids atomique du carbone et le second par celui de l'hydrogène, on a :

$$\frac{85,714}{12} = 7,083 \quad \text{et} \quad \frac{14,285}{1} = 14,285$$

Ces quotients indiquent les rapports dans lesquels les atomes de carbone et d'hydrogène se trouvent dans le composé. On a donc la formule :



Faisons disparaître ces nombres fractionnaires en divisant chaque exposant par 7,083 ; car le carbure contient au moins un atome de carbone, nous aurons :



C'est la formule la plus simple, celle que l'on doit avant tout établir quel que soit d'ailleurs le moyen que l'on emploiera ensuite, pour fixer le poids moléculaire. Les rapports des atomes ne changeront pas si au lieu de prendre la formule  $CH^2$  on adopte  $C^2H^4$ ,  $C^3H^6$ ,  $C^4H^8$ ,  $C^5H^{10}$ ,  $C^6H^{12}$ , etc....

Quelle est celle de ces formules qu'il convient de choisir pour exprimer le poids moléculaire de l'*amylène* ? — Voici comment on y parviendra en dehors de la règle des densités gazeuses :

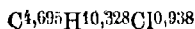
On mettra à profit la propriété que possède l'*amylène* de s'unir à l'acide chlorhydrique pour former un composé bien défini ; ce chlorhydrate est un liquide incolore, mobile, à odeur étherée, qui bout vers 90° ; il fournit à l'analyse la composition centésimale suivante :

$$C = 56,338 \quad H = 10,328 \quad Cl = 33,333$$

Si nous divisons ces nombres par les poids atomiques correspondants, nous avons :

$$\frac{56,338}{12} = 4,695 \quad \frac{10,328}{1} = 10,328 \quad \frac{33,333}{35,5} = 0,938$$

Soit pour la composition atomique du chlorhydrate :

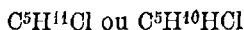




Mais le chlorhydrate d'amylène renferme au moins un atome de chlore; divisons donc chaque exposant, ou plutôt coefficient, par celui de ce corps 0,938. Nous aurons :

$$\frac{4,695}{0,938} = 5 \quad \frac{10,328}{0,938} = 11 \quad \frac{0,938}{0,938} = 1$$

La formule minimum du chlorhydrate d'amylène est par conséquent :



et, par suite, la formule de l'amylène est elle-même :



La densité de vapeur du chlorhydrate d'amylène (3,58) et celle de l'amylène (2,43; kékulé) conduisant exactement à ces formules, on est parfaitement sûr qu'elles expriment respectivement les poids moléculaires de ces deux corps.

## VI

### Méthode cryoscopique de M. Raoult

Dans certains cas où les procédés de fixation des poids moléculaires, précédemment exposés, peuvent laisser de l'incertitude, le moyen imaginé par M. Raoult, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, et auquel l'auteur a donné le nom de méthode *cryoscopique*, nous paraît susceptible de rendre de grands services.

Quand on dissout un corps dans un liquide convenablement choisi et sur lequel ce corps n'exerce aucune action chimique, on obtient une liqueur dont le point de congélation est toujours situé plus bas que celui du dissolvant à l'état pur. De plus, des quantités égales du même corps, successivement dissoutes dans une même quantité de liquide, déterminent un abaissement du point de congélation de plus en plus grand; ce qui a conduit à la loi suivante : *l'abaissement du point de congélation d'une solution est proportionnel au poids total de la matière dissoute dans un poids constant du dissolvant.*

Blagden a trouvé que cette loi se vérifie pour plusieurs sels

anhydres (dans l'eau). M. Rüdorff a fait voir qu'elle s'applique aussi aux sels hydratés, mais à la condition d'admettre qu'une certaine quantité d'eau fait partie intégrante de la matière dissoute.

On appelle *coefficient d'abaissement* pour un corps donné, l'abaissement rapporté à 1 gramme de ce corps dissous dans 100 gr. de liquide (eau, benzine, acide acétique, etc...).

Si C est l'abaissement du point de congélation de la dissolution d'un poids P du corps dans 100 gr. de liquide, on a, pour le coefficient d'abaissement K :

$$K = \frac{C}{P}$$

Lorsque le corps est dissous à l'état anhydre, le coefficient d'abaissement (quotient  $\frac{C}{P}$ ) est constant, mais si le corps dissous

est hydraté,  $\frac{C}{P}$  varie, et cela d'autant plus que P est plus grand et qu'il y a une plus forte proportion d'eau combinée. Ces variations ont été soigneusement étudiées par M. Raoult.

La valeur du coefficient d'abaissement peut être quelquefois obtenue par l'observation directe; mais la plupart du temps cette donnée n'est acquise que par une série d'expériences et des tracés graphiques pour lesquels nous renvoyons au mémoire de l'auteur (1).

M. Raoult a déterminé un grand nombre de ces coefficients :

COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT DANS L'EAU (2)

Alcool.....	0.40	Acétate de sodium... ..	0.430
Acide acétique.....	0.324	Acide sulfurique.....	0.388
Acide tartrique....	0.132	Sulfate d'ammonium....	0.316
Saccharose.....	0.057	Chromate de potassium.	0.203
Hydrate de sodium....	0.852	Carbonate de potassium.	0.291

(1) *Annales de chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 289 (1886).

(2) Ces coefficients sont calculés d'après les résultats donnés par M. Raoult (p. 311 des *Annales de Chimie et de Physique*), et avec sa formule

$$K = \frac{C'' - C'}{C'' - C'} \times M.$$

Acide chlorhydrique....	0.976	Chlorure de baryum....	0.215
Chlorure de sodium.....	0.587	Chlorure de calcium....	0.415
Chlorure de potassium..	0.458	Chlorure de strontium..	0.285
Chlorure d'ammonium..	0.646	Chlorure de manganèse.	0.358
Iodure de potassium....	0.210	Chlorure de cuivre.....	0.338
Acide azotique.....	0.547	Azotate de strontium...	0.209
Azotate de sodium.....	0.408	Azotate de calcium.....	0.276
Azotate d'ammonium....	0.426	Acétate de calcium.....	0.288
Azotate d'argent.....	0.201		

Le coefficient d'abaissement étant établi par rapport à un liquide, si on le multiplie par le poids moléculaire de la substance dissoute, on obtient l'abaissement que déterminerait une molécule de cette substance, si elle était elle-même dissoute dans 100 grammes du liquide : ce produit s'appelle *abaissement moléculaire*. Soit T cet abaissement et M le poids moléculaire, on a

$$T = \frac{C}{P} \times M \text{ ou } T = KM.$$

Or, M. Raoult a montré que « quel que soit le dissolvant employé, les abaissements moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs.

« Des expériences variées, faites sur plus de 250 composés chimiques de toute espèce ont donné pour T les valeurs suivantes : »

(a) VALEUR DE T DANS L'EAU

1° Pour toutes les matières organiques (à l'exception des ammoniums et de l'acide oxalique).

T = en moyenne 19,2

*Exemples :*

		Coef. d'abais.	P. molécul.	Abaissement moléculaire.
1 <sup>er</sup> Groupe	Alcool.....	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O	0,40 × 46	= 18,4
	Acide acétique...	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	0,324 × 60	= 19,4
	— tartrique..	C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup>	0,132 × 150	= 19,8
	Saccharose.....	C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup>	0,057 × 342	= 19,5

2° Pour tous les sels des métaux monovalents à acides monobasiques.

T = en moyenne 34, 6.

*Exemples :*

		Coef. d'abais.	P. molécul.	Abaissement moléculaire.
2 <sup>e</sup> Groupe	Hydrate de sod..	NaOH	0,852 × 40	= 34,1
	Acide chlorhydr..	HCl	0,976 × 36,5	= 35,6
	Chlor. de sodium.	NaCl	0,587 × 58,5	= 34,4
	Chlor. de potas...	KCl	0,458 × 74,5	= 34,1
	Chlor d'ammon...	AzH <sup>4</sup> Cl	0,646 × 53,5	= 34,6
	Iodure de potas...	KI	0,210 × 166	= 34,9
	Acide azotique...	AzO <sup>3</sup> H	0,547 × 63	= 34,5
	Azotate de sod...	AzO <sup>3</sup> Na	0,408 × 85	= 34,7
	Azotate d'ammon.	AzH <sup>4</sup> AzO <sup>3</sup>	0,426 × 80	= 34,1
	Azotate d'argent..	AzO <sup>3</sup> Ag	0,201 × 170	= 34,2
Acétate de sod....	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> Na	0,430 × 82	= 35,3	

3<sup>e</sup> Pour tous les sels neutres des métaux monovalents à acides bibasiques,

T = en moyenne 39,8.

*Exemples :*

		Coef. d'abais.	P. molécul.	Abaissement moléculaire.
3 <sup>e</sup> Groupe	Acide sulfurique.	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	0,388 × 98	= 38,0
	Sulfate d'ammon.	SO <sup>4</sup> (AzH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	0,316 × 132	= 41,7
	Chromate de pot.	CrO <sup>4</sup> K <sup>2</sup>	0,203 × 194,5	= 39,5
	Carbonate de pot.	CO <sup>3</sup> K <sup>2</sup>	0,291 × 138	= 40,2

4<sup>e</sup> Pour les sels des métaux bivalents à acides monobasiques forts,

T = en moyenne 45,2.

*Exemples :*

		Coef. d'abais.	P. molécul.	Abaissement moléculaire.
4 <sup>e</sup> Groupe	Chlor. de baryum.	BaCl <sup>2</sup>	0,215 × 208	= 44,8
	Chlor. de calcium.	CaCl <sup>2</sup>	0,415 × 111	= 46,0
	Chlor. de stront..	StCl <sup>2</sup>	0,285 × 158,4	= 45,1
	Chlor. de mangan.	MnCl <sup>2</sup>	0,358 × 126,2	= 45,2
	Chlor. de cuivre..	CuCl <sup>2</sup>	0,338 × 134,2	= 45,3
	Azotate de stront.	(AzO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> St	0,209 × 211	= 44,1
	Azotate de calc...	(AzO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ca	0,276 × 164	= 45,3
Acétate de calc...	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Ca	0,288 × 158	= 45,5	

5° Groupe } 5° Pour les sels des métaux bivalents à acides bi-  
basiques forts, tels que le sulfate de magnésium  
 $\text{SO}^4\text{Mg}$ , le chromate de magnésium  $\text{CrO}^4\text{Mg}$ , etc.

T = en moyenne 17.

6° Groupe } 6° Pour les chlorures et les azotates des métaux  
comme l'aluminium. ( $\text{Al}^3\text{Cl}^6$ , ( $\text{AzO}^3$ ) $^6\text{Al}^3$ ,...)

T = en moyenne 130.

(b) VALEURS DE T DANS LA BENZINE

Si l'on emploie la benzine comme dissolvant, les valeurs de T se réduisent à deux :

1° Pour les chlorures minéraux (chlorures de soufre, d'arsenic, d'étain, etc.); pour tous les composés organiques qui ne sont ni des alcools, ni des phénols, ni des acides (l'acide picrique excepté),

T = environ 49.

2° Pour les alcools les moins élevés dans la série et pour les acides,

T = environ 25.

(c) VALEURS DE T DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Quand on fait usage de l'acide acétique comme dissolvant, les valeurs de T, pour tous les composés organiques, sans exception, oscillent entre 36 et 40; elles sont le plus souvent dans le voisinage de 39. Cet abaissement  $T=39$  s'observe aussi avec les chlorures minéraux anhydres tels que le chlorure de soufre  $\text{SCl}^2$ , le chlorure d'arsenic  $\text{AsCl}^3$ , le chlorure d'étain  $\text{SnCl}^4$ , etc.

« La loi des abaissements moléculaires, dans ce dissolvant, dit M. Raoult, est donc tout aussi simple que celle des volumes moléculaires à l'état de vapeur; elle ne présente pas les mêmes anomalies et, jusqu'ici, elle n'en a présentée aucune; elle est susceptible de recevoir beaucoup plus d'applications, puisque non seulement l'acide acétique peut dissoudre tous les composés qui sont assez volatils pour qu'on ait pu prendre leurs densités de vapeur, mais qu'il peut encore dissoudre une foule de composés non volatils » (1).

(1) Des nombreuses substances organiques sur lesquelles M. Raoult a opéré

Il est facile de voir maintenant comment on pourra déterminer le poids moléculaire d'un composé minéral ou organique; car

de la formule précédente  $T = \frac{C}{P} \times M$  ou  $T = KM$

on tire  $M = T \times \frac{P}{C}$  ou  $M = \frac{T}{K}$

Entrons maintenant dans quelques détails pratiques sur la manière de procéder aux opérations de ce genre :

Et d'abord il faut faire choix d'un dissolvant. Tous les liquides susceptibles de se congeler à une température exactement fixée peuvent être utilisés; il est seulement nécessaire de connaître la valeur de T pour divers corps analogues à celui dont on veut déterminer le poids moléculaire; on peut d'ailleurs y parvenir facilement par un petit nombre d'expériences. L'eau, la benzine et l'acide acétique sont particulièrement convenables, parce que d'une part on peut aisément les purifier et d'autre part, on connaît les diverses valeurs de T dans ces liquides, d'après les expériences de M. Raoult : nous avons donné plus haut ces valeurs.

Considérons successivement le cas d'un composé organique et celui d'un composé minéral.

### 1° Poids moléculaires des corps organiques

*Détermination du coefficient d'abaissement.* — Après avoir choisi le dissolvant, on prend son point de congélation. Cela fait, on pèse 100 gr. de ce liquide dans un flacon, on y ajoute un poids P (habituellement 2 ou 3 gr.) du composé à examiner, et après avoir bouché, on le fait dissoudre par agitation. Lorsqu'on a affaire à un corps liquide, on le pèse dans une petite ampoule, que l'on introduit dans le flacon contenant le dissolvant; on agite, l'enveloppe de l'ampoule est brisée, et le liquide qu'elle

les seules pour lesquelles il a trouvé par la méthode cryoscopique un poids moléculaire différent de celui qu'on adopte généralement sont la morphine et l'iodoforme. Pour la morphine il a été conduit à un poids moléculaire correspondant à la formule 2 (C<sup>17</sup>H<sup>19</sup>AzO<sup>3</sup>) au lieu de C<sup>17</sup>H<sup>19</sup>AzO<sup>3</sup> (cette observation avait déjà été faite par M. Wright). Pour l'iodoforme, son poids moléculaire devrait être également doublé; il correspond à la formule 2 (CHI<sup>3</sup>), au lieu de CHI<sup>3</sup>.

rénfermait se dissout. On détermine alors le point de congélation de la solution ; la différence entre ce point et celui observé pour le dissolvant à l'état pur, donne l'abaissement du point de congélation  $C$  du corps dissous, et l'on a, pour son coefficient d'abaissement,  $\frac{C}{P}$  : ce n'est qu'un coefficient approché et non le coefficient correct. Pour avoir cette dernière valeur, il faut procéder à plusieurs autres expériences avec des dissolutions plus concentrées et tracer la courbe des valeurs  $\frac{C}{P}$  (voir le mémoire de M. Raoult), pour en déduire la valeur correcte. Mais on peut, dans la pratique, éviter ces opérations longues et délicates et se contenter d'une seule détermination, pourvu que la valeur de  $C$  soit voisine de  $1^\circ$  (ce à quoi on peut toujours arriver en employant un degré de dilution convenable). Dans ces conditions, l'abaissement moléculaire calculé par la formule  $\frac{C}{P} \times M$  ne diffère que peu de l'abaissement moléculaire véritable  $T$ , et grâce à cette circonstance, l'application de la méthode cryoscopique devient relativement facile.

*Calcul du poids moléculaire.* — La valeur de  $\frac{C}{P}$  une fois établie, on obtient le poids moléculaire au moyen de la formule suivante, lorsque le dissolvant est l'eau :

$$(a) \quad M = 19,2 \times \frac{P}{C} \quad \text{ou} \quad M = \frac{19,2}{K} \quad (1)$$

Si le dissolvant est l'acide acétique, on emploie la formule

$$(6) \quad M = 39 \times \frac{P}{C} \quad \text{ou} \quad M = \frac{39}{K}$$

Et enfin, si l'on fait usage de la benzine comme dissolvant, et si le composé en expérience n'est ni un alcool, ni un phénol, ni un acide, on applique la formule

$$(7) \quad M = 49 \times \frac{P}{C} \quad \text{ou} \quad M = \frac{49}{K}$$

Nous ne saurions mieux faire pour achever de fixer les idées

(1) Rappelons que nous avons désigné plus haut le quotient  $\frac{C}{P}$  par la lettre  $K$ .

sur la méthode en question que de citer textuellement les résultats obtenus par M. Raoult en opérant sur l'éther, qui est soluble dans l'eau, dans la benzine et dans l'acide acétique.

« *Expérience faite dans l'eau.* — Un poids  $P=4^{\text{r}},47$  d'éther est dissous dans 100 gr. d'eau. L'abaissement du point de congélation (déterminé avec un thermomètre divisé en cinquèmes de degré seulement) est  $C=1^{\circ},05$ . Le coefficient d'abaissement approché est donc  $\frac{C}{P} = \frac{1,05}{4,47}$  ou 0,235.

Or, d'après la formule (α) applicable aux matières organiques dissoutes dans l'eau, on doit avoir :

$$M=19,2 \times \frac{4,47}{1,05} \text{ ou } M = \frac{19,2}{0,235}$$

d'où

$$M=81,7$$

« *Expérience faite dans la benzine.* — Un poids  $P=2,721$  d'éther est introduit dans 100 gr. de benzine. L'abaissement du point de congélation qui en résulte pour la benzine (mesuré avec un thermomètre divisé en vingtièmes de degré) est  $C=1^{\circ},826$ .

Le coefficient d'abaissement approché est, d'après cela,

$$\frac{C}{P} = \frac{1,826}{2,721} \text{ ou } 0,671$$

On a donc, d'après la formule (β) applicable au cas actuel,

$$M=49 \times \frac{2,721}{1,826} \text{ ou } M = \frac{49}{0,671}$$

d'où

$$M=73$$

« *Expérience faite dans l'acide acétique.* — Un poids  $P=1^{\text{r}},510$  d'éther dissous dans 100 gr. d'acide acétique, détermine un abaissement du point de congélation  $C=0^{\circ},800$  (même thermomètre que dans la benzine). Le coefficient d'abaissement

approché est donc  $\frac{C}{P} = \frac{0,800}{1,510}$  ou 0,529; ce qui donne en vertu de la formule (γ) relative à l'acide acétique.

$$M=39 \times \frac{1,510}{0,800} \text{ ou } M = \frac{39}{0,5298}$$

d'où

$$M=73,6$$

Ces trois déterminations approximatives, faites dans des dis-



solvants différents, montrent que le poids moléculaire de l'éther doit être voisin des nombres 82, 73 et 74. »

La formule de l'éther, établie par des considérations chimiques est  $C^4H^{10}O$  ; son poids moléculaire est donc représenté par cette formule ou un multiple, c'est-à-dire par les nombres 74, 148, 222, etc.

Or, le premier de ces nombres, 74, est celui qui se rapproche le plus de ceux trouvés dans les trois expériences ci-dessus, 74 est donc le véritable poids moléculaire de l'éther et sa véritable formule en atomes est  $C^4H^{10}O$ .

## 2° Poids moléculaires des corps de nature minérale.

Les dissolvants sont dans ce cas beaucoup moins nombreux que pour les matières organiques ; c'est à l'eau qu'il faut recourir le plus souvent. Cependant les chlorures minéraux anhydres (tels que  $AsCl^3$ ,  $SnCl^4$ , etc...), sont solubles dans la benzine et dans l'acide acétique.

Voici un exemple emprunté encore au mémoire de M. Raoult :

« Le perchlorure de phosphore, dissous dans la benzine, possède un coefficient d'abaissement  $\frac{C}{P}=0,241$ , pour un abaissement du point de congélation  $C=0,926$  ; on a donc pour son poids moléculaire (formule  $\gamma$ . page 95),

$$M=49 \times \frac{3,842}{0,926} \text{ ou } M= \frac{49}{0,241}$$

d'où

$$M=203$$

Ce nombre 203 est aussi rapproché qu'on peut le désirer de 208,5, qui correspond à la formule  $PhCl^5$ . Cette formule est donc la bonne. »

## CHAPITRE IV

### DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES

---

#### I

Nous avons déjà défini l'*atome* et nous avons cherché à faire comprendre cette conception telle qu'on l'entend aujourd'hui. Rappelons seulement ici la signification de ce terme, au point de vue chimique.

L'atome d'un corps est la plus petite portion de ce corps qui puisse entrer en jeu dans les réactions. C'est la dernière unité de mesure des éléments : elle jouit de la propriété de passer d'une combinaison à l'autre, sans jamais se scinder en parties plus petites ; car cette masse ultime est insécable et résiste à tous les agents physiques ou chimiques.

Les poids atomiques sont les poids relatifs des atomes rapportés à l'hydrogène pris pour unité ( $H=1$ ).

Les corps composés ne peuvent avoir qu'un poids moléculaire ; les corps simples ont à la fois un poids moléculaire et un poids atomique. Il y a des cas rares où ces deux poids se confondent ; il en est ainsi pour le mercure, le cadmium, le zinc, la molécule de ces métaux ne contenant qu'un seul atome.

On emploie deux méthodes principales pour la détermination des poids atomiques : l'une s'appuie sur ce fait que l'atome d'un corps est la plus petite quantité de ce corps capable d'entrer dans une combinaison, l'autre repose sur la loi des chaleurs spécifiques.

#### II

*Première méthode.* — Nous avons vu, dans le chapitre précédent, comment on détermine les poids moléculaires. Ces poids moléculaires peuvent servir à fixer les poids atomiques

des éléments qui entrent dans les molécules. En effet, si nous comparons un certain nombre de molécules de corps composés, dans lesquelles se trouve l'élément dont on cherche le poids atomique, nous reconnaitrons d'abord que ce corps y existe en proportions différentes, et il nous sera facile ensuite de distinguer la plus petite quantité de l'élément en question qu'une molécule peut contenir. Cette quantité *minima* est précisément l'*atome*, et son poids relatif est le *poids atomique*. Donnons un exemple pour mieux fixer les idées sur ce point :

Supposons qu'il s'agisse de déterminer le poids atomique du chlore; nous prendrons les molécules de plusieurs composés renfermant cet élément et nous dresserons ainsi le tableau suivant :

NOMS DES CORPS ET FORMULES	POIDS MOLECULAIRES	COMPOSITION QUANTITATIVE			
Chlore libre Cl <sup>2</sup> . . . . .	71	71 chlore			
Acide chlorhydrique HCl . .	36,5	35,5 chlore			1 hydrogène
Anhydride hypochloreux Cl <sup>2</sup> O	87	71 chlore	16 oxygène		
Anhydride chloreux Cl <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .	119	71 chlore	48 oxygène		
Peroxyde de chlore Cl <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .	135	71 chlore	64 oxygène		
Anhydride chlorique Cl <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .	151	71 chlore	80 oxygène		
Acide hypochloreux ClOH . .	52,5	35,5 chlore	16 oxygène		1 hydrogène
Acide chloreux ClO <sup>2</sup> H . . .	68,5	35,5 chlore	32 oxygène		1 hydrogène
Acide chlorique ClO <sup>3</sup> H . . .	84,5	35,5 chlore	48 oxygène		1 hydrogène
Chlorure de sodium NaCl . .	58,5	35,5 chlore			23 sodium
Chlorure ferreux FeCl <sup>2</sup> . . .	127	71 chlore			56 fer
Chlorure ferrique Fe <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> . .	325	213 chlore			112 fer
Trichlorure d'antimoine SbCl <sup>3</sup>	228,5	106,5 chlore			122 antimoine
Pentachl. d'antimoine SbCl <sup>5</sup>	299,5	177,5 chlore			122 antimoine
Chloroforme CCl <sup>3</sup> . . . . .	119,5	106,5 chlore	12 carbone		1 hydrogène
Perchlorure de carbone CCl <sup>4</sup>	154	142 chlore	12 carbone		
Etc.....					

Nous voyons que, dans les molécules diverses inscrites à ce tableau la plus petite quantité de chlore qu'elles renferment est 35,5. Le poids atomique du chlore est donc 35,5. C'est, en effet, la plus petite masse relative de ce corps, qui puisse se transporter d'une combinaison dans l'autre, sans jamais se diviser.

On peut encore dire que le poids atomique d'un corps est le plus grand nombre qui divise exactement les poids de ce corps renfermés, soit dans sa molécule à l'état libre, soit dans celle des différents composés dont il fait partie; car une molécule ne pouvant être formée que d'un nombre entier d'atomes, le poids d'un nombre quelconque d'atomes est toujours divisible par le poids d'un seul atome.

Dans le tableau ci-dessus, le plus grand commun diviseur des nombres 35,5; 71; 106,5; 142; 177,5; 213; est 35,5. 35,5 est donc bien le poids atomique du chlore.

On obtiendrait de même les poids atomiques des autres éléments : hydrogène, brome, iode, oxygène, soufre, azote, phosphore, arsenic, etc., en dressant les tableaux des combinaisons de ces divers éléments et en choisissant la plus petite quantité de chacun d'eux qui entre dans une molécule. Il n'y a donc pas lieu d'insister davantage sur ce moyen.

### III

*Deuxième méthode.* — Cette méthode dérive d'un autre ordre de considérations; elle s'appuie sur la loi des chaleurs spécifiques, découverte par Dulong et Petit.

On sait que la chaleur spécifique ou capacité calorifique d'un corps est la quantité de chaleur, exprimée en calories, qui est nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme de ce corps (1). On a pris pour unité des chaleurs spécifiques ou *calorie* la quantité de chaleur qu'exige 1 kilogramme d'eau pour être porté de 0° à 1° (2).

(1) Lorsque sa température est comprise entre 0° et 100°.

(2) D'une manière plus générale, la calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau pure, quelle que soit la température initiale, pour des températures ne dépassant pas 60 ou 80 degrés.

Cette définition s'applique à la *grande calorie* ou calorie kilogramme-degré; mais on fait souvent usage d'une unité 1000 fois plus faible; c'est la quantité de chaleur qui correspond à l'élévation de température de 1° de 1 gramme d'eau; on lui donne le nom de *petite calorie* ou *calorie gramme-degré*.

**Chaleurs spécifiques des corps simples. — Loi de Dulong et Petit.**

En 1819, Dulong et Petit ayant pris, par la méthode du refroidissement, les chaleurs spécifiques de 13 corps simples, découvrirent que les poids atomiques des éléments en expérience, multipliés par la chaleur spécifique correspondante, donnent un nombre constant ; ce qui les conduisit à formuler la loi suivante : *Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur* (1).

C'est la loi connue sous le nom de *Loi des chaleurs spécifiques*.

Regnault, entreprit des recherches sur cette question vers 1839 ; il rectifia quelques chiffres inexacts donnés par Dulong et Petit ; mais ses travaux vinrent confirmer les résultats généraux obtenus par ces deux physiciens.

Ainsi, le poids atomique du sodium étant 23, celui du phosphore 31, celui du soufre 32, celui du potassium 39,10, celui du fer 56, celui du brome 80, celui de l'iode 127, etc., il faut la même quantité de chaleur pour élever de 1 degré la température de 23 gr. de sodium, 31 gr. de phosphore, 32 gr. de soufre, 39 gr. 10 de potassium, 56 gr. de fer, 80 gr. de brome, 127 gr. d'iode, etc.

Cette quantité constante, à laquelle on donne le nom de *chaleur atomique*, est en moyenne 6,4. Elle s'obtient, nous le répétons, en multipliant les chaleurs spécifiques par les poids atomiques correspondants, ainsi que le montre le tableau suivant :

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. X, p. 405.

NOMS DES ÉLÉMENTS	POIDS	CHALEURS	CHALEURS
	ATOMIQUES	SPÉCIFIQUES	ATOMIQUES
	PA	C(1)	PA × C
Aluminium .....	27,5	0,2143	5,9
Antimoine .....	120,0	0,0623	6,3
Argent .....	108,0	0,0570	6,1
Arsenic cristallisé .....	75,0	0,0830	6,2
Bismuth .....	210,0	0,0305	6,5
Bore crist. {à 233° .....	11,0	0,3660	4,0
{à 600° .....	11,0	0,5 (?)	5,5
Brome solide .....	80,0	0,0843	6,7
Cadmium .....	112,0	0,0567	6,3
Carbone diam. à 985° .....	12,0	0,4590	5,5
Cobalt .....	58,6	0,1067	6,3
Cuivre .....	63,5	0,0952	6,0 <sub>4</sub>
Étain .....	118,0	0,0548	6,5
Fer .....	56,0	0,1138	6,4
Gallium .....	69,87	0,0790	5,5
Indium .....	113,4	0,0570	6,5
Iode .....	127,0	0,0541	6,9
Iridium .....	197,0	0,0326	6,4
Lithium .....	7,02	0,9408	6,6
Magnésium .....	24,0	0,2499	6,0
Manganèse .....	55,0	0,1217	6,7
Mercure (solide) à — 59° .....	200,0	0,0319	6,4
Molybdène .....	96,0	0,0722	6,9
Nickel .....	58,6	0,1070	6,3
Or .....	196,6	0,0324	6,4
Osmium .....	198,6	0,0311	6,2
Palladium .....	106,6	0,0591	6,3
Phosph. ord <sup>re</sup> à + 19° .....	31,0	0,1890	5,9
Platine .....	196,7	0,0324	6,4
Plomb .....	206,4	0,0314	6,5
Potassium .....	39,1	0,1655	6,5
Rhodium .....	104,0	0,0580	6,0
Ruthénium .....	103,5	0,0611	6,3
Sélénium .....	79,0	0,0762	6,0
Silicium à + 232° .....	28,0	0,2020	5,7
Sodium .....	23,0	0,2934	6,7
Soufre .....	32,0	0,1776	5,7
Tellure .....	128,0	0,0474	6,1
Thallium .....	204,0	0,0336	6,8
Tungstène .....	184,0	0,0334	6,1
Uranium (2) .....	240,0	0,02765	6,6
Zinc .....	65,0	0,0955	6,2

(1) Les chaleurs spécifiques de ce tableau sont dues en grande partie aux déterminations de Regnault.

(2) La chaleur spécifique 0,0619 indiquée par Regnault est celle de l'urane (UO<sub>2</sub>) et non de l'uranium.

La loi des chaleurs spécifiques s'applique seulement aux corps solides. On sait, en effet, que l'état physique a une très grande influence sur les chiffres obtenus. Ainsi l'eau, à l'état liquide, a une chaleur spécifique double de celle de la glace et cette dernière est plus grande que celle de la vapeur. Il en est de même en général pour les autres corps : le brome liquide, par exemple, possède une chaleur spécifique bien supérieure à celle du brome solide. C'est donc uniquement aux corps pris sous cette dernière forme qu'il faut s'adresser.

Malgré cette restriction, on voit, par le tableau ci-dessus, que les relations établies par Dulong et Petit ne se vérifient pas avec une rigoureuse exactitude, la constante étant comprise entre 5,5 et 6,9. Mais, si l'on considère que les chaleurs spécifiques, ainsi que les poids atomiques, varient dans des limites très étendues, de 0,0305 (bismuth) à 0,9408 (lithium), pour les premières ; de 7 (lithium) à 210 (bismuth), pour les seconds, et que les produits de ces deux facteurs ne varient que de 5,5 (gallium) à 6,9 (molybdène), c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 1,25, on ne pourra s'empêcher de reconnaître là une grande et belle loi naturelle, « aux contours un peu vagues et obscurcis », comme le dit M. Schützenberger. Il est impossible toutefois que des relations si remarquables puissent être envisagées comme simplement fortuites.

Les écarts, que l'on observe dans la chaleur atomique, proviennent de plusieurs causes : d'abord, on doit reconnaître que des erreurs sont possibles dans la détermination des poids atomiques et dans celle des chaleurs spécifiques (1). Ensuite, le mode expérimental, à l'aide duquel on obtient les données thermiques, ne saurait conduire à la notion des chaleurs spécifiques absolues, vraies. Dans les conditions actuelles, il y a en jeu des causes de perturbations que l'on n'est point encore parvenu à écarter.

Regnault a dit : « La capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spécifique proprement dite et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état de chaleur latente, en aug-

(1) Il y a certains éléments qui n'ont pas été obtenus jusqu'ici à l'état de pureté absolue.

« mentant de volume. Le résultat donné par l'expérience est  
 « donc un résultat complexe dans lequel heureusement la cha-  
 « leur spécifique proprement dite domine assez pour que la loi  
 « élémentaire ne soit pas complètement voilée. »

Il faut remarquer, en outre, que pour un même corps, la cha-  
 leur spécifique varie avec la température; en général, elle  
 augmente quand la température s'élève, et cette augmentation a  
 lieu parfois dans une très forte proportion. Il en est ainsi pour  
 le bore, le carbone et le silicium, comme l'ont montré les recher-  
 ches faites, il y a quelques années, par M. Weber. Voici d'ail-  
 leurs les résultats obtenus par ce savant pour le carbone-diamant  
 et le graphite, à diverses températures :

		Températures	Chaleurs spécifiques
CARBONE	Diamant.	— 50°5.....	0,0635
		+ 10°7.....	0,1128
		+ 58°.....	0,1532
		+ 140°.....	0,2218
		+ 806°5.....	0,4408
		+ 985°.....	0,4589
	Graphite.	— 50°3.....	0,1138
		+ 138°5.....	0,2542
		+ 977°9.....	0,4670 (1)

Pour le bore et le silicium, il y a des différences analogues. Jusqu'à ces dernières années, les trois éléments, bore, carbone silicium, s'écartaient considérablement de la loi de Dulong et Petit; mais en prenant pour ces corps les chaleurs spécifiques à haute température, déterminées par M. Weber, on les y fait rentrer, et dès lors il n'y a plus une seule exception (2).

Nous pouvons donner à cette loi une autre expression, comme on le fait souvent.

(1) Ces nombres sont extraits du *Traité de chimie générale*, de M. Schützenberger.

(2) Il faut remarquer pourtant qu'en ce qui concerne le bore, on n'a pas de preuve directe que la chaleur spécifique de ce corps, à haute température, serait conforme à la loi de Dulong et Petit. Cette chaleur spécifique augmentant de 0,1915 à 0,3663 depuis — 39°,6 jusqu'à + 233°,2, M. Weber en conclut, sans l'avoir démontré par l'expérience, qu'elle serait environ 0,5 à des températures plus élevées.



Désignons par  $K$  la constante ( $=6,4$ , en moyenne) :  $K$  élève de 1 degré 23 gr. de sodium ; pour élever de 1 degré, 1 gramme seulement de sodium, il ne faudra que  $\frac{K}{23}$ . La chaleur spécifique du sodium est donc  $\frac{K}{23}$ . On trouverait de même que celle du phosphore est  $\frac{K}{31}$ , celle du soufre  $\frac{K}{32}$ , celle du potassium  $\frac{K}{39,10}$ , celle du fer  $\frac{K}{56}$ , celle du brome  $\frac{K}{80}$ , celle de l'iode  $\frac{K}{127}$ , etc. On voit par là que les chaleurs spécifiques diminuent dans le même rapport que les poids atomiques augmentent. D'où résulte cet autre énoncé de la loi de Dulong et Petit : *Les chaleurs spécifiques des corps simples sont en raison inverse de leurs poids atomiques.*

Soit  $C$  la chaleur spécifique et  $PA$  le poids atomique correspondant :

on a la formule  $PA \times C = K$

d'où  $PA = \frac{K}{C}$ .

*On obtient donc le poids atomique d'un corps en divisant la constante  $K =$  en moyenne 6,4 par la chaleur spécifique de ce corps.*

Il est permis de se demander comment on peut être conduit à un résultat exact, puisque  $K$ , au lieu d'être véritablement une constante, comme nous l'avons admis théoriquement, est en définitive une quantité variable dans l'expérience.

Cette petite divergence entre l'énoncé théorique et les faits expérimentaux, hâtons-nous de le dire, n'influe pas sur les nombres obtenus, d'une manière si sensible, qu'on ne puisse distinguer aisément celui qui doit être adopté, quand on possède déjà des données provenant d'autres considérations. La relation ci-dessus ne donne, il est vrai, dans beaucoup de cas, qu'un poids atomique approché ; mais cette approximation, qui d'ailleurs est assez grande, suffit pour trancher la question.

Soit, par exemple, à trouver le poids atomique du cuivre.

D'après les analyses et les considérations chimiques, le poids atomique de ce métal est ou 31,75 (nombre qui se confond avec

l'équivalent) ou 63,50, ou un autre multiple. Or, la chaleur spécifique du cuivre étant 0,0952, la relation

$$\frac{6,4}{0,0952} = 67,22$$

montre que 63,50 est le nombre qui doit être choisi ; car tous les multiples ou sous-multiples s'éloignent considérablement du chiffre trouvé 67,22.

Soit encore à déterminer le poids atomique du fer, sachant que la chaleur spécifique de ce métal est 0,1138.

On a 
$$PA = \frac{6,4}{0,1138} = 56,23.$$

Ici, le nombre trouvé est parfaitement d'accord avec le poids atomique adopté 56, qui, comme dans le cas précédent, est double de l'équivalent.

En résumé, la loi de Dulong et Petit, tout en n'étant qu'une loi approchée, comme la plupart des lois physiques, n'en est pas moins d'un grand secours pour la fixation et le contrôle des poids atomiques.

#### IV

##### Chaleurs spécifiques des gaz simples.

Les chaleurs atomiques des corps simples gazeux sont bien moins élevées que celles des liquides et des solides. Voici les résultats numériques pour cinq corps simples, d'après Regnault (1) :

	Poids atomiques. (PA)	Chaleurs spécifiques à volume constant. (C)	Chaleurs atomiques. (PA × C)
Hydrogène.....	1	2,411	2,4
Azote.....	14	0,173	2,4
Oxygène.....	16	0,155	2,48
Chlore.....	35,5	0,093	3,30
Brome gazeux..	80	0,042	3,36

Il est à remarquer que le chlore et le brome possèdent des chaleurs atomiques notablement supérieures aux autres ; cela tient à ce que ces deux corps ne présentent pas, dans les conditions de l'expérience, l'état de gaz parfaits. Aussi prend-on gé-

(1) Cette table est extraite du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, t. I, p. 820.

néralement, comme chaleur atomique des gaz simples, le nombre 2,4, moyenne des chaleurs atomiques des trois autres corps inscrits au tableau qui, eux, réalisent la forme gazeuse d'une manière aussi complète, aussi parfaite que possible.

V

**Chaleurs spécifiques des corps composés.**

Les relations, qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids moléculaires des corps composés de nature inorganique, ont été particulièrement étudiées par Avogadro, de Turin (1), Newmann, de Kœnigsberg, et Regnault en France (2). Du nombre considérable d'expériences réalisées par chacun de ces savants, est résultée une loi analogue à celle de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des corps simples, et qui se formule ainsi :

*Dans tous les corps composés de constitution chimique et de composition atomique semblables, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids moléculaires.*

Autrement dit : *Les molécules des corps composés ayant une même composition atomique et une constitution chimique semblable, ont la même capacité pour la chaleur.*

Par conséquent, les produits des poids moléculaires de ces corps par leurs chaleurs spécifiques doivent être égaux entre eux ou à peu près : on a donné à ces produits le nom de « *chaleurs moléculaires* ».

Le tableau suivant met en évidence le principe énoncé, en même temps qu'il indique ce qu'on entend par corps de constitution chimique et de composition atomique semblables, ces corps étant rangés sous des formules générales dans lesquelles R est un radical, métalloïde ou métal.

(1) Avogadro paraît être un des premiers qui se soit occupé de cette question ; il a fait un travail considérable sur les chaleurs spécifiques des composés solides et liquides (*Annales de chimie et de physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LV et LVII).

(2) A l'époque où ils publièrent leur mémorable travail sur la chaleur spécifique des corps simples, Dulong et Petit avaient entrepris des recherches sur les corps composés. Ils n'ont point fait connaître les résultats numériques de ces expériences ; mais ils avaient pu en déduire la loi suivante : *Il existe toujours un rapport très simple entre la chaleur spécifique des corps composés et celle de leurs éléments.*

COMPOSÉS ET FORMULES GÉNÉRALES	POIDS MOLÉCULAIRES variant dans le rapport de... à...	CHALEURS MOLÉCULAIRES ( $PM \times C$ ) variant de... à...
<i>Oxydes RO.</i>		
Oxydes de magnésium, de manganèse, de nickel, de cuivre, de zinc, de mercure, de plomb.....	1... à 5,6	9,76. à 11,87
<i>Oxydes R<sup>2</sup>O<sup>3</sup></i>		
Alumine, sesquioxyde de chrome, sesquioxyde de fer, anhydride arsénieux, anhydride antimoineux, oxyde de bismuth. ....	1... à 4,5	20,35. à 28,33
<i>Oxydes RO<sup>2</sup></i>		
Anhydrides silicique, titanique, stannique .....	1... à 2,5	11,48. à 14,07
<i>Oxydes RO<sup>3</sup></i>		
Anhydrides tungstique, molybdique	1... à 1,6	18,52. à 19,07
<i>Sulfures RS</i>		
Sulfures de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, d'étain, de mercure, de plomb .....	1... à 2,7	11,36. à 12,56
<i>Sulfures R<sup>2</sup>S<sup>3</sup></i>		
Sulfures d'antimoine, de bismuth..	1... à 1,5	28,57. à 30,97
<i>Sulfures RS<sup>2</sup></i>		
Pyrite, sulfure de molybdène, bisulfure d'étain.....	1... à 1,5	15,61. à 21,72
<i>Chlorures RCl.</i>		
Chlorures de lithium, de sodium, de potassium, d'argent.....	1... à 3,4	11,99. à 13,07
<i>Chlorures R<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup></i>		
Chlorures cuivreux, mercureux..	1... à 2,4	24,52. à 27,38
<i>Chlorures RCl<sup>2</sup></i>		
Chlorures de magnésium, de calcium, de manganèse, de zinc, de strontium, d'étain, de baryum, de mercure, de plomb.....	1... à 2,9	18,23. à 19,20

COMPOSÉS ET FORMULES GÉNÉRALES	POIDS MOLECULAIRES variant dans le rapport de... à...	CHALEURS MOLECULAIRES ( $PM \times C$ ) variant de... à...
<i>Chlorures</i> $RCl^3$ Chlorures de phosphore, d'arsenic.	1... à 1,3	28,77. à 31,95
<i>Chlorures</i> $RCl^4$ Bichlorures de titane, d'étain....	1... à 1,3	36,76. à 38,37
<i>Bromures</i> $RBr$ Bromures de sodium, de potas- sium, d'argent.....	1... à 1,8	13,48. à 14,26
<i>Iodures</i> $RI$ Iodures de sodium, de potassium, d'argent.....	1... à 1,6	13,03. à 14,47
<i>Iodures</i> $R^2I^2$ Iodures cuivreux, mercureux....	1... à 1,7	25,82. à 26,18
<i>Iodures</i> $RI^3$ Iodure mercurique, iodure de plomb.....	1... à 1,05	19,07. à 19,65
<i>Azotates</i> $RAZO^3$ Azotates de sodium, de potassium, d'argent.....	1... à 2	23,65. à 24,39
<i>Carbonates</i> $RCO^3$ Carbonates de chaux, de fer, de strontium, de baryum.....	1... à 2	20,85. à 22,44
<i>Carbonates</i> $R^2CO^3$ Carbonates de sodium, de potas- sium.....	1... à 1,3	28,91. à 29,88
<i>Sulfates</i> $RSO^4$ Sulfates de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum, de plomb.....	1... à 2,5	26,28. à 26,73
<i>Sulfates</i> $R^2SO^4$ Acide sulfurique, sulfate de sodium, de potassium.....	1... à 1,8	32,82. à 33,61

On voit que les chaleurs moléculaires des corps composés analogues sont suffisamment rapprochées pour vérifier la relation établie par Newmann et Regnault. Les nombres obtenus ne peuvent d'ailleurs être rigoureusement égaux pour les mêmes raisons que celles que nous avons exposées en parlant des chaleurs spécifiques des corps simples :

Regnault, en opérant sur les alliages, a été conduit, en outre, à énoncer la loi suivante :

*La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent.*

Il découle de là que le produit des chaleurs spécifiques par le *poids atomique moyen* est constant et égal en moyenne à 6,6, environ.

[Le poids atomique moyen s'obtient en faisant la somme des poids atomiques des éléments qui entrent dans l'alliage et divisant par le nombre d'atomes simples qu'il contient.]

Ici, la relation est presque absolument rigoureuse, si bien que l'on peut calculer la chaleur spécifique des alliages, connaissant celles des métaux et les proportions dans lesquelles ces corps sont unis. Chaque élément, en entrant dans la composition d'un alliage, conserve donc sa chaleur spécifique propre.

Nous donnons ci-dessous les résultats qui permettent de vérifier la loi. Dans ce tableau, nous avons conservé les poids atomiques admis par Regnault, mais en les ramenant à  $H = 1$ . C'est ainsi que nous avons pris pour base des calculs les nombres suivants : Bi = 213,20 ; Hg = 202,86 ; Pb = 207,46 ; Sb = 129,24 ; Sn = 117,84 ; Zn = 64,62. Le tableau original de Regnault n'a donc subi qu'une simple modification de forme.

COMPOSITION DE L'ALLIAGE	CHALEUR spécifique observée (C)	CHALEUR spécifique calculée	Poids atomique moyen (P <sub>A<sub>m</sub></sub> )	PRODUIT (P <sub>A<sub>m</sub></sub> × C)
1 atome plomb, 1 atome étain . . . . .	0,04072	0,04039	162,65	6,62
1 id. 2 atomes étain . . . . .	0,04506	0,04461	147,713	6,66
1 id. 1 atome antimoine . . . . .	0,03880	0,03883	168,35	6,53
1 atome bismuth, 1 atome étain . . . . .	0,04000	0,03987	165,52	6,62
1 id. 2 atomes étain . . . . .	0,04504	0,04417	149,63	6,74
1 at. bismuth, 2 at. étain, 1 at. antimoine.	0,04621	0,04564	144,53	6,68
1 id. 2 id. 1 atome zinc . . . . .	0,05657	0,05565	115,62	6,54
—				
1 atome mercure, 1 atome plomb . . . . .	0,03827	0,03234	205,16	7,85
1 id. 1 atome étain . . . . .	0,07294	0,04173	160,35	11,69
1 at. plomb, 1 at. étain, 1 at. bismuth. .	0,04476	0,04013	164,085	7,34

On remarque au bas de ce tableau, des alliages séparés des autres, dont les produits (P<sub>A<sub>m</sub></sub> × C) sont trop grands et qui, par suite, ne satisfont pas à la loi. Voici la raison de cette anomalie apparente : le point de fusion de ces alliages se trouvant peu éloigné de la température la plus élevée de l'expérience, ils se ramollissent ou se désagrègent, et la quantité de chaleur nécessaire pour produire ces effets vient ainsi augmenter le résultat final, c'est-à-dire la chaleur spécifique brute..

Woestyn, appliquant à tous les corps composés, la loi de Regnault sur les alliages, a émis l'idée que l'état de combinaison ne modifie pas la chaleur spécifique des éléments qui entrent dans une molécule. Il résulterait de là que la chaleur moléculaire des corps composés serait la somme des chaleurs atomiques des éléments constituants.

De sorte que si nous appelons PM le poids moléculaire d'un corps composé, C sa chaleur spécifique, *p, p', p''*... les poids atomiques des éléments constituants, *c, c', c''*... leurs chaleurs spécifiques, et *n, n', n''*... les nombres d'atomes de ces corps simples qui entrent dans la molécule, on aura :

$$PM \times C = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \dots$$

PM × C étant la chaleur moléculaire CM du corps composé, on peut écrire :

$$CM = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \dots$$

C'est ce qu'on appelle la *loi de Woestyn*.

Garnier a interprété ces relations d'une autre manière en disant : « *Les chaleurs spécifiques de tous les corps composés sont en raison inverse des poids atomiques moyens* ».

Cette proposition est une conséquence de la loi de Woestyn. En effet, dans la formule  $CM = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \dots$

Les produits  $pc, p'c', p''c'' \dots$  sont les chaleurs atomiques des éléments, et d'après la loi de Dulong et Petit, on a :

$$pc = p'c' = p''c'' = \dots$$

La formule précédente devient donc

$$PM \times C = (n + n' + n'' + \dots) pc$$

d'où l'on tire  $\frac{PM \times C}{n + n' + n'' + \dots} = pc$

Or,  $pc$  est une quantité constante, que nous avons précédemment désignée par la lettre  $K$  et qui est égale en moyenne à  $6,4$ . D'un autre côté, le premier membre de la dernière équation est le produit de la chaleur spécifique du composé par son poids atomique moyen ; car  $n + n' + n'' + \dots$  est la somme des atomes constituants : il est donc évident que  $C$  (la chaleur spécifique) sera d'autant plus grand ou d'autant plus petit, que le poids atomique moyen sera lui-même d'autant plus faible ou plus fort.

Enfin, on donne aujourd'hui (M. Kopp) une expression plus simple à la loi de Woestyn :

*La chaleur moléculaire  $CM$  d'un corps composé renfermant  $n$  atomes est égale à  $n$  fois la chaleur atomique moyenne ( $=6,4$ ) :*

$$CM = n6,4$$

Voyons si cette relation est exacte et si elle est générale. Elle se vérifie assez rigoureusement dans beaucoup de cas, notamment pour les chlorures, les bromures, les iodures et, comme nous l'avons déjà constaté, pour les alliages.

Prenons, par exemple, les chlorures de formule  $RCl$  (voir le tableau de la page 108). Leur molécule contient deux atomes, et leur chaleur moléculaire théorique est  $2 \times 6,4 = 12,8$ . Or, le tableau donne des chiffres compris entre 12 et 13.

Les chlorures de formule  $RCl_2$ , renfermant trois atomes, doi-



vent avoir pour chaleur moléculaire  $3 \times 6,4 = 19,2$  : les nombres fournis par l'expérience sont compris entre 18,46 et 19,20.

On trouverait de même que la formule conduit à des résultats sensiblement exacts pour beaucoup d'autres corps. Mais les composés, qui renferment de l'oxygène ou du soufre, donnent une chaleur moléculaire expérimentale presque toujours plus faible que celle indiquée par la théorie, et l'écart dans ce sens s'accroît davantage à mesure que le nombre des atomes d'oxygène ou de soufre augmente dans la molécule (voir le tableau page 108). Pour expliquer ces faits, MM. Woestyn et Kopp admettent que dans la molécule d'un corps composé solide, les éléments conservent les chaleurs atomiques qu'ils possèdent à l'état solide, ces chaleurs atomiques pouvant ne pas être égales à 6,4. C'est ce qui a lieu, par exemple pour le soufre, dont la chaleur atomique, déterminée par M. Kopp de 45° à 17°, est de 5,22. Par cette hypothèse, on rentre en effet dans la règle ; ainsi, soit à trouver la chaleur moléculaire d'un sulfure RS : on a  $6,4 + 5,2 = 11,6$ , nombre qui est très voisin de la moyenne 11,9 des chaleurs moléculaires inscrites au tableau pour les sulfures RS.

Quant à la chaleur atomique de l'oxygène à l'état solide, on suppose qu'elle est environ 4, parce que c'est le chiffre auquel on arrive en divisant, par le nombre des atomes d'oxygène renfermés dans la molécule d'un oxyde, la différence entre la chaleur moléculaire de ce composé et la chaleur atomique de la partie métallique. Prenons, par exemple, un oxyde  $R^2O^3$ , dont la chaleur moléculaire est en moyenne 25 : la partie métallique  $R^2$  a pour chaleur atomique  $2 \times 6,4 = 12,8$  qu'il faut retrancher de 25 ; ce qui donne  $25 - 12,8 = 12,2$ , et  $\frac{12,2}{3} = 4$ . La chaleur atomique de l'oxygène solide serait donc égale à peu près à 4 (1). Le carbone présente également dans ses combinaisons une chaleur atomique bien inférieure à 6,4 ; elle doit être prise égale à 1,8, si l'on veut que les données du calcul se rapprochent de celles de l'expérience. Il faut remarquer d'ailleurs que 1,8 représente la chaleur atomique du carbone-diamant, déterminée de

(1) M. Hermann Kopp prend 4,4.

98° à 9°. Pour la chaleur atomique de l'hydrogène, M. Kopp admet 2,3 (1), etc...

La théorie, que nous venons de faire connaître, repose comme on voit sur des nombres obtenus dans des conditions très différentes, et les idées qu'elle implique sont par cela même purement conjecturales jusqu'ici. On ne saurait donc les adopter sans réserves. Ce que nous en avons dit avait surtout pour but de montrer qu'il faudrait probablement, dans l'étude de cette question, faire intervenir un ou plusieurs facteurs importants qui nous échappent encore. Et en admettant que l'on connaisse toutes les variables dont la chaleur spécifique est fonction, il nous paraît difficile pour ne pas dire impossible, d'exprimer par une *formule simple* les relations que l'on cherche à établir.

En résumé, la loi de Woestyn n'est pas applicable à tous les composés solides; pour y faire rentrer plus ou moins exactement les nombreuses exceptions que l'on observe, il faut avoir recours aux hypothèses que nous venons d'indiquer.

Si l'on applique des vues analogues aux chaleurs spécifiques des liquides organiques, autrement dit, si l'on admet que les éléments carbone et hydrogène conservent dans les combinaisons sus-dites, leur chaleur atomique déduite des composés solides, on constate qu'à côté de corps tels que le térébenthène, le pétrolène (2), etc..... dont les chaleurs moléculaires calculées se rapprochent sensiblement des résultats expérimentaux, se trouvent d'autres substances comme la benzine, la naphthaline, etc..... qui ont des chaleurs moléculaires s'écartant considérablement des valeurs théoriques.

En effet, considérons d'une part le pétrolène  $C^{20}H^{32}$  et d'autre part la naphthaline  $C^{10}H^8$ .

Le premier de ces composés donne

$$\left. \begin{array}{l} C^{20} \qquad H^{32} \\ (20 \times 1,8) + (32 \times 2,3) = 109,6 \end{array} \right\} \text{différence} = 1,5$$

La chaleur moléculaire expérimentale... = 108,1

(1) La chaleur atomique de l'hydrogène gazeux est, d'après Regnault, 2,4 (voir page 106).

(2) Le pétrolène est un carbure d'hydrogène retiré du bitume et dont la composition répond à la formule  $C^{20}H^{32}$ .

Ces deux nombres sont très voisins l'un de l'autre.

Le deuxième composé donne :

$$\begin{array}{r} \text{C}^{10} \qquad \text{H}^8 \\ (10 \times 1,8) + (8 \times 2,3) = 36,4 \end{array}$$

La chaleur moléculaire expérimentale... = 53,2 } différence = 16,8

Dans ce dernier cas, l'écart entre l'expérience et la théorie est très grand.

Passons aux chaleurs spécifiques des gaz composés.

## VI

### Chaleurs spécifiques des gaz composés

L'état gazeux serait particulièrement avantageux pour l'étude des relations qui nous occupent, si l'on parvenait à vaincre toutes les difficultés pratiques que l'on rencontre dans la détermination de la chaleur spécifique des corps pris sous cette forme.

En effet, dans les corps solides ou liquides, le travail moléculaire interne et le travail externe consomment une quantité de chaleur relativement considérable, et comme il n'est pas possible de la mesurer isolément, la chaleur spécifique brute obtenue diffère beaucoup de la chaleur spécifique vraie ou absolue, c'est-à-dire de celle qui correspond uniquement à l'augmentation de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps sur lequel on opère.

Pour les corps gazeux parfaits, les actions moléculaires intérieures sont bien moins sensibles; quant au travail mécanique externe, on peut le supprimer en empêchant la dilatation, ce qui s'obtient en maintenant le volume constant. Si l'on admet que le travail interne soit négligeable, les chaleurs spécifiques, prises dans ces conditions seraient très rapprochées des chaleurs spécifiques absolues. Mais, pour diminuer l'importance du travail interne, de façon à le rendre presque nul, les expériences devraient être faites sur des gaz parfaits ou sur des vapeurs fortement chauffées, afin de les placer dans les conditions de gaz permanents. On trouverait alors, selon M. Clausius, que la

chaleur spécifique est indépendante de l'état physique ou de l'état de combinaison des corps.

Malheureusement, la recherche de la chaleur spécifique des gaz présente de grandes difficultés. L'une des méthodes employées entraîne de nombreuses corrections aux données de l'expérience, à cause du faible poids des gaz (1). L'autre ne permet pas d'opérer à des températures élevées.

D'autre part, le travail interne qui s'effectue dans les molécules gazeuses, quoique bien moindre que chez les liquides et les solides, n'est pourtant pas négligeable, même pour les gaz simples réputés parfaits, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote. Il paraît établi que pendant l'échauffement de ces gaz, sous volume constant, il y a absorption d'une certaine quantité de chaleur, transformée non en travail extérieur, puisque la dilatation est empêchée, mais en un travail dans l'intérieur de la molécule, qui est diatomique, c'est-à-dire composée de deux atomes. Dans les gaz monatomiques, le travail interne serait nul : c'est ce qui a été prouvé par les expériences de MM. Kundt et Warburg, qui ont opéré sur la vapeur de mercure dont la molécule n'est formée que d'un seul atome (2).

Quoi qu'il en soit, il résulte de ce qui précède que, d'une manière générale, les valeurs numériques, par lesquelles on représente les chaleurs spécifiques des corps gazeux, s'écartent encore sensiblement des chaleurs spécifiques vraies.

Si l'on applique aux gaz composés la relation

$$CM = n \cdot 2,4,$$

2,4 étant la chaleur atomique moyenne des gaz simples (voir le tableau p. 106), on voit qu'elle se vérifie dans beaucoup de cas ; mais on rencontre encore un certain nombre d'exceptions.

Ainsi l'oxyde de carbone (CO), le bioxyde d'azote (AzO), l'acide chlorhydrique (HCl), offrent des chaleurs moléculaires à peu près égales à  $2 \times 2,4 = 4,8$ , conformément à la loi.

L'eau (H<sup>2</sup>O), l'acide sulfhydrique (H<sup>2</sup>S), le protoxyde d'azote (Az<sup>2</sup>O), les anhydrides carbonique (CO<sup>2</sup>) et sulfureux (SO<sup>2</sup>), renfermant trois atomes dans leurs molécules, doivent présenter

(1) Voir dans les traités de physique les méthodes usitées pour déterminer la chaleur spécifique des gaz.

(2) Nous reviendrons plus loin sur ce résultat remarquable.

une chaleur moléculaire égale à  $3 \times 2,4 = 7,2$  environ ; c'est, en effet, ce qui a lieu. Ici encore la loi est respectée.

Mais le sulfure de carbone ( $CS_2$ ), qui possède le même nombre d'atomes (3 at.), a une chaleur moléculaire = 9,6.

L'ammoniaque ( $AzH_3$ ), dont la chaleur moléculaire théorique est  $4 \times 2,4 = 9,6$ , a fourni expérimentalement une valeur bien inférieure, 6,36.

Le protochlorure de phosphore ( $PhCl_3$ ), dont la complication moléculaire est la même que celle de l'ammoniaque, a un produit expérimental = 16,50, par conséquent de beaucoup supérieur à la valeur calculée.

Le méthane ou gaz des marais ( $CH_4$ ) possède une chaleur moléculaire = 6,06, au lieu de la valeur théorique  $5 \times 2,4 = 12$ .

Nous n'insisterons pas davantage : ces exemples suffisent pour montrer que, même quand il s'agit des corps gazeux, c'est-à-dire des cas les moins compliqués, on se trouve en présence d'anomalies qui n'ont point encore reçu d'explications satisfaisantes.

## VII

En somme, comme nous l'avons déjà dit, les chaleurs spécifiques brutes ou vulgaires, si l'on veut, sont des résultantes dues à des causes trop complexes pour que l'on puisse en déduire une loi physique simple et d'une application rigoureuse et générale. Il n'en serait pas de même probablement des chaleurs spécifiques absolues, si l'on parvenait à dégager leur valeur exclusive. MM. Clausius (1), Hirn (2), Moutier (3), qui ont étudié, dans ces derniers temps, cette difficile question des chaleurs spécifiques des corps simples et des corps composés, ont publié des résultats trop intéressants pour que nous ne les signalions pas ici.

Les conclusions, auxquelles ces savants sont arrivés par l'application des mathématiques et par des considérations empruntées à la thermodynamique, peuvent se résumer comme suit :

1° La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état d'agrégation ou de l'état physique des corps ;

(1) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 279, 1862.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie*, t. LXXVI, p. 191, 1873.

(3) *Journal de l'Ecole Polytechnique*, LIII<sup>e</sup> cahier, 1883.

2° La loi de Dulong et Petit et la loi de Woestyn sont rigoureusement exactes si on les applique, non aux chaleurs spécifiques ordinaires, mais aux chaleurs spécifiques absolues.

Il nous a paru utile d'entrer dans tous les développements qui précèdent, afin de montrer en quelle mesure les conceptions théoriques dans cet ordre d'idées sont d'accord avec les faits. Mais il est temps de revenir d'une façon plus précise à notre sujet.

### VIII

Nous avons vu comment la loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques ordinaires, malgré son manque de rigueur, permet de déterminer les poids atomiques ; il nous reste à faire voir maintenant que la relation de Woestyn et de Kopp, tout imparfaite qu'elle soit, est cependant d'une certaine utilité pour le même objet.

Le poids atomique du silicium a été pendant longtemps incertain. Avant les recherches de M. Weber, la chaleur spécifique de cet élément ne s'accordait pas avec la loi de Dulong et Petit. L'un des plus puissants moyens de contrôle faisant défaut, on se trouvait en présence d'une réelle difficulté. Regnault a su la tourner, et il a pu fixer indirectement le poids atomique du silicium en partant de la chaleur spécifique de son chlorure et en appliquant la formule  $CM = n6,4$ .

La chaleur spécifique du chlorure de silicium est égale à 0,1907.

Le poids moléculaire de ce corps, déduit de sa densité gazeuse, est 170.

$$\begin{aligned} \text{On a alors :} & \quad CM = 170 \times 0,1907 \\ \text{et} & \quad 170 \times 0,1907 = n6,4 \\ \text{d'où} & \quad n = \frac{170 \times 0,1907}{6,4} = 5, \end{aligned}$$

ce qui veut dire qu'il y a 5 atomes dans la molécule du chlorure de silicium. Comme cette molécule est composée de 142 de chlore =  $4 \times 35,5$ , c'est-à-dire 4 atomes de ce métalloïde et de 28 de silicium, il s'ensuit que le poids atomique de ce dernier est 28, et la formule de son chlorure est  $\text{SiCl}_4$ , formule qui est analogue à celles du chlorure stannique  $\text{SnCl}_4$  et du chlorure titanique  $\text{TiCl}_4$ .

Regnault a également déduit les chaleurs spécifiques et partant les poids atomiques des métaux alcalins potassium, sodium, lithium, de la chaleur spécifique de leurs chlorures. Plus tard, le même savant ayant déterminé directement les chaleurs spécifiques de ces éléments, obtint des valeurs numériques se confondant avec les données du calcul.

C'est par un raisonnement analogue à celui que nous avons exposé pour le silicium que l'illustre physicien a résolu ces questions.

Prenons par exemple le sodium : la chaleur spécifique de son chlorure est 0,21401 ; d'un autre côté, l'analyse a démontré que ce sel renferme le chlore et le sodium dans le rapport de 35,5 du premier à 23 du second. Supposons que le poids moléculaire du chlorure de sodium soit  $35,5 + 23 = 58,5$ , on pose d'après la formule générale :

$$58,5 \times 0,21401 = n6,4$$

d'où l'on tire 
$$n = \frac{58,5 \times 0,21401}{6,4} = 2 \text{ environ.}$$

La molécule de chlorure de sodium contient 2 atomes, un de chlore et un de sodium. Le poids atomique du sodium est donc 23 et sa chaleur spécifique  $\frac{6,4}{23} = 0,28$  : l'expérience directe a donné à Regnault 0,29.

Dans ce calcul, on pourrait prendre pour poids moléculaire du chlorure de sodium un nombre double ou triple de 58,5 ; le résultat serait le même, car cela reviendrait à multiplier par 2 ou par 3 chaque membre de l'équation  $CM = n6,4$ , ce qui ne change rien aux rapports existants.

Si, par exemple, on avait supposé que la molécule de chlorure de sodium pèse le double, c'est-à-dire 117, de la relation précédente, on aurait tiré  $n = 4$  : d'où l'on aurait conclu que le chlorure de sodium renferme 2 atomes (71) de chlore et 2 atomes (46) de sodium ; mais le poids atomique du sodium eût toujours été 23 et sa chaleur spécifique  $\frac{6,4}{23} = 0,28$ . Il suffit par conséquent, pour ce calcul, de connaître la composition du corps renfermant l'élément dont on cherche la chaleur spécifique et le poids atomique.

S'il pouvait subsister un doute dans l'esprit des chimistes sur la valeur à attribuer au poids atomique du mercure (— ce poids atomique est-il 100 ou 200? —), des considérations du même ordre que les précédentes conduiraient à trancher la question en faveur du dernier chiffre, c'est-à-dire 200.

En voilà assez pour prouver que la loi de Woestyn et Kopp rend des services dans certains cas.

Les chaleurs moléculaires constituent également un moyen de contrôler les formules des corps composés. Il résulte, en effet, de la loi de Newmann et de Regnault, énoncée au commencement de ce chapitre, que *les corps qui présentent la même capacité calorifique possèdent une constitution analogue*.

C'est ainsi que les carbonates de potassium et de sodium, dont les chaleurs moléculaires sont à peu près égales (en moyenne, 29,4), doivent avoir même constitution atomique ; ils renferment chacun 6 atomes dans leur molécule, et les formules qui les représentent sont analogues :  $R^2CO^3$ .

Mais les carbonates de baryum, de strontium, de calcium, de fer, qui ont une chaleur moléculaire plus faible (en moyenne 21,6), contiennent, dans leur molécule, un nombre d'atomes inférieur au précédent, 5 au lieu de 6 ; ils répondent à la formule  $RCO^3$ .

---



## CHAPITRE V

### LOI DE L'ISOMORPHISME OU LOI DE MITSCHERLICH

#### I

Il existe des corps qui ont la propriété de revêtir des formes cristallines, sinon identiques, du moins très voisines et qui peuvent, en outre, se remplacer mutuellement en proportions quelconques dans leurs cristaux respectifs, sans en altérer la configuration d'une manière sensible à l'œil.

Ainsi, par exemple, les carbonates naturels suivants se montrent sous forme de rhomboèdres obtus, dont les angles présentent des différences si minimes qu'il est impossible de les distinguer à simple vue :

Spath d'Islande (carbonate de calcium) $CO_3Ca$ .....	Rhomboèdre de $105^{\circ}5'$
Giobertite (carbonate de magnésium) $CO_3Mg$ .....	— $107^{\circ}25'$
Sidérose (carbonate de fer) $CO_3Fe$ .....	— $107^{\circ}$
Diallogite (carbonate de manganèse) $CO_3Mn$ .....	— $106^{\circ}51'$
Smithsonite (carbonate de zinc) $CO_3Zn$ .....	— $107^{\circ}40'$
Dolomie (carbonate double de calcium et de magnésium) $Mg^{1/2}Ca^{1/2}CO_3$ ....	— $106^{\circ}15'$

Ces composés joignent à la similitude de forme la faculté de pouvoir se remplacer sans que cette forme soit modifiée d'une façon appréciable à l'aspect. C'est ainsi que le carbonate calcaire contient souvent de la giobertite, de la sidérose, de la diallogite; que la sidérose est elle-même fréquemment mélangée de carbonate de calcium, etc. Ces substitutions se font quelquefois en proportions définies, comme on l'observe dans la dolomie.

Si l'on fond ensemble de la *galène* (sulfure de plomb,  $PbS$ ) et de la *clausthalite* (sélénure de plomb,  $PbSe$ ), corps qui cristallisent en cubes, on obtient, par le refroidissement de la masse,

des cristaux cubiques renfermant les deux sulfures dans des proportions qui varient suivant les quantités de chacun d'eux que l'on a employées.

Quand on fait cristalliser un mélange de deux solutions, l'une d'alun de potasse, l'autre d'alun de chrome, il se dépose des octaèdres réguliers très nets, ayant tous le même aspect et contenant à la fois les deux aluns dans des proportions non définies, qui dépendent uniquement des rapports dans lesquels les deux solutions ont été faites ou mélangées.

Suspendons un cristal d'alun de chrome, qui est violet, dans une solution concentrée d'alun de potasse, nous observerons que ce cristal grossira comme s'il était dans son eau-mère ; il se recouvrira d'une couche solide incolore, tout en conservant sa forme octaédrique. Porté de nouveau dans la solution d'alun de chrome, il continuera à s'accroître, et une couche colorée se déposera uniformément sur toutes les faces du cristal qui sera toujours un octaèdre. Les faits de cette nature, connus aujourd'hui, sont très nombreux et constituent l'une des branches les plus intéressantes de la chimie physique.

Quelle est donc la cause déterminante de ces phénomènes ? — Cette question a été résolue en 1819 par Mitscherlich. A la suite de recherches sur les phosphates et les arséniates, recherches bientôt étendues aux sulfates de la série magnésienne, etc., ce savant reconnut que l'identité de forme cristalline, dans les corps de nature différente, correspond à un groupement atomique semblable. Ce n'est pas tant à la nature des atomes qu'à leur nombre et à leur position relative dans les molécules qu'il faut attribuer l'origine de telle ou telle forme géométrique régulière. Il est loisible à l'architecte d'édifier, avec des matériaux de nature différente, des constructions de formes et de dimensions identiques ; pourquoi le chimiste ne pourrait-il pas produire de même, avec des éléments variés, des combinaisons offrant entre elles la même similitude ? Rien de plus naturel que cette prétention, et les faits prouvent d'ailleurs qu'elle est bien justifiée.

L'examen de la composition et de la forme cristalline d'un grand nombre de corps a conduit Mitscherlich à formuler la loi suivante :

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

C'est la loi connue sous le nom de loi de l'*isomorphisme*, et les corps qu'elle régit s'appellent *isomorphes*.

Les carbonates naturels cités précédemment sont isomorphes. Il en est de même du sulfure et du sélénure de plomb : tous les deux cristallisent en cubes, renferment le même nombre d'atomes, et de plus, ils peuvent se remplacer en toutes proportions dans leurs cristaux, comme nous l'avons déjà fait remarquer. Nous avons vu aussi que les carbonates énumérés plus haut jouissent de la propriété de se substituer les uns aux autres sans altérer la forme rhomboédrique.

Les corps isomorphes sont par conséquent ceux qui, ayant une constitution atomique semblable (même nombre d'atomes groupés de la même manière), cristallisent sous la même forme *et peuvent se remplacer mutuellement en proportions quelconques, dans leurs cristaux sans en modifier la forme fondamentale.*

Cette dernière condition (écrite en italiques) est indispensable pour qu'il y ait véritablement isomorphisme. De ce que deux corps, composés du même nombre d'atomes, cristallisent dans des formes identiques, il ne faut pas en conclure, comme on le fait quelquefois, qu'ils sont forcément isomorphes.

Ainsi le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  contient deux atomes comme le sulfure et le sélénure de plomb ; comme eux, il cristallise en cubes, et cependant il n'est pas isomorphe avec ces composés. Si, en effet, on fond un mélange de galène et de sel marin, on trouvera, après refroidissement, des cristaux cubiques de chacune des deux substances ; mais on n'observera aucun cristal renfermant les deux corps réunis. C'est que si le soufre et le sélénium peuvent se remplacer, il n'en est pas de même sans doute du soufre et du chlore et il n'en est pas de même non plus du sodium et du plomb.

Autre exemple : l'Azotate de sodium  $\text{AzO}^3\text{Na}$  et le carbonate de calcium (calcite)  $\text{CO}^3\text{Ca}$ , quoique possédant le même nombre d'atomes et cristallisant de la même manière (en rhomboèdres),

ne sont pas isomorphes ; car le sodium et le calcium ne peuvent se remplacer.

L'isomorphisme réel exige donc que les éléments qui entrent dans les combinaisons soient eux-mêmes isomorphes et puissent se remplacer les uns les autres.

Les aluns, qui cristallisent en octaèdres réguliers, nous offrent une belle série de corps isomorphes :

Sulfate alumino-potassique.....	$Al^2K^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — sodique.....	$Al^2Na^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — lithique.....	$Al^2Li^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — thallique.....	$Al^2Tl^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — ammonique....	$Al^2(AzH^4)^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— ferrico-potassique.....	$Fe^2K^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — ammonique.....	$Fe^2(AzH^4)^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— manganico-potassique..	$Mn^2K^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — ammonique..	$Mn^2(AzH^4)^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— chromico-potassique....	$Cr^2K^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$
— — ammonique...	$Cr^2(AzH^4)^2 (SO^4)^4 + 24 H^2O$

Cette liste nous fournit l'occasion de faire remarquer que les corps isomorphes ne présentent pas toujours une même structure atomique, c'est-à-dire qu'ils ne renferment pas toujours le même nombre d'atomes : c'est ce que l'on peut voir en comparant les aluns d'ammoniaque et de potasse, par exemple. On observe du reste la même différence dans la constitution atomique du chlorure d'ammonium  $AzH^4Cl$  et du chlorure de potassium  $KCl$ , qui sont isomorphes, dans celle des phosphates d'ammonium  $AzH^4H^2PhO^4$  et de potassium  $KH^2PhO^4$  également isomorphes, etc. Il en est de même pour les sels des alcalis et les sels correspondants des ammoniaques composées.

## II

Comme on voit, la loi de l'isomorphisme présente quelques exceptions. Quoi qu'il en soit, elle est d'une grande valeur dans l'établissement des poids atomiques, et tous les savants, qui se sont attachés à résoudre de pareils problèmes, ont tenu grand

compte des considérations tirées de l'analogie des formes cristallines. Berzélius y a eu recours dans plus d'un cas, notamment pour l'aluminium et le fer.

D'après le principe énoncé, les corps simples doivent avoir des poids atomiques permettant de représenter par des formules parallèles les combinaisons analogues et isomorphes dont ils font partie, et toutes les fois que les considérations d'ordre chimique conduiront à plusieurs valeurs, pour un élément donné, on devra choisir celle de ces valeurs qui est en harmonie avec la loi de l'isomorphisme.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer le poids atomique de l'aluminium. L'alumine cristallisée ou *corindon* est isomorphe avec le fer oligiste, l'oxyde de chrome, le fer titané ou *ilménite* : ces substances cristallisent dans le système rhomboédrique. Or, les formules de l'oligiste, de l'oxyde de chrome et de l'ilménite, établies par des considérations étrangères à l'isomorphisme, sont  $Fe^2O^3$  pour le premier de ces corps,  $Cr^2O^3$  pour le second et  $FeTiO^3$  pour le troisième. On est donc amené à envisager l'alumine comme présentant une composition analogue  $Al^2O^3$ , et l'on a pour ces oxydes les formules parallèles suivantes :

Fer oligiste.....	$Fe^2O^3$
Oxyde de chrome...	$Cr^2O^3$
Fer titané (ilménite).....	$FeTiO^3$
Alumine crist. (corindon)....	$Al^2O^3$

Nous savons d'ailleurs que ces oxydes peuvent se remplacer dans les aluns ; l'isomorphisme est par suite complet. Il sera facile dès lors, à l'aide d'une simple proportion, de déduire le poids atomique de l'aluminium de l'analyse de l'alumine et de la formule ci-dessus.

On a trouvé que l'alumine est composée de :

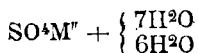
Aluminium.....	53,40
Oxygène.....	46,60
Alumine....	<u>100,00</u>

L'isomorphisme de ce corps avec les oxydes  $M^2O^3$  précités lui assignant la formule  $Al^2O^3$ , on obtiendra le poids atomique de l'aluminium par la proportion :

$$46,60 : 53,40 :: 48 : 2x$$

d'où  $x = 27,50$ .

Nous n'avons pas l'intention de passer en revue tous les corps justiciables de la loi de Mitscherlich ; mais nous tenons à faire connaître encore quelques cas intéressants. Signalons notamment les sulfates de la série magnésienne qui offrent des groupes isomorphiques. Tels sont les sulfates de magnésium, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer, de manganèse, dont la formule générale est



formule dans laquelle M'' représente l'un des métaux diatomiques ou divalents ci-dessus (Les métaux divalents sont ceux dont M. Cannizzaro a doublé les poids atomiques, voir page 66).

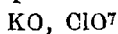
Il est facile de concevoir que l'isomorphisme de ces sels puisse aider à fixer les poids atomiques des divers métaux qu'ils renferment. Si, par des considérations prises en dehors de la loi de Mitscherlich, on adopte pour l'oxyde de magnésium la formule MgO, les oxydes de zinc, de nickel, etc..., seront ZnO, NiO, etc.

De la formule générale de ces oxydes M''O, on pourra déduire

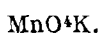
$$\text{Mg} = 24, \quad \text{Zn} = 65, \quad \text{Ni} = 58,6, \text{ etc...}$$

Les métaux alcalins, potassium, sodium, lithium, etc..., à côté desquels on place aujourd'hui l'argent, se séparent nettement des précédents, parce qu'ils sont monatomiques ou monovalents ; aussi ne sauraient-ils les remplacer dans leurs combinaisons isomorphes. Mais les chlorures d'argent AgCl, de potassium KCl, de sodium NaCl, de lithium LiCl, de Cæsium CsCl, de rubidium RbCl, de thallium TlCl, sont isomorphes entre eux ; ils cristallisent en cubes. Le sulfate de sodium anhydre  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  et le séléniate de sodium anhydre  $\text{SeO}^4\text{Na}^2$  sont isomorphes avec le sulfate d'argent  $\text{SO}^4\text{Ag}^2$  et le séléniate d'argent  $\text{SeO}^4\text{Ag}^2$  (type orthorhombique). Les sulfates de potassium  $\text{SO}^4\text{K}^2$ , de thallium  $\text{SO}^4\text{Tl}^2$ , le séléniate de potassium  $\text{SeO}^4\text{K}^2$ , le chromate de potassium  $\text{CrO}^4\text{K}^2$  et le manganate de potassium  $\text{MnO}^4\text{K}^2$  sont également isomorphes entre eux (type orthorhombique). Enfin il en est de même du perchlorate de potassium et du permanganate de potassium, mais pas plus que les autres composés que nous venons d'énumérer, ces derniers ne sont isomorphes avec les sels correspondants des métaux divalents.

Remarquons que, dans la notation en équivalents, le perchlo-  
rate et le permanganate de potassium sont représentés par



et dans la notation nouvelle par



Il est évident que les formules atomiques de ces corps tradui-  
sent plus exactement leur analogie de constitution.

Par les quelques exemples cités dans ce chapitre on peut juger  
des services que rend à la chimie la loi de l'isomorphisme. On  
voit aussi que le nouveau système de poids atomiques permet  
d'exprimer fidèlement les relations établies par cette loi.

---

## CHAPITRE VI

### VOLUMES ATOMIQUES ET VOLUMES MOLÉCULAIRES

---

#### I

Les volumes relatifs, que les atomes occupent dans l'espace s'appellent *volumes atomiques*, et les volumes relatifs des molécules sont désignés sous le nom de *volumes moléculaires*. Les premiers s'obtiennent en divisant les poids atomiques par les densités ; les seconds sont les quotients des poids moléculaires par les densités (1).

Il est aisé de comprendre que l'on n'a pas ainsi les volumes réels des atomes et des molécules. Effectivement, la matière n'étant pas continue, les dernières particules des corps (molécules et atomes) ne se touchent pas ; elles laissent, au contraire, entre elles des intervalles considérables. Il en résulte que les volumes atomiques et moléculaires calculés sont plus grands que les volumes absolus, puisqu'ils comprennent à la fois l'espace occupé par la matière et les espaces intra-particulaires.

On a constaté plus haut la relation simple qui existe entre les densités gazeuses et les poids moléculaires ; nous avons admis que les gaz renferment sous le même volume le même nombre de molécules et que, par suite, les poids relatifs de ces dernières sont proportionnels aux densités. Mais il n'en est pas de même chez les solides et les liquides ; sous ces états les corps présentent des modes d'agrégation bien différents ; la distance qui sépare les molécules est variable d'un corps à un autre, elle varie même parfois pour un même corps suivant son état physique. On a la preuve de cette inégale répartition des molécules dans les différences que l'on observe entre les coefficients de dilatation des diverses substances et souvent de la même substance.

(1) Il s'agit ici des corps considérés à l'état solide ou liquide.



On devait donc s'attendre à ne point rencontrer dans les volumes atomiques et les volumes moléculaires les mêmes caractères de constance et de généralité que l'on observe pour les corps gazeux.

## II

Cependant certains corps simples, qui présentent de l'analogie dans leurs propriétés chimiques, ont des volumes atomiques égaux ; tels sont les suivants :

	P. Atomique.	Densité.	Vol. atomique.
Fer.....	56 divisé par	7,80	= 7,2
Cobalt.....	59 —	8,51	= 7,0
Nickel.....	59 —	8,60	= 6,8
Chrome.....	52,4 —	6,8	= 7,7
Manganèse.....	55 —	8,01	= 6,9

Les métaux du groupe du platine ont aussi le même volume atomique :

	P. atomique.	Densité.	Vol. atomique.
Iridium.....	196,7 divisé par	21,15	= 9,2
Palladium.....	106,2 —	11,5	= 9,2
Platine.....	196,7 —	21,15	= 9,3
Rhodium.....	104,2 —	12,1	= 8,6

L'or et l'argent donnent des quotients égaux :

	P. atomique.	Densité.	Vol. atomique.
Or.....	196,2 divisé par	19,34	= 10,2
Argent.....	108 —	10,4	= 10,3

Mais, à côté de ces relations simples, on remarque une grande divergence dans les volumes atomiques de métaux très voisins, tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, qui donnent respectivement pour quotients les nombres 11,9 ; 23,7 ; 45,4 ; 56,1.

Parmi les métalloïdes, il en est quelques-uns appartenant à la même famille naturelle, qui possèdent des volumes atomiques à peu près égaux, comme l'a fait remarquer Dumas. Voici ces corps :

	P. atomique.	Densité.	Vol. atomique.
Appartenant à la 2 <sup>me</sup> famille.	Chlore... 35,5 divisé par	1,33 (liquide)	= 26,7
	Brome... 80	— 3,19	= 25,08
	Iode... 127	— 4,95	= 25,6
Appartenant à la 3 <sup>me</sup> famille.	Soufre... 32	— 2,04	= 15,7
	Sélénium. 78	— 4,6	= 16,9

Il y a ici, comme on voit, égalité presque parfaite ; mais le tellure, qui fait partie de la troisième famille, a un volume atomique = 20,6 ; il s'écarte par conséquent de la règle.

Considérons maintenant les métalloïdes solides de la 4<sup>me</sup> famille :

	P. atomique.	Densité.	Vol. atomique.
Appartenant à la 4 <sup>me</sup> famille.	Arsenic... 75 divisé par	5,67	= 13,2
	Phosphore 31	—	{ 1,84 (ordinaire) = 16,8
			{ 2,3 (rouge) = 13,5
	Antimoine 120	— 6,72	= 17,9
Bismuth.. 210	— 9,82	= 21,4	

Les atomes de chacun de ces corps occupent des volumes différents. Le désaccord est plus grand pour les métalloïdes de la 5<sup>me</sup> famille, carbone et silicium : le volume atomique du premier est 3,6, celui du second est 11,2.

Rien de bien précis ne se dégage donc jusqu'ici des relations qui nous occupent. Nous verrons un peu plus loin que M. Mendéléjeff a montré que les volumes atomiques des éléments sont fonctions de leurs poids atomiques et en relations périodiques avec ceux-ci.

### III

Les volumes moléculaires des composés solides ne nous arrêteront pas longtemps. Nous devons cependant signaler l'égalité des volumes occupés par un certain nombre de corps isomorphes, comme les sulfates de la série magnésienne, par exemple :

	P. Moléculaire.	Densité.	Vol. moléculaire
Sulfate de magnésium	SO <sup>4</sup> Mg + 7H <sup>2</sup> O	246 divisé par	1,685 = 146
— de zinc...	SO <sup>4</sup> Zn + 7H <sup>2</sup> O	287 —	1,957 = 146,6
— de nickel..	SO <sup>4</sup> Ni + 7H <sup>2</sup> O	281 —	1,931 = 145,5
— de cobalt..	SO <sup>4</sup> Co + 7H <sup>2</sup> O	281 —	1,924 = 146
— de fer...	SO <sup>4</sup> Fe + 7H <sup>2</sup> O	278 —	1,902 = 146,2

Les sulfates doubles de la série magnésienne, les aluns, la classe des spinelles, etc., donnent des résultats analogues. Les corps appartenant à chacun de ces groupes isomorphes ont sensiblement les mêmes volumes moléculaires.

Ne sont donc comparables à ce point de vue que les divers composés pris dans des conditions physiques semblables et jouissant de la même constitution chimique, ce qui est précisément le cas des corps isomorphes. Cependant, même dans ces conditions, on constate souvent de grandes différences : c'est ainsi, pour ne citer qu'un seul exemple, que les chlorures de potassium et de sodium, qui sont isomorphes, sont loin d'avoir des volumes moléculaires égaux :

	P. Moléc.	Densité.	Vol. Moléc.
Chlorure de potassium	74,6	divisé par 1,945	= 38,3
Chlorure de sodium	58,5	—	2,148 = 27,2

#### IV

M. Hermann Kopp a étudié les volumes moléculaires des composés liquides, particulièrement des liquides organiques. Il a d'abord posé comme principe que les densités et, par suite, les volumes moléculaires de ces composés ne sont comparables qu'à des températures où leurs vapeurs ont la même tension. Mais, comme on ne connaît pas, pour la plupart des liquides, la tension de leurs vapeurs à différentes températures, il convient de comparer les densités de ces liquides à leurs points d'ébullition, c'est-à-dire à des températures où la tension des vapeurs fait équilibre à la pression atmosphérique.

On ne peut pas évidemment prendre directement les densités aux points d'ébullition; mais il est facile de les calculer. Il suffit pour cela de connaître : 1° le point d'ébullition du liquide; 2° sa densité, qui est généralement prise à une basse température; 3° son coefficient de dilatation, à partir de la température où sa densité a été déterminée jusqu'à la température où il entre en ébullition.

En se basant sur ces données, M. Kopp a calculé les volumes moléculaires d'un grand nombre de liquides organiques, et voici les relations très intéressantes qu'il a pu établir :

1° Les volumes moléculaires des composés homologues, c'est-à-dire des composés différant par  $n\text{CH}_2$ , diffèrent également entre eux par  $n$  fois une constante qui est égale, terme moyen, à 22.

2° Les composés isomères (du moins ceux qui dérivent du même type) possèdent des volumes moléculaires identiques.

3° Le volume moléculaire d'un corps ne paraît pas être modifié sensiblement lorsque l'on effectue dans ce corps le remplacement de  $\text{H}^2$  par O.

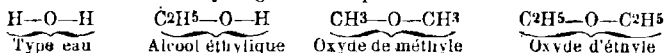
4° La substitution de C à  $\text{H}^2$  dans une combinaison ne détermine aucun changement dans le volume moléculaire.

En s'appuyant sur ces faits, M. Kopp a calculé les volumes atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les combinaisons. Voici les raisonnements qui lui ont permis d'arriver à ces résultats :

Le remplacement de  $\text{H}^2$  par C dans un composé ne faisant pas varier son volume moléculaire, il faut en conclure que C occupe le même volume que  $\text{H}^2$ . Or, on sait que le volume occupé par  $\text{CH}_2$  est égal à 22 ; le volume occupé par C (le volume atomique du carbone) est donc  $\frac{22}{2} = 11$ , et le volume atomique de l'hydrogène H est  $\frac{11}{2} = 5,5$ .

Pour l'oxygène, M. Kopp suppose que cet élément possède, dans les combinaisons organiques, deux volumes atomiques différents, selon qu'il s'y trouve sous forme d'oxygène *typique* ou à l'état d'oxygène faisant partie d'un radical (1).

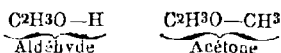
(1) L'oxygène *typique* est l'oxygène qui unit par ses deux atomicités soit 2 atomes de carbone contenus dans deux radicaux, soit 1 atome de carbone d'un radical à 1 atome d'hydrogène. Exemples :



Dans l'oxyde d'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , dont la formule développée est  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,

l'oxygène sature les 2 affinités libres de 2 atomes de carbone déjà unis entre eux par l'échange d'une atomicité. Cet oxygène diffère donc de l'oxygène *typique* véritable ; il doit néanmoins être considéré comme tel, il présente d'ailleurs le volume atomique calculé par M. Kopp pour cette espèce d'oxygène.

Les exemples suivants montrent de l'oxygène contenu dans le radical :



Il a fixé le volume atomique de l'oxygène typique en partant du volume moléculaire de l'eau à la température de l'ébullition, qui est égal à 18,8. De ce nombre il a retranché 11, qui est le volume de H<sup>2</sup>; la différence 7,8 a donné le volume atomique de l'oxygène.

Quant au volume atomique de l'oxygène contenu dans un radical, il l'a déterminé en soustrayant du volume moléculaire d'une aldéhyde ou d'une acétone, par exemple, celui du carbure d'hydrogène de la molécule. Ainsi, avec l'aldéhyde ordinaire, on a :

	Vol. moléculaire
Aldéhyde C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O . . . . .	56
Carbure C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> =2CH <sup>2</sup> . . . . .	44
Vol. atomique de l'oxygène O=	12

En effectuant un calcul analogue sur beaucoup de corps, M Kopp a trouvé en moyenne le nombre 12,2 comme représentant le volume atomique de l'oxygène d'un radical.

Par des considérations du même ordre que celles que nous venons de développer, l'éminent chimiste a fixé approximativement les volumes atomiques de l'azote, du soufre, du chlore, etc.

Pour nous en tenir aux composés ternaires renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, ajoutons qu'il a donné une formule à l'aide de laquelle il est possible de calculer les volumes moléculaires des corps organiques dont la composition répond à l'expression C<sup>a</sup> H<sup>b</sup> (O)<sup>c</sup> O<sup>d</sup> (1). (O)<sup>c</sup> représente l'oxygène contenu dans le radical, et O<sup>d</sup> l'oxygène typique. Voici cette formule générale, dans laquelle VM est le volume moléculaire cherché :

$$VM=11 a + 5,5 b + 12,2 c + 7,8 d.$$

Si l'on compare les volumes moléculaires ainsi calculés avec ceux qui résultent des observations expérimentales, on reconnaît qu'il y a concordance presque absolue pour beaucoup de corps. Dans tous les cas, les nombres trouvés par les deux méthodes, théorique et expérimentale, se rapprochent beaucoup les uns des autres.

(1) Ce qui veut dire corps contenant *a* atomes de carbone, *b* atome d'hydrogène, *c* atomes d'oxygène dans le radical et *d* atomes d'oxygène typique.

Les conclusions de M. Kopp sont donc très dignes d'attirer l'attention des chimistes, malgré la critique qu'en a faite Gerhardt : « Comme un seul et même corps oxygéné, par exemple une aldéhyde, a dit ce savant, peut être représentée par plusieurs formules rationnelles, je trouve que l'énoncé précédent (la formule ci-dessus), où l'oxygène figure avec deux valeurs différentes, *prête beaucoup à l'arbitraire* (1). »

Or, c'est précisément parce que la formule de Kopp ne s'applique qu'aux composés dont la structure atomique est bien connue, qu'elle est utile : elle peut servir à distinguer dans un composé l'oxygène typique de celui qui ne l'est pas.

Lorsqu'on connaît le volume moléculaire d'un corps, on peut calculer sa densité. On a, en effet :

$$\text{VM} = \frac{\text{PM}}{\text{D}}$$

d'où

$$\text{D} = \frac{\text{PM}}{\text{VM}}$$

Enfin, la connaissance du volume moléculaire peut conduire au poids moléculaire ; car, de la formule précédente on tire :

$$\text{PM} = \text{D} \times \text{VM}$$

Tout ce qui précède nous autorise à dire : Les données acquises au sujet des volumes atomiques et des volumes moléculaires n'ont qu'une valeur relative, mais en général, si aucune raison chimique sérieuse ne se met en travers, et en l'absence d'autre critérium, il sera bon de prendre, pour des corps simples ou des corps composés qui se rapprochent par l'ensemble de leurs caractères, des poids atomiques ou des poids moléculaires tels, que leurs volumes atomiques ou leurs volumes moléculaires soient égaux, de préférence à des multiples ou à des sous-multiples. C'est surtout en raison de l'application qui peut en être faite dans le but de trancher une question de cette nature, que nous avons développé les considérations contenues dans ce chapitre.

(1) Gerhardt. *Traité de chimie organique*, t IV, p. 861.

## CHAPITRE VII

### TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES ET DES ÉQUIVALENTS

---

Nous venons d'exposer les méthodes employées et les considérations sur lesquelles on s'appuie pour déterminer les poids atomiques ; il nous reste à en faire connaître la liste.

Le tableau ci-après contient les poids atomiques actuellement en usage, ainsi que ceux de Berzélius et de Gerhardt. Nous y avons joint les équivalents, dont il va être question dans le chapitre suivant ; la comparaison de tous ces nombres sera de la sorte rendue plus facile.

POIDS ATOMIQUES ET ÉQUIVALENTS

II = 1

CORPS SIMPLES	SYMBOLES	POIDS	ÉQUIVALENTS	Poids atomiques	Poids atomiques
		ACTUELS		de BERZÉLUS (1835)	de GERHARDT (1848)
Aluminium...	Al.	27,5	13,75	27,43	13,7
Antimoine...	Sb.	120,0	120,0	129,24	64,5
Argent.....	Ag.	108,0	108,0	216,80	108,0
Arsenic.....	As.	75,0	75,0	75,33	75,0
Azote.....	Az.	14,0	14,0	14,19	14,0
Baryum.....	Ba.	137,2	68,6	137,22	68,0
Bismuth.....	Bi.	210,0	210,0	142,14	210,0
Bore.....	Bo.	11,0	11,0	21,80	10,8
Brome.....	Br.	80,0	80,0	78,39	80,0
Cadmium.....	Cd.	112,0	56,0	111,66	56,0
Calcium.....	Ca.	40,0	20,0	40,04	20,0
Carbone.....	C.	12,0	6,0	12,25	12,0
Cérium.....	Ce.	141,3	70,65	»	»
Césium.....	Cs.	133,0	133,0	»	»
Chlore.....	Cl.	35,5	35,5	35,47	36,0
Chrome.....	Cr.	52,5	26,25	56,38	26,0
Cobalt.....	Co.	58,6	29,3	59,14	29,6
Cuivre.....	Cu.	63,5	31,75	63,21	31,8
Décipium.....	De.	171,0	85,5	»	»
Didyme.....	Di.	147,0	73,5	»	»
Erbium.....	Er.	170,55	85,27	»	»
Étain.....	Sn.	118,0	59,0	117,84	59,0
Fer.....	Fe.	56,0	28,0	54,36	28,0
Fluor.....	Fl.	19,06	19,06	18,74	18,6
Gallium.....	Ga.	69,87	34,94	»	»
Germanium...	Ge.	72,3	»	»	»
Glucinium...	Gl.	9,3	4,65	53,09	»
Hydrogène...	H.	1,0	1,0	1,0	1,0
Indium.....	In.	113,4	56,7	»	»
Iode.....	I.	127,0	127,0	126,57	126,0
Iridium.....	Ir.	197,0	98,5	197,68	»
Lanthane.....	La.	139,0	69,5	»	»
Lithium.....	Li.	7,02	7,02	12,88	6,4
Magnésium...	Mg.	24,0	12,0	24,38	12,0
Manganèse...	Mn.	55,0	27,5	55,42	28,0
Mercure.....	Hg.	200,0	100,0	202,86	100,0
Molybdène...	Mo.	96,0	48,0	95,92	48,0
Nickel.....	Ni.	58,6	29,3	59,24	29,6
Niobium.....	Nb.	94,0	47,0	»	»
Or.....	Au.	196,6	98,3	199,21	196,0
Osmium.....	Os.	198,6	99,3	199,4	»
Oxygène.....	O.	16,0	8,0	16,0	16,0



CORPS SIMPLES	SYMBOLES	POIDS	ÉQUIVALENTS	Poids atomiques	Poids atomiques
		ATOMIQUES ACTUELS		de BERZÉLIUS (1835)	de GERHARDT (1848)
Palladium....	Pd.	106,6	53,3	106,72	»
Phosphore....	P ou Ph.	31,0	31,0	31,43	32,0
Platine.....	Pt.	196,7	98,35	197,68	99,0
Plomb.....	Pb.	206,4	103,2	207,46	104,0
Potassium....	K.	39,1	39,1	78,51	39,0
Rhodium....	Rh.	104,0	52,0	104,39	»
Rhubidium....	Rb.	85,4	85,4	»	»
Ruthénium...	Ru.	103,5	51,75	»	»
Scandium....	Sc.	44,0	22,0	»	»
Sélénium....	Se.	79,0	39,5	79,36	78,5
Silicium.....	Si.	28,0	14,0	44,44	14,0
Sodium.....	Na.	23,0	23,0	46,62	23,0
Soufre.....	S.	32,0	16,0	32,24	32,0
Strontium....	Sr.	87,5	43,75	87,70	44,0
Tantale.....	Ta.	182,0	91,0	184,90	»
Tellure.....	Te.	128,0	64,0	128,49	128,0
Thallium....	Tl.	204,0	204,0	»	»
Thorium....	Th.	234,0	117,0	119,66	»
Titane.....	Ti.	50,0	25,0	48,66	»
Tungstène....	Tu ou W.	184,0	92,0	189,60	96,0
Uranium....	U.	240,0	60,0	119,86	120,0
Vanadium....	Va.	51,3	51,3	137,32	»
Ytterbium...	Yb.	173,0	173,0	»	»
Yttrium.....	Yt.	89,6	44,8	64,50	»
Zinc.....	Zn.	65,0	32,5	64,62	33,0
Zirconium....	Zr.	90,0	45,0	67,34	»

## CHAPITRE VIII

### THÉORIE DES ÉQUIVALENTS

#### DISCUSSION DE CETTE THÉORIE

---

#### I

Nous connaissons l'origine et la signification de ces expressions : « *poids moléculaires* et *poids atomiques* » ; il nous paraît nécessaire de montrer maintenant quelle est la valeur du système des *équivalents*, actuellement encore en usage dans l'enseignement classique. Les notions, acquises en général au lecteur sur cette question, nous dispenseront d'exposer toutes les considérations d'où est sorti le principe de l'équivalence, de telle sorte que nous pourrons entrer presque d'emblée dans la discussion de ce principe même.

Cela posé, qu'entend-on par équivalents ? — Ouvrons quelques ouvrages de chimie ; nous y trouvons les définitions suivantes :

« On donne le nom d'équivalents chimiques aux nombres qui représentent les quantités pondérales des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons (Pelouze et Fremy). »

« Les équivalents expriment les rapports en poids suivant lesquels les corps se combinent ou se substituent les uns aux autres (Liebig—M. Berthelot). » Etc...

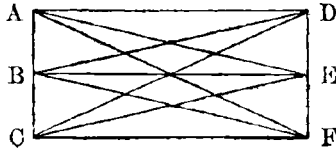
Les faits, qui ont servi de base à la théorie des équivalents peuvent être résumés dans cette proposition :

Non seulement les quantités des corps qui se combinent à un poids donné d'un autre corps sont toujours les mêmes, mais, indépendamment de cela, ces quantités représentent les rapports pondéraux suivant lesquels ces corps se combinent entre eux.

De sorte qu'on a pu dire qu'il existe pour chaque corps un nombre qui le caractérise dans son rapport avec tous les autres corps et avec lequel il se présente d'ordinaire dans les combinaisons dont il fait partie. Ce nombre est l'équivalent du corps en question ou sa caractéristique numérique.

Si A, B, C se combinent avec D,  
A, B, C se combinent aussi avec E,  
A, B, C se combinent de même avec F,

Et, en outre, A se combine avec B et avec C, B se combine également avec C, D avec E et avec F, et enfin, E avec F, comme le montre le schéma suivant :



A, B, C, D, E, F représentent les équivalents de différents corps simples, c'est-à-dire les quantités pondérables suivant lesquelles ils peuvent non seulement s'unir entre eux, mais encore se remplacer mutuellement.

Tel est le principe de l'équivalence dans toute sa pureté. L'expérience le vérifie souvent ; mais c'est à tort qu'on l'a étendu à tous les cas de combinaison ou de substitution. C'est une loi partielle : on en a fait une loi générale. Loin de s'appuyer constamment sur la base inébranlable des faits, comme on l'a proclamé bien haut et comme on s'obstine encore à le répéter aujourd'hui, il est fréquemment hypothétique. Il ne nous sera pas difficile de le démontrer.

## II

Nous n'envisagerons pour le moment que les équivalents des corps simples.

Si deux éléments ne s'unissaient entre eux qu'en une seule proportion, il suffirait, pour avoir les rapports numériques que

suivent tous les éléments dans leurs combinaisons, d'établir, à l'aide d'analyses quantitatives précises, les proportions suivant lesquelles les divers corps simples s'unissent à un seul d'entre eux.

Les nombres ainsi obtenus, étant rapportés à une unité de convention, soit à  $O=100$ , comme on le faisait autrefois, soit à  $O=8$  ou, ce qui est la même chose à  $H=1$ , comme on le fait aujourd'hui, ces nombres, disons-nous, seraient alors vraiment caractéristiques et permettraient de dresser un tableau d'équivalents ou nombres proportionnels, qui serait immuable.

Mais, comme beaucoup de corps peuvent se combiner ou se remplacer en plusieurs proportions, le choix du nombre caractéristique, de l'équivalent n'est plus aussi simple que dans le cas de l'hypothèse précédente. Il faut admettre la *polyéquivalence*; c'est-à-dire deux ou plusieurs équivalents pour le même corps, ou bien en choisir un de préférence aux autres en s'appuyant sur des considérations de divers ordres : c'est à ce dernier parti que l'on s'est arrêté.

Bien que les équivalents multiples soient en définitive des faits incontestables, on choisit pour l'équivalent d'un corps le nombre qui s'accorde le mieux avec la loi de l'isomorphisme, qui traduit ou rappelle le mieux les analogies chimiques et qui les met le mieux en relief. Mais alors les définitions données ci-dessus ne sont pas exactes, et l'on doit les remplacer par celle de Regnault que voici :

« Pour chaque corps simple, il existe une quantité pondérale telle, que les combinaisons des corps simples entre eux ont toujours lieu suivant des multiples de ces quantités pondérales individuelles, par des nombres très simples tels que  $1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \frac{7}{2}, 4, \dots$ . Ce sont ces quantités pondérales que les chimistes ont appelées nombres proportionnels ou équivalents chimiques » (1).

On peut dire alors que dans la série des corps A, B, C, D, E, F, etc.... l'un quelconque des termes se combine avec  $n$  fois un autre terme quelconque,  $n$  représentant un nombre entier 1, 2, 3, etc....

(1) Regnault; *Cours élémentaire de Chimie*, t. III, p. 439; 1851.

ou un rapport simple tel que  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$ ,  $\frac{7}{2}$ , etc... Exprimée d'une manière aussi judicieuse, la loi devient générale, et elle s'applique également aux nombreux composés que les corps binaires forment entre eux. Mais qui ne voit que, malgré la simplicité des rapports qu'elle indique, elle atteint cependant un certain degré de complication ! C'est peut-être pour cette raison, qu'à l'exception de Regnault, les auteurs ne l'ont point formulée ainsi. Et pourtant, un corps possède en réalité autant d'équivalents qu'il forme de combinaisons avec le même poids (avec l'équivalent) d'un autre corps.

Ainsi, pour ne prendre qu'un seul exemple, l'équivalent d'oxygène, contenu dans la potasse KO, peut être successivement remplacé par 1, 2, 3, 4, 5 équivalents de soufre, pour former les sulfures de potassium KS, KS<sup>2</sup>, KS<sup>3</sup>, KS<sup>4</sup> et KS<sup>5</sup>. On voit par là que le soufre a véritablement plusieurs équivalents qui sont des multiples simples du plus petit. Toutefois, comme nous l'avons déjà dit, on a préféré n'en prendre qu'un seul et l'on a fait de même pour tous les corps qui sont dans le cas du soufre. Voyons donc quelles sont les raisons qui ont dicté ce choix.

Disons d'abord à quelles unités les chimistes ont successivement rapporté les équivalents. Dalton avait choisi l'hydrogène fait égal à 1 pour terme de comparaison de ses poids atomiques, qui n'étaient que des nombres proportionnels, de véritables équivalents. L'oxygène étant le corps qui forme le plus de combinaisons, les chimistes qui, après Dalton, se sont occupés de la détermination des nombres proportionnels ou équivalents et des poids atomiques, les ont rapportés à l'élément en question. C'est ainsi que Thomson a fait l'équivalent de l'oxygène O=1 ; Wollaston a pris O=10 pour ses équivalents et Berzélius a adopté O=100 pour ses poids atomiques. Ce dernier chiffre a prévalu longtemps, et l'on a rapporté à un poids 100 d'oxygène tous les nombres proportionnels, équivalents ou poids atomiques.

Aujourd'hui, on a repris l'unité choisie par Dalton : les équivalents et les poids atomiques sont rapportés à l'hydrogène H=1. Il est d'ailleurs facile de passer des anciens équivalents

aux nouveaux. Dans les tables des équivalents rapportés à  $O=100$ , l'hydrogène a une valeur  $=12,5$ , il suffit donc de diviser tous les équivalents par ce nombre pour les rapporter à  $H=1$ . L'équivalent de l'oxygène devient alors  $=8$ . Ce sont ces derniers équivalents dont nous allons faire usage ici.

Pour faire choix de l'équivalent d'un corps, quand ce corps en présente plusieurs, on a d'abord eu recours aux conventions que voici :

1° « *L'équivalent des corps simples représente la quantité de ces corps qui, en se combinant à 8 d'oxygène, donne un protoxyde* » (Thénard, 1836).

2° « *On est convenu de prendre pour équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps qui s'unit à 1 équivalent, c'est-à-dire à 8 d'oxygène pour produire le premier degré d'oxydation* » (Pelouze et Fremy, 1854).

3° « *Si l'on se propose de déterminer l'équivalent d'un corps en partant d'un composé qui n'est pas un oxyde, on prend, pour équivalent du corps, la quantité pondérale qui peut remplacer 8 d'oxygène pour former le premier degré de combinaison* » (Pelouze et Fremy, 1854).

Pour l'intelligence de ces conventions, il est bon de spécifier que le *premier degré d'oxydation*, en ce qui concerne les métaux, correspond aux *protoxydes*, et cette dernière dénomination elle-même a besoin d'être expliquée.

Si l'on s'en tenait à sa signification rigoureuse, on prendrait pour protoxyde l'oxyde dans lequel se trouve la plus forte proportion de métal unie à 8 d'oxygène. Or, ce n'est pas toujours ainsi qu'il faut l'entendre. Ici le sens du mot *protoxyde* est fixé par la notion de neutralité des sels, telle que l'a établie Berzélius. Cet illustre chimiste, en analysant les sels neutres, bien définis, a reconnu qu'il existait des rapports simples entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, supposés anhydres. Ainsi dans les carbonates, ce rapport est de 1 à 2, dans les sulfates de 1 à 3, dans les azotates de 1 à 5, etc... comme le montrent les formules suivantes :

$KO,CO^2$     $NaO,CO^2$     $MgO,CO^2$     $AgO,CO^2$     $CuO,CO^2$     $PbO,CO^2$ ..  
 $KO,SO^3$     $NaO,SO^3$     $MgO,SO^3$     $AgO,SO^3$     $CuO,SO^3$     $PbO,SO^3$ ..  
 $KO,AzO^5$     $NaO,AzO^5$     $MgO,AzO^5$     $AgO,AzO^5$     $CuO,AzO^5$     $PbO,AzO^5$ ..

Les oxydes de potassium KO et de sodium NaO, étant bien des protoxydes dans l'acception propre du terme (premiers degrés d'oxydation), on a considéré comme tels tous les oxydes qui, en s'unissant aux acides carbonique, sulfurique, azotique, etc., forment des sels dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base anhydre à celui de l'acide anhydre est ::1:2 pour les carbonates, ::1:3 pour les sulfates, ::1:5 pour les azotates, etc... C'est ainsi que AgO, CuO, PbO, etc., sont envisagés comme des protoxydes, bien qu'en réalité ils représentent des seconds degrés d'oxydation ; car on connaît des oxydes d'argent, de cuivre, de plomb, etc., qui renferment une quantité de métal double de la précédente, pour le même poids d'oxygène : tels sont les composés Ag<sup>2</sup>O, Cu<sup>2</sup>O, Pb<sup>2</sup>O, etc., que l'on considère alors comme des sous-oxydes. Les équivalents de l'argent, du cuivre et du plomb ont donc été déduits du second degré de combinaison de ces métaux avec l'oxygène, ce qui constitue une violation de l'une des conventions établies. Mais admettons la définition bizarre des protoxydes, telle que nous venons de la faire connaître ; voici une difficulté qui va se présenter : parmi les sous-oxydes, il en est comme Cu<sup>2</sup>O, Hg<sup>2</sup>O, qui sont salifiables. Le premier donne, à la vérité, des oxysels qui sont très instables et peu connus ; mais il n'en est pas de même du second. L'existence de l'azotate mercureux Hg<sup>2</sup>O, AzO<sup>5</sup>, du sulfate mercureux Hg<sup>2</sup>O, SO<sup>5</sup>, etc., en est une preuve. Or, dans ces sels, le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide est pour l'azotate ::1:5 et pour le sulfate ::1:3 ; l'oxyde Hg<sup>2</sup>O satisfait donc à la définition des protoxydes, aussi bien que l'oxyde HgO. Est-ce du premier ou du second que l'on déduira l'équivalent du mercure ? Doit-on, par suite, prendre 200 ou 100 pour cet équivalent ? — On résout la question, non plus par une simple dérogation aux termes précis de la convention première, mais par le rejet complet de ce principe et par l'application de la loi des chaleurs spécifiques, qui conduit au nombre 100 pour l'équivalent du mercure (1).

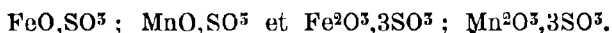
(1) Voir le *Traité élémentaire de chimie* de M. Troost, p. 339 ; 1880.

Il faut remarquer que la loi des chaleurs spécifiques, invoquée dans la circonstance, ne l'est plus quand il s'agit de fixer les équivalents du potassium, du sodium, du lithium, de l'argent, etc... ; car, si pour le mercure on a

$$100 \times 0,0319 = 3,2,$$

Ch. spécif.  
du mercure.

Il y a d'autres métaux comme le fer et le manganèse qui fournissent également deux oxydes satisfaisant aux conditions des protoxydes. On connaît, en effet, les oxydes  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Mn}^2\text{O}^3$ , qui donnent respectivement, avec l'acide sulfurique, les sels suivants :



Dans les deux derniers aussi bien que dans les deux premiers, les rapports de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide sont de 1 à 3.

En pareil cas, c'est le premier degré d'oxydation, c'est-à-dire le composé qui contient le plus de métal pour 8 d'oxygène ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ) qui est considéré comme protoxyde, et c'est de cette combinaison que l'on tire l'équivalent du métal.

L'aluminium ne forme qu'un seul oxyde, l'alumine.

On serait donc tenté d'attribuer à ce dernier corps la formule  $\text{AlO}$ , comme l'avait fait Gay-Lussac. L'équivalent de l'aluminium serait alors 9,2, car c'est la quantité qui se combine à 8 d'oxygène. Il faut remarquer d'ailleurs que, dans le sulfate d'alumine, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est de 1 à 3, condition qui met l'alumine au rang de protoxyde. Mais on a constaté, d'autre part, que l'alumine offre les plus grandes analogies avec le sesquioxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , composé dont la formule a été établie par d'autres considérations; que les deux oxydes peuvent se remplacer en toutes proportions dans leurs combinaisons, sans en altérer la forme cristalline, qu'en un mot, ils sont isomorphes. D'après la loi de Mitscherlich, l'alumine doit donc avoir une constitution et une formule analogues à celles du sesquioxyde de fer; elle doit être représentée par  $\text{Al}^2\text{O}^3$ , et cette formule doit servir à calculer l'équivalent de l'aluminium, qui devient alors égal à 27,50. 13.75

Ainsi, dans la fixation de cet équivalent, la convention pré-

pour les autres métaux que nous venons de citer, on aurait, en appelant E l'équivalent adopté et C la chaleur spécifique :

$$E \times C = 6,4,$$

c'est-à-dire un produit double. Il faudrait donc, logiquement, ou doubler les équivalents de ces corps, ou bien doubler l'équivalent du mercure et celui de tous les corps qui ont un produit  $E \times C = 3,2$ , ce qui conduirait aux poids atomiques. Nous avons déjà relaté (p. 67) les observations de Regnault sur ce point.



mière a été écartée, pour faire place aux considérations tirées des formes cristallines. Dans d'autres circonstances, la loi de l'isomorphisme sera à son tour sacrifiée, le principe de la convention reprenant ses droits. Exemple : il existe un chlorure de cuivre renfermant 35,5 de chlore et 63,50 de cuivre ( $\text{Cu}^2\text{Cl}$ ). Ce composé est isomorphe avec le chlorure d'argent dans lequel 35,5 de chlore sont unis à 108 d'argent ( $\text{AgCl}$ ). D'après cela, l'équivalent du cuivre devrait être 63,50, et cependant c'est le nombre 31,75 que l'on a choisi, parce qu'il existe un autre chlorure de cuivre contenant 35,5 de chlore et 31,75 de cuivre ( $\text{CuCl}$ ), composé correspondant à l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  considéré comme protoxyde.

### III

Tout ce que nous avons dit jusqu'ici s'applique à la détermination des équivalents des métaux. Pour les équivalents des métalloïdes, on les déduit généralement du premier degré de combinaison de ces corps avec l'oxygène, conformément à la convention formulée plus haut (page 142). Mais là encore, la règle n'est pas absolue, et en s'y attachant dans tous les cas, on serait conduit à négliger parfois les analogies chimiques les plus manifestes : c'est ce que l'équivalent de l'iode va nous permettre de constater.

La première combinaison connue de ce métalloïde avec l'oxygène a été l'acide iodique, corps qui contient 25,4 d'iode et 8 d'oxygène. En considérant l'acide iodique comme le premier degré de combinaison de l'iode avec l'oxygène, et en s'appuyant sur la règle donnée, cet acide aurait été représenté par la formule  $\text{IO}$  analogue à celle de l'acide hypochloreux  $\text{ClO}$ , et l'on aurait adopté le chiffre 25,4 pour équivalent de l'iode. Mais en procédant ainsi, on eût laissé dans l'ombre la similitude de l'histoire chimique de ce corps avec celle de son congénère, le chlore. Ces métalloïdes donnent avec l'hydrogène des composés ayant entre eux la plus grande analogie : les acides chlorhydrique et iodhydrique.

Comme l'acide chlorhydrique renferme 1 équivalent d'hydrogène=1 et 1 équivalent de chlore=35,5 et se trouve par consé-

quent représenté par la formule  $\text{HCl}$ , il faudrait que l'acide iodhydrique eût une formule correspondante  $\text{HI}$ , si l'équivalent de l'iode était convenablement choisi. Or, on trouve par l'analyse que l'acide iodhydrique contient 1 d'hydrogène et 127 d'iode, c'est-à-dire cinq fois plus de ce dernier corps que son équivalent hypothétique 25,4.

La formule de l'acide iodhydrique serait dès lors  $\text{HI}^5$  et celle des iodures  $\text{MI}^5$ , formules qui n'offrent pas la moindre analogie avec celles de l'acide chlorhydrique et des chlorures,  $\text{HCl}$  et  $\text{MCl}$ . Ces résultats sont inadmissibles, étant donnés les liens de parenté qui rapprochent l'iode du chlore.

D'autre part, l'acide iodique a des propriétés voisines de celles de l'acide chlorique ; tous deux se produisent dans des circonstances analogues. De plus les iodates et les chlorates sont isomorphes et se comportent de la même manière sous l'action de la chaleur. On doit donc admettre qu'ils ont même constitution, et il faut leur donner des formules parallèles. L'acide chlorique étant  $\text{ClO}^5$ , l'acide iodique sera  $\text{IO}^5$  : l'équivalent de l'iode déduit de cette formule devient égal à 127.

L'acide iodhydrique se trouve alors représenté par  $\text{HI}$  correspondant à  $\text{HCl}$ , de même que les iodures ont une formule générale  $\text{MI}$ , qui correspond à celle des chlorures  $\text{MCl}$ .

Ici encore, on a donc accordé plus d'importance à la loi de l'isomorphisme et aux analogies chimiques qu'à la règle posée d'abord, puisqu'on a pris le cinquième degré d'oxydation de l'iode pour établir son équivalent.

On voit, en définitive, combien sont variables et peu sûrs les moyens de fixation des équivalents des corps simples. Tel composé, que l'on considère aujourd'hui comme le premier degré d'oxydation d'un élément, peut devenir demain le deuxième, le troisième, le quatrième et même le cinquième degré de combinaison de cet élément avec l'oxygène, comme on vient de le montrer. On comprend, sans qu'il soit nécessaire d'insister, les conséquences qu'entraîne l'incertitude qui peut se présenter dans d'autres cas.

Ce n'est pas uniquement aux composés oxygénés que l'on s'adresse pour déterminer les équivalents. On conçoit que les équivalents du soufre, du chlore, de l'hydrogène, etc., une fois

fixés puissent servir à leur tour à la détermination de ceux des autres corps. Souvent, dans la pratique, on aime mieux partir d'un chlorure qu'il est plus facile d'analyser exactement qu'un oxyde. Il est évident qu'on ne se soustrait point pour autant aux incertitudes que nous avons signalées précédemment.

Passons aux équivalents des corps composés.

#### IV

On sait que l'équivalent d'un corps composé s'obtient en additionnant les équivalents des corps simples qui le constituent. Le nombre, ainsi trouvé, joue, dans les combinaisons de ce corps, un rôle entièrement semblable à celui que les équivalents des corps simples jouent dans les composés binaires. La théorie des équivalents chimiques s'applique donc aux nombreux composés que les corps binaires forment entre eux.

Pour les corps composés aussi bien que pour les corps simples, c'est à tort que la notion de l'équivalence a été étendue à tous. On s'est trop hâté de généraliser, et l'on a ainsi dépassé le but.

C'est aux recherches de Wenzel et de Richter, chimistes allemands de la fin du siècle dernier, que nous devons les premières données sur les proportions chimiques, et ce sont les travaux de ces deux savants, ainsi que ceux de Bergmann, de Dalton, de Proust, de Wollaston, de Berzélius, de Gay-Lussac, etc..., qui ont servi de base à la théorie des équivalents.

En comparant, comme l'ont fait Wenzel et Richter, les quantités d'acides et de bases nécessaires pour obtenir une saturation réciproque, on observe, il est vrai, un grand nombre de cas d'équivalence ; cependant les acides ne possèdent pas tous la même capacité de saturation, et partant ne sont pas toujours équivalents entre eux. L'expérience montre du reste qu'il en est de même pour les bases. Les exemples ne manquent pas, et nous allons bientôt pouvoir en donner quelques-uns.

Voyons donc, en résumé, si les nombres inscrits dans les tables des équivalents des corps simples et composés répondent bien aux définitions que l'on en donne généralement (1).

(1) Nous faisons abstraction ici de la définition de Regnault, qui seule est admissible.

V

Considérons la composition de l'eau et celle de l'acide hypochloreux :

Dans le premier de ces corps il y a

Formules

1 d'hydrogène et 8 d'oxygène. HO ;

dans le deuxième, il y a

35,5 de chlore et 8 d'oxygène.. ClO.

D'après la définition des équivalents, 1 d'hydrogène et 35,5 de chlore, qui se combinent séparément au même poids (8) d'oxygène, doivent aussi s'unir entre eux dans les mêmes proportions ; c'est en effet ce que montre l'expérience : l'acide chlorhydrique, HCl, contient bien 1 d'hydrogène et 35,5 de chlore. Les rapports 8 : 1 : 35,5 sont donc ceux dans lesquels l'oxygène, l'hydrogène et le chlore se combinent et se remplacent, et la règle des équivalents est ici entièrement conforme aux faits. Mais comparons aux deux composés précédents le protoxyde d'azote, qui renferme

Formule

14 d'azote et 8 d'oxygène..... AzO.

Si la notion des équivalents était exacte pour tous les cas, 14 d'azote, qui se combinent avec 8 d'oxygène, devraient également se combiner avec 1 d'hydrogène pour former l'ammoniaque et avec 35,5 de chlore pour donner le chlorure d'azote. Cependant l'expérience prouve qu'il n'en est pas ainsi : l'azote s'unit à l'hydrogène dans le rapport de 14 à 3 et non de 14 à 1 ; il s'unit au chlore dans le rapport de 14 à 106,5 ( $=3 \times 35,5$ ) et non de 14 à 35,5 ; les formules de l'ammoniaque et du chlorure d'azote sont respectivement  $AzH^3$  et  $AzCl^3$  et non  $AzH$  et  $AzCl$ . Il en résulte que 14 d'azote ne sont pas l'équivalent de 8 d'oxygène, puisque, d'une part 8 d'oxygène fixent 1 d'hydrogène et que 14 d'azote en fixent 3, que d'autre part 8 d'oxygène se combinent à 35,5 de chlore et que 14 d'azote se combinent à  $3 \times 35,5 = 106,5$  de chlore.

On voit, en outre, que l'équivalence de combinaison ne mesure pas toujours l'équivalence de substitution ; car dans le cas qui

nous occupe, si 14 d'azote s'unissent à 8 d'oxygène, c'est  $\frac{14}{3} = 4,7$  d'azote qui se substituent à 8 d'oxygène dans l'eau et dans l'acide hypochloreux.

Le phosphore ne se combine pas au chlore dans le rapport de 31 à 35,5, mais bien dans le rapport de 31 à 106,5 ( $=3 \times 35,5$ ). L'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont dans des cas analogues.

1 équivalent d'aluminium = 13,75 ne s'unit pas à 1 équivalent = 8 d'oxygène : ce sont 2 équivalents du métal = 27,50 qui fixent 3 équivalents = 24 d'oxygène pour former l'alumine.

L'aluminium ne remplace point le sodium dans le rapport des équivalents 13,75 : 23. Cette substitution a lieu dans la proportion de 27,50 d'aluminium pour 69 de sodium.

On ne connaît qu'un seul degré d'oxydation du silicium, la silice ou acide silicique. Cette combinaison est considérée comme formée de 1 équivalent de silicium et de 2 équivalents d'oxygène ( $\text{SiO}_2$ ).

Le bore, le tungstène, etc., ne se combinent pas non plus à l'oxygène équivalent à équivalent, ou du moins l'on n'attribue cette composition à aucune des combinaisons connues de ces corps. C'est que, en effet, si l'on partait de la première combinaison qu'ils forment avec l'oxygène pour trouver la valeur de leurs équivalents chimiques, on obtiendrait des nombres qui, introduits dans les composés, conduiraient à des formules très différentes de celles qui appartiennent à d'autres composés chimiquement analogues. On a vu cela précédemment pour l'iode et l'aluminium.

Nous en avons dit assez touchant les équivalents des corps simples pour montrer les irrégularités et les inconséquences du système. Examinons maintenant les équivalents de quelques corps composés.

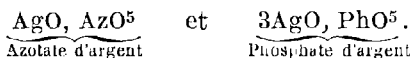
## VI

Soit d'abord le cas des acides.

L'équivalent d'un acide est le poids de cet acide capable de neutraliser une quantité de base contenant 1 équivalent d'oxygène et par suite 1 équivalent de métal (1).

(1) D'après les principes de l'équivalence, on admet qu'une base forte renferme un équivalent de métal et un équivalent d'oxygène.

D'après cela, comparons ensemble l'acide azotique et l'acide phosphorique. On a pris, pour équivalent du premier le nombre 54, que traduit la formule  $\text{AzO}^5$ , et pour équivalent du second le nombre 71, correspondant à la formule  $\text{PhO}^5$ . En s'unissant à l'oxyde d'argent, ces acides donnent les composés



Si 54 est l'équivalent de l'acide azotique par la raison que c'est le poids de cet acide qui sature un équivalent d'oxyde d'argent renfermant un équivalent d'oxygène et un équivalent de métal, pourquoi a-t-on choisi le chiffre 71 pour équivalent de l'acide phosphorique, puisque cette quantité sature, non plus un équivalent d'oxyde d'argent, mais bien trois équivalents de cette base, contenant trois équivalents de métal? — La quantité d'acide phosphorique strictement équivalente à 54 d'acide azotique devrait être  $\frac{\text{PhO}^5}{3} = 23,66$ . Avec ce dernier nombre, le phosphate d'argent devient  $\text{AgO, } \frac{\text{PhO}^5}{3}$  : c'est la formule qu'adoptait Gay-Lussac, qui était resté fidèle au principe de l'équivalence. Toutefois, les autres chimistes équivalentistes ne l'ont point suivi dans cette voie, et ils continuent à écrire le phosphate d'argent  $3\text{AgO, PhO}^5$ . N'est-il pas vrai que cette dernière manière de formuler est moins logique que la précédente, et qu'il est impossible de regarder comme équivalents 54 d'acide azotique qui saturent un équivalent d'oxyde d'argent et 71 d'acide phosphorique qui saturent 3 équivalents de la même base? — Mais voici une autre conséquence de ce qui vient d'être dit :

Le véritable équivalent de l'acide phosphorique étant  $\frac{\text{PhO}^5}{3}$ , l'équivalent du phosphore est  $\frac{31}{3} = 10,30$ ; car c'est la quantité de ce corps contenue dans la proportion d'acide phosphorique capable de saturer un poids d'oxyde métallique renfermant 8 d'oxygène. Dalton, qui, comme Gay-Lussac, appliquait la doctrine de l'équivalence dans toute sa rigueur, avait pris le même nombre 10,3, pour poids atomique (équivalent (1) du phosphore,

(1) On se rappelle que les poids atomiques de Dalton n'étaient que des équivalents.

mais en s'appuyant sur ce fait que c'est la quantité qui se combine à 1 d'hydrogène. Cependant, malgré la justesse des raisonnements que nous venons de rappeler, les chimistes adoptent pour l'équivalent du phosphore un nombre trois fois plus fort, 31.

La théorie des équivalents ne pouvait prévoir l'existence des acides polybasiques, dont la découverte devait nécessairement jeter un certain désarroi dans les conventions établies.

Aussi Gmelin signale-t-il ces acides comme échappant à la loi de l'équivalence. Les chimistes de nos jours, qui professent encore la théorie des équivalents, essaient de tourner la difficulté en disant :

« L'équivalent d'un acide est la quantité qui sature 1 équivalent de potasse, si l'acide est monobasique ; ce sera celle qui sature 2 équivalents, s'il est bibasique ; et enfin 3 équivalents, s'il est tribasique » (1).

Voilà qui est très clair assurément ; mais que reste-t-il après cela du principe même de l'équivalence ? — C'est qu'il est impossible ici de ne pas sacrifier la chose, quand on veut conserver le nom.

## VII

L'examen des bases nous conduit à des critiques du même ordre que les précédentes. S'il y a équivalence entre un grand nombre de bases, il en est certaines qui font exception à la règle.

Le protoxyde de fer  $\text{FeO} = 36$  et le protoxyde de manganèse  $\text{MnO} = 35,5$  saturent la même quantité d'acide sulfurique (1 équivalent  $\text{SO}_3 = 40$ ) que l'oxyde de sodium  $\text{NaO} = 31$ , que l'oxyde de potassium  $\text{KO} = 47$ , etc. 36 de protoxyde de fer, 35,5 de protoxyde de manganèse, 31 de soude et 47 de potasse, etc., s'équivalent donc réellement. Mais il existe un autre oxyde de fer (le sesquioxyde)  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 80$  et un autre oxyde de manganèse  $\text{Mn}^2\text{O}^3 = 79$ , qui saturent chacun 3 équivalents  $= 3 \times 40$  d'acide sulfurique. Les nombres proportionnels du sesquioxyde de fer 80 et du sesquioxyde de manganèse 79 n'équivalent donc pas à ceux de la soude 31, de la potasse 47, etc. Mais le sesquioxyde de fer  $= 80$  et le sesquioxyde de manganèse  $= 79$  sont équivalents

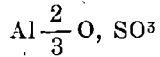
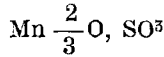
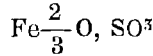
(1) L. Troost. *Traité élémentaire de chimie*, p. 388.

entre eux. Il en est de même de l'alumine  $Al_2O_3=51,50$  qui sature comme ces oxydes, 3 équivalents = 120 d'acide sulfurique.

On formule aujourd'hui les différents corps dont il vient d'être question comme le faisait Berzélius :

Sulfate de protoxyde de fer . . . . .	$FeO, SO_3$		Sulfate de sesquioxyde de fer. $Fe_2O_3, 3SO_3$
Sulfate de protoxyde de mangan. $MnO, SO_3$			Sulfate de sesquioxyde de mang. $Mn_2O_3, 3SO_3$
Sulfate de soude . . . . .	$NaO, SO_3$		Sulfate d'alumine . . . . . $Al_2O_3, 3SO_3$

Gay-Lussac, conformément à ses vues sur l'équivalence, écrivait les sulfates de la seconde colonne, de la manière suivante :



Ces formules représentaient évidemment des quantités équivalentes à celles correspondant aux formules de la première colonne.

### VIII

Il est temps de clore cette discussion déjà longue et de conclure.

Il résulte assez clairement, croyons-nous, de tout ce qui vient d'être exposé :

1° Que les nombres dits équivalents ne satisfont point aux conditions énoncées au commencement de ce chapitre ;

2° Que la seule définition conforme à la réalité des faits est celle de Regnault (v. p. 140) qui conduit à la polyéquivalence ;

3° Que le choix fait, parmi les équivalents multiples des corps, d'un nombre soi-disant caractéristique, d'un *seul équivalent*, ne pouvait aboutir à un système bien équilibré, par la raison que cette sélection s'appuie sur des règles arbitraires et relève de considérations qui varient suivant les cas.

4° Enfin, qu'il convient d'abandonner un système, qui sans doute a un passé glorieux, mais dont la base n'offre plus aujourd'hui une surface assez grande pour supporter le vaste monument élevé par les chimistes.



« Il est à regretter, dit M. G. Salet, dans le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, que l'on ait été conduit à fausser la notion de l'équivalence parce qu'elle menait logiquement à admettre plusieurs équivalents pour une substance unique. Si l'on avait formulé l'acide chlorhydrique  $HCl$ , l'eau  $Ho$ , l'ammoniaque  $Haz$ , comme Dalton le proposait, on aurait véritablement exprimé par les symboles  $H$ ,  $o$ ,  $az$  les quantités de matière qui se combinent et qui s'échangent, en un mot, qui s'équivalent, et de plus on aurait pu passer très facilement de ce système au système atomique actuel en remarquant que deux équivalents d'oxygène  $2 o$  ou 3 équivalents d'azote  $3az$ , se transportent toujours dans les réactions, sans se séparer, de façon qu'ils semblent former un groupe  $o,o=O''$  biéquivalent ou diatomique, ou bien un groupe  $az, az, az,=Az'''$ , triéquivalent ou triatomique. »

Montrons comment ce passage au système atomique peut et doit s'effectuer : nous serons ainsi conduits à établir ce qu'on a appelé les quatre types fondamentaux des atomistes modernes.

## IX

Les considérations que nous allons développer, nous paraissent trouver ici une place assez naturelle; mais comme elles doivent aboutir à la notion de la *valence* ou *atomicité*, qui sera traitée dans un chapitre ultérieur, nous croyons bon d'indiquer, par des crochets, qu'il s'agit ici d'une digression qui pourrait fort bien être portée plus loin.

[Les combinaisons des corps entre eux ne se forment pas toujours en mettant en présence les éléments à l'état libre. Il arrive souvent que le corps A ne peut s'unir avec le corps B qu'en expulsant le corps C, avec lequel B était déjà combiné. On donne aux phénomènes chimiques de cette nature le nom de phénomènes de *substitution* ou de *remplacement*.

Dans un composé, quel qu'il soit, il est toujours possible de remplacer un de ses éléments par un autre. La voie directe réussit souvent, mais quelquefois il est nécessaire de recourir à des moyens détournés. Peu importe d'ailleurs, on peut dire que la substitution est un phénomène très fréquent en

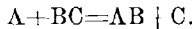
chimie. Les divers cas que l'on observe sont représentés par des équations générales que nous allons faire connaître.

1° Si le corps remplacé et le corps remplaçant sont doués de propriétés analogues et remplissent la même fonction chimique, il suffit de faire réagir directement l'élément que l'on veut substituer sur un composé binaire renfermant l'élément à remplacer.

*Exemple :* On plonge une lame de cuivre décapée dans une solution de sulfate d'argent ; tout l'argent se précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution sous forme de sulfate de cuivre. Le métal de ce dernier sel peut à son tour être séparé par un autre, le fer ou le zinc, par exemple, qui le précipitera et prendra sa place.

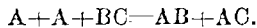
En versant de l'eau de chlore dans une solution d'iodure de potassium, l'iode déplacé se précipite et le chlore se combine au potassium, pour donner du chlorure de potassium qui reste en dissolution, etc.

Ces réactions répondent à l'équation générale



dans laquelle les éléments A et C sont chimiquement analogues.

2° Lorsque les éléments que l'on fait intervenir, loin d'avoir des tendances chimiques semblables, offrent au contraire des propriétés diamétralement opposées, le phénomène de substitution n'en a pas moins lieu, seulement il s'effectue d'une autre façon. Il faut, dans ce cas, que l'élément substituant A ait de l'affinité pour le corps C, de telle sorte que c'est sous forme de combinaison AC que ce dernier sera chassé de sa combinaison avec B et non à l'état libre, comme dans le cas précédent ; puis A prendra la place de C pour donner la combinaison AB, conformément à l'équation générale.



Les dérivés chlorés, bromés, iodés des carbures d'hydrogène et d'autres composés renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène nous offrent de nombreux exemples de ce genre de substitution. Tels sont le méthane monochloré, bichloré, trichloré (chloroforme), quadrichloré (perchlorure de carbone). Tels sont encore les acides acétiques, chlorés, bromés et iodés, etc. C'est à la puissante affinité du chlore et de ses congénères pour l'hydrogène que sont dus ces faits de haute importance, dont la

découverte réalisée par Faraday, Gay-Lussac et Dumas constitua une phase remarquable de l'évolution de la chimie.

« Beaucoup de composés, a dit Dumas, perdent lorsqu'on les soumet à l'action du chlore un certain nombre d'équivalents d'hydrogène, qui sont éliminés sous la forme d'acide chlorhydrique et remplacés par un nombre égal d'équivalents de chlore. Cette transformation ne détermine aucune modification essentielle dans les propriétés physiques et chimiques du corps primitif. »

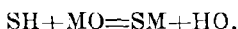
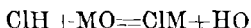
Il est vrai, en effet, que le corps chloré, bromé ou iodé conserve les allures générales du composé initial. Nous ferons remarquer que l'iode attaque plus difficilement les carbures que le chlore et le brome ; aussi le plus souvent l'iode est-il introduit dans les molécules organiques par des voies détournées. Ainsi l'affinité de l'iode pour l'hydrogène n'est pas suffisante pour permettre au premier de ces éléments d'enlever le second à un carbure. Mais, si l'on fait intervenir un mélange d'acide iodique et d'iode, l'hydrogène sera enlevé sous forme d'eau, grâce à l'oxygène de l'acide iodique, et l'iode se substituera à l'hydrogène éliminé. On voit qu'il n'est pas absolument nécessaire que le corps qui se substitue à un autre élément élimine en même temps celui-ci en se combinant avec lui.

3° Les doubles décompositions sont aussi des substitutions doubles et simultanées, comme l'indique l'équation générale suivante :



où l'on voit que C s'est substitué à B, en même temps que D a pris la place de A.

La double décomposition qui s'opère entre un hydracide et un oxyde nous fournit des exemples de cette double substitution :



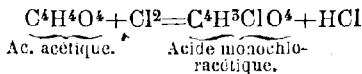
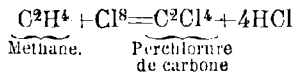
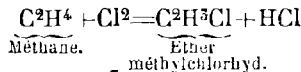
Il en est de même de la transformation que subissent au contact de l'eau divers chlorures, tels que ceux de phosphore, d'arsenic, de silicium, etc., qui se décomposent en oxydes de phosphore, d'arsenic, de silicium, etc., en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique,

X

Quel que soit le mode de substitution employé, les corps qui se remplacent les uns les autres sont soumis à des lois de nombres analogues à celles qui régissent les combinaisons de ces corps entre eux. Cela étant posé, si l'on choisit dans chacune des quatre familles principales des métalloïdes les représentants suivants : *chlore, oxygène, azote et carbone* ; et si l'on cherche la quantité de chacun d'eux qui se substitue à 1 d'hydrogène (unité que nous avons adoptée), on reconnaît qu'un corps peut avoir plus d'un équivalent de substitution, de même qu'il a plus d'un équivalent de combinaison et que, de plus, l'équivalent de substitution ne se confond pas toujours avec l'équivalent admis généralement dans les tables. Voici d'ailleurs ce que l'on trouve et les conséquences auxquelles conduisent ces observations :

1<sup>o</sup> *Chlore*. — Quand on substitue ce métalloïde à l'hydrogène d'un composé, c'est toujours dans le rapport de 35,5 de chlore à 1 d'hydrogène que la réaction se produit. Pour le brome et l'iode, on observe constamment que 80 du premier et 127 du second prennent la place de 1 d'hydrogène. Remarquons, en outre, que les quantités sus-dites des éléments en cause peuvent se substituer isolément à 1 d'hydrogène.

Exemples :



Etc., etc.

L'équivalent de substitution du chlore est donc 35,5, celui du brome 80 et celui de l'iode 127. Ces équivalents sont ceux qu'on trouve dans les tables (H=1).

2° *Oxygène.* — Que l'on brûle à l'air libre ou que l'on fasse détoner dans un eudiomètre du gaz des marais ou méthane avec de l'oxygène, on aura de l'eau et de l'acide carbonique :



Le perchlorure de carbone  $C^2Cl^4$ , mis en contact avec une solution alcoolique d'hydrate de potasse, se change peu à peu en chlorure de potassium et en carbonate de potasse :



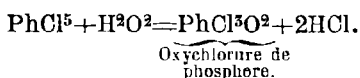
ou bien encore  $C^2Cl^4 + 4HO = 4HCl + C^2O^4$ .

On voit que dans la première réaction 8 d'oxygène ont remplacé 1 d'hydrogène (puisque  $4 \times 8 = 32$  d'oxygène se sont substitués à  $4 \times 1 = 4$  d'hydrogène).

Dans la seconde réaction, 8 d'oxygène se sont substitués à 35,5 de chlore. Comme d'autre part 35,5 de chlore remplacent 1 d'hydrogène, 8 d'oxygène ont donc remplacé aussi, mais indirectement, 1 d'hydrogène.

Un autre exemple achèvera de nous fixer sur l'équivalent de substitution de l'oxygène.

Si l'on verse dans très peu d'eau du perchlorure de phosphore, ou mieux, si l'on soumet ce corps à l'action lente de la vapeur d'eau, on obtient de l'oxychlorure de phosphore :



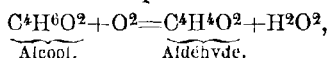
Ici encore, l'oxygène a pris la place du chlore dans le rapport de 8 du premier corps à 35,5 du second.

On doit en conclure que l'équivalent de substitution de l'oxygène est 8. Cet équivalent se confond avec celui qui figure dans les tables rapportées à  $H=1$ .

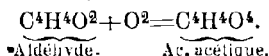
Il semble donc jusqu'ici que rien n'est mieux fondé que l'adoption du nombre 8 comme représentant le véritable équivalent de l'oxygène. Mais, en étudiant de plus près les nombreux phénomènes chimiques auxquels ce corps prend part, on reconnaît que son équivalent n'intervient jamais seul dans les réactions. Toutes les fois que l'oxygène se substitue à l'hydrogène, au chlore, au brome, etc., ce n'est pas  $O=8$  qui prend la place de  $Cl=35,5$ , de  $Br=80$ , etc., mais bien  $O^2=2 \times 8$  qui remplace

$\text{Cl}^2=2 \times 35,5$ ,  $\text{Br}^2=2 \times 80$ , etc. Si donc, l'on veut se conformer strictement à la réalité, c'est toujours  $\text{O}^2$  ou un nombre pair d'équivalents et non  $\text{O}$  ou un nombre impair d'équivalents d'oxygène que l'on est conduit à mettre en équations.

*Exemples* : Dans la transformation de l'alcool ordinaire en acide acétique,  $\text{O}^2$  commence par enlever  $\text{H}^2$  sous forme d'eau

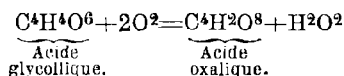


puis l'oxydation continuant,  $\text{O}^2$  se fixe sur la molécule ainsi modifiée et l'on a

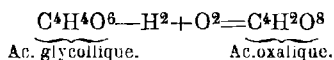


On voit qu'en définitive  $\text{O}^2$  s'est substitué à  $\text{H}^2$  dans l'alcool pour donner de l'acide acétique. Que l'alcool perde d'abord  $\text{H}^2$  avant de gagner  $\text{O}^2$ , on ne saurait le contester ; car on connaît très bien le terme intermédiaire, l'aldéhyde (alcool déshydrogéné).

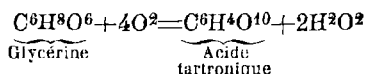
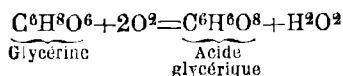
L'acide glycollique est changé en acide oxalique par l'action des oxydants :



On doit admettre encore que dans cette réaction,  $\text{O}^2$  se substitue à  $\text{H}^2$  :



Par déshydrogénation et oxydation simultanée, la glycérine fournit successivement de l'acide glycérique et de l'acide tartrique :



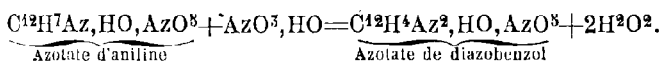
La première de ces transformations résulte de la substitution de  $\text{O}^2$  à  $\text{H}^2$ , la seconde de la substitution de  $2\text{O}^2$  à  $2\text{H}^2$ .

C'est donc toujours par paires d'équivalents de substitution que l'oxygène prend part aux phénomènes chimiques, et la plus petite quantité de ce corps qui entre en réaction est  $\text{O}^2=16$ . Voilà pourquoi on a pris pour poids atomique de l'oxygène le nombre 16, qui représente la plus faible valeur de cet élément

capable de se transporter d'une combinaison dans une autre ou d'agir directement sans jamais se diviser. Ce double équivalent de substitution (=16), inséparable, insécable, est représenté dans la notation atomique, par le symbole ordinaire de l'oxygène affecté d'une double apostrophe O'', ce qui signifie biéquivalent ou divalent ou encore diatomique; c'est-à-dire que O''=16 se combine ou se substitue à H<sup>2</sup>=2.

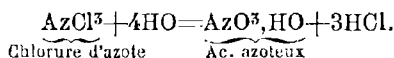
Le soufre, qui appartient à la même famille que l'oxygène, possède un équivalent de substitution égal à 16; mais, pour des raisons analogues à celles que nous avons données ci-dessus, on prend le double de cet équivalent pour poids atomique, et l'on écrit S''=32.

3° *Azote*. — En faisant passer à froid un courant d'acide azoteux dans une solution très concentrée d'azotate d'aniline et en précipitant ensuite la liqueur par de l'alcool, on obtient de l'azotate de diazobenzol :



Dans cette réaction, on voit que Az=14 prend la place de H<sup>3</sup>=3. La quantité d'azote qui se substitue à 1 d'hydrogène est donc  $\frac{14}{3}=4,7$ .

Le chlorure d'azote, traité par l'eau, donne de l'acide azoteux et de l'acide chlorhydrique :



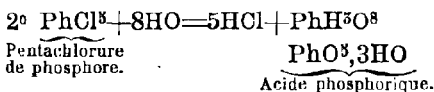
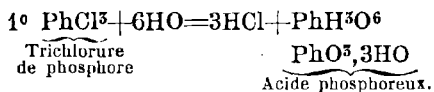
Comme dans l'exemple précédent, l'azote remplace ici l'hydrogène dans le rapport de  $\frac{14}{3}=4,7$  à 1.

L'équivalent de substitution de l'azote est par conséquent  $\frac{14}{3}=4,7$  : c'est le  $\frac{1}{3}$  de l'équivalent adopté.

Or cet équivalent de substitution  $\frac{14}{3}$  n'agit jamais isolément; partout où l'azote intervient, c'est toujours avec une valeur triple, 14. Il y a donc lieu de prendre pour poids atomique de ce corps le nombre 14, quantité indivisible dans les réactions. On

peut alors écrire  $Az'''=14$ ; les trois apostrophes indiquant que ce nombre 14 représente trois équivalents de substitution inséparables. L'azote est par suite un corps trivalent ou triatomique.

Le phosphore, qui appartient à la même famille que l'azote, possède deux équivalents de substitution, comme le montre la décomposition par l'eau des deux chlorures  $PhCl^3$  et  $PhCl^5$ . On a, en effet :

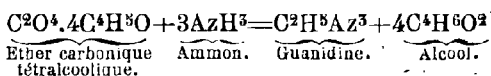


Dans la première de ces réactions, 31 de phosphore prennent la place de 3 d'hydrogène; l'équivalent de substitution du phosphore s'y montre dès lors égal à  $\frac{31}{3}$ .

Dans la deuxième réaction, 31 de phosphore remplacent 5 d'hydrogène. L'équivalent de substitution du phosphore est donc ici de  $\frac{31}{5}$ .

Mais les quantités  $\frac{31}{3}$  et  $\frac{31}{5}$  de ce métalloïde n'entrent jamais séparément en réaction; c'est toujours le poids 31 qui représente la plus faible portion de ce corps mise en jeu. On a été conduit par suite à adopter ce chiffre pour son poids atomique. Le phosphore se note alors  $P'''=31$  ou  $P^v=31$ , suivant qu'il intervient avec 3 ou avec 5 équivalents de substitution: c'est un élément qui est tantôt trivalent ou triatomique, tantôt pentavalent ou pentatomique.

4° *Carbone*. — Lorsqu'on traite l'éther carbonique tétralcoolique par l'ammoniaque, on obtient de la guanidine et de l'alcool ordinaire :



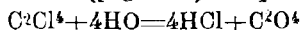
Cette réaction permet de fixer l'équivalent de substitution du



carbone. On peut, en effet, considérer la guanidine, d'après l'équation ci-dessus, comme résultant de la substitution de  $C^2=12$  à  $H^4=4$  dans 3 équivalents d'ammoniaque.

12 de carbone prenant la place de 4 d'hydrogène, 3 de carbone remplacent 1 d'hydrogène. L'équivalent de substitution du carbone est donc 3.

Une réaction déjà citée (page 157) et que nous rappelons ici



conduit au même résultat, c'est-à-dire au nombre 3 pour l'équivalent de substitution de l'élément qui nous occupe. Cet équivalent est la moitié de celui qu'on trouve dans les tables ( $H=1$ ).

La quantité 3 de carbone n'agit d'ailleurs jamais seule. La plus minime proportion de ce corps qui prenne part aux réactions est  $12=4$  équivalents de substitution non séparables. Ainsi s'explique le poids atomique 12, attribué au carbone et le chiffre IV dont on affecte son symbole ( $C^{IV}=12$ ).

Le carbone est donc quadrivalent ou tétratomique. Le silicium est dans le même cas; on pourrait le démontrer d'une façon analogue.

## XI

En résumé, on voit que nous venons d'établir les quatre types fondamentaux des atomistes : chlore *monoatomique* ou *univalent*; oxygène *diatomique* ou *divalent*; azote *triatomique* ou *trivalent*; carbone *tétratomique* ou *quadrivalent* (1).

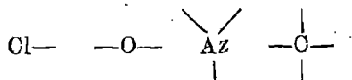


Les signes, qui affectent chacun de ces corps, expriment non seulement leur capacité de remplacement relativement à l'hydrogène, mais encore les rapports généraux des combinaisons que ces éléments peuvent contracter avec l'hydrogène ou avec tout autre élément monoatomique ou univalent, l'atomicité ou valence mesurant à la fois la capacité de substitution et celle de saturation.

Au lieu des signes précédents, on emploie souvent, dans les formules développées ou de *constitution*, des traits qui repré-

(1) Nous avons puisé le principe de ces démonstrations dans l'excellent ouvrage de M. Schützenberger.

sentent autant de branches, de liaisons, que le corps est susceptible de fixer d'atomes univalents. Telle est la signification des figures suivantes :



Nous reviendrons d'ailleurs sur cette question plus loin (v. chap. XII.)



## CHAPITRE IX

### ÉQUIVALENTS EN VOLUMES

#### I

Les lois de Gay-Lussac ont conduit à la notion des *équivalents en volumes*.

On désigne ainsi les volumes relatifs des corps gazeux qui peuvent se combiner ou se remplacer.

Dans la théorie des équivalents, on prend pour unité de volume l'espace qu'occupe 1 équivalent en poids d'oxygène, c'est-à-dire 8. Cet équivalent occupant 1 volume, l'équivalent en poids 1 de l'hydrogène occupera 2 volumes; car ce dernier gaz et l'oxygène se combinent dans le rapport de 2 à 1 en volumes pour former de l'eau.

Voici les équivalents en volumes de quelques métalloïdes :

	Equiv. en poids.	Equiv. en volumes.		Equiv. en poids.	Equiv. en volumes.
Oxygène.....	8	1	Hydrogène...	1	2
Soufre.....	16	1	Chlore.....	35,5	2
Phosphore...	31	1	Azote.....	14	2
Arsenic.....	75	1	Iode.....	127	2

Pour les gaz composés, les équivalents en volumes sont les volumes occupés par les équivalents en poids. Ainsi, par exemple, le protoxyde d'azote est formé de 1 équivalent d'azote=14 et de 1 équivalent d'oxygène=8. Or, 14 d'azote=2 volumes et 8 d'oxygène=1 volume, mais la combinaison des deux gaz s'effectuant avec condensation en 2 volumes, l'équivalent en volume du protoxyde d'azote est représenté par 2 volumes, son équivalent en poids étant égal à 14+8=22.

L'acide iodhydrique résulte de la combinaison de 1 équivalent

d'iode=127 représentant 2 volumes avec 1 équivalent d'hydrogène=1 représentant 2 volumes, et cette combinaison a lieu sans condensation. L'équivalent de l'acide iodhydrique (127+1=128) représente donc 4 volumes.

Le tableau ci-dessous donne les équivalents en volumes de quelques composés à l'état gazeux :

	Equiv. en poids.	Equiv. en vol.		Equiv. en poids.	Equiv. en vol.
Vapeur d'eau.....	9	2	Acide chlorhydrique...	36,5	4
Protoxyde d'azote.....	22	2	Acide iodhydrique.....	128	4
Acide sulfureux.....	32	2	Bioxyde d'azote.....	30	4
Acide sulhydrique.....	17	2	Ammoniaque ..	17	4
Acide carbonique.....	22	2	Hydrogène phosphoré..	34	4
Oxyde de carbone.....	14	2	Trichlorure de phosphore.	137,5	4

## II

Les données relatives aux équivalents en poids et en volumes, telles que celles qui sont contenues dans ce tableau et dans le précédent, permettent de calculer les densités gazeuses des corps simples et des corps composés.

Proposons-nous de trouver la densité du chlore : nous voyons qu'à volume égal ce gaz pèse 35,5 fois plus que l'hydrogène; sa densité est donc égale à  $35,5 \times 0,0693 = 2,46$ .

Nous en concluons que pour avoir la densité gazeuse d'un élément ayant un équivalent en volume=2, il suffit de multiplier l'équivalent en poids de ce corps par la densité de l'hydrogène. Mais si l'élément possède un équivalent en volume=1, c'est le double de son équivalent en poids qu'il faut multiplier par la densité de l'hydrogène pour obtenir le résultat cherché.

Considérons le soufre, qui est dans ce dernier cas : sa vapeur pèse 16 fois autant que l'hydrogène sous un volume moitié moins grand; sous le même volume, elle pèsera donc 32 fois plus. La densité gazeuse du soufre est par suite  $32 \times 0,0693 = 2,2$ . C'est, en effet, la densité gazeuse de ce corps à partir de 860°.

Des considérations analogues conduisent à la densité gazeuse des corps composés. Quelle est, par exemple, la densité de l'oxyde de carbone? — Les tableaux nous apprennent que ce

corps pesant, sous le même volume, 14 fois plus que l'hydrogène, a pour densité  $14 \times 0,0693 = 0,97$ .

Le gaz ammoniac, pesant, sous un volume double, 17 fois autant que l'hydrogène, ne pèsera que 8 fois et demie plus à volume égal. Sa densité sera donc  $8,5 \times 0,0693 = 0,589$ .

*Règle générale.* — 1° La densité gazeuse d'un corps simple s'obtiendra en multipliant par la densité de l'hydrogène l'équivalent en poids de ce corps ou le double de cet équivalent, suivant que son équivalent en volume sera 2 ou 1; 2° pour un corps composé, on aura sa densité gazeuse, en multipliant par la densité de l'hydrogène l'équivalent en poids de ce corps ou la moitié seulement de cet équivalent, selon que son équivalent en volume sera 2 ou 4.

### III

La densité gazeuse des corps composés peut servir à déterminer leur composition en volume quand on connaît leur composition en poids. Soit à trouver la composition en volume de l'hydrogène phosphoré.

La composition pondérale de ce corps est exprimée en centièmes par

Phosphore. . . . .	91,176
Hydrogène. . . . .	8,824
	100,000

La densité de l'hydrogène phosphoré est 1,184; celle de la vapeur de phosphore = 4,35 et celle de l'hydrogène = 0,0693.

Désignons par  $p$  le poids du litre d'air pour les mêmes conditions de température et de pression que celles où l'on puisse considérer le phosphore à l'état gazeux, et soit  $x$  le volume d'hydrogène (dans les mêmes circonstances de température et de pression) qui se combine à 1 litre de vapeur de phosphore pour former l'hydrogène phosphoré.

Le poids du phosphore est  $4,35 \times p$  et celui de l'hydrogène  $x \times 0,0693 \times p$ .

Or ces poids sont dans le même rapport que ceux fournis par la composition en centièmes; on peut donc poser l'équation suivante :

$$\frac{4,35 \times p}{x \times 0,0693 \times p} = \frac{91,176}{8,824}$$

d'où l'on tire, en supprimant le facteur commun  $p$ .

$$x = \frac{4,35 \times 8,824}{0,0693 \times 91,176} = \frac{38,384}{6,318} = 6.$$

L'hydrogène phosphoré est donc formé de 1 vol. de vapeur de phosphore et de 6 volumes d'hydrogène. Appelons  $y$  le volume occupé par cette combinaison, et posons l'équation suivante exprimant que le poids du composé est égal à la somme des poids des composants :

$$y \times 1,184 \times p = 4,35 \times p + 6 \times 0,0693 \times p$$

On en tire la valeur de  $y$  :

$$y = \frac{4,35 + 6 \times 0,0693}{1,184} = \frac{4,7658}{1,184} = 4.$$

1 volume de vapeur de phosphore en s'unissant à 6 volumes d'hydrogène donne donc 4 volumes d'hydrogène phosphoré, et la formule  $\text{PhH}^3$  correspond à 4 volumes.

On voit que les formules équivalentaires représentent tantôt 2 volumes de vapeur, tantôt 4. De là la nécessité, quand on veut être précis, d'indiquer dans cette notation le volume auquel correspond la formule employée (1).

#### IV

Il est d'observation déjà ancienne que les corps organiques volatils, pris sous les poids indiqués par leurs formules équivalentaires, lorsque celles-ci sont bien fixées, occupent tous le même volume (4 volumes), une fois réduits en vapeur. Ce volume est quadruple de celui qui est occupé par 1 équivalent d'oxygène = 8 en poids, et quand on dit que les formules des corps organiques représentent 4 volumes de vapeur, on sous-entend la relation que nous venons d'indiquer, le volume occupé par 1 équivalent d'oxygène étant pris pour unité.

On peut donc facilement fixer l'équivalent d'un corps organique volatil d'après sa densité gazeuse.

(1) Dans la notation atomique, toutes les formules correspondent à 2 volumes de vapeur.

Soit à déterminer l'équivalent de la *méthylamine*, la densité de ce gaz étant 1,08. Appelons E l'équivalent cherché; on a la relation :

$$\begin{array}{l} \text{Equiv}^e \text{ cherché rapporté à 4 vol. } E = \frac{1,08}{1,1056} \text{ Densité de la méthylamine.} \\ 4 \text{ équiv}^e \text{ d'oxygène} = 4 \text{ vol. } \dots 32 \quad \text{Densité de l'oxygène.} \end{array}$$

d'où 
$$E = \frac{32 \times 1,08}{1,1056} = 31.$$

Tel est, en effet, l'équivalent de la méthylamine, dont la formule est  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$ .

## CHAPITRE X

### NOTATION ATOMIQUE. — SA COMPARAISON AVEC LA NOTATION ÉQUIVALENTAIRE.

#### I

On a pu voir jusqu'ici que la notation atomique et la notation en équivalents font usage l'une et l'autre des mêmes symboles. Si le poids atomique d'un corps se confond avec son équivalent, il est clair que le symbole représentera la même valeur numérique dans les deux notations ; mais si le poids atomique est double de l'équivalent, il est non moins évident que le symbole représentera dans la notation atomique un poids double de l'équivalent. Les tableaux A et B, que nous donnons ci-dessous, établissent cette distinction ; ils nous seront, en outre, utiles pour la transformation des formules :

Tableau A.

Principaux corps simples dont les poids atomiques sont égaux aux équivalents.

Noms	Symboles	PA=E
Poids at. = eq. val.		
Antimoine.....	Sb	120
Argent.....	Ag	108
Arsenic.....	As	75
Azote.....	Az	14
Bismuth.....	Bi	210
Bore.....	Bo	11
Brome.....	Br	80
Chlore.....	Cl	35,5
Fluor.....	Fl	19,06

Tableau B.

Principaux corps simples dont les poids atomiques sont le double des équivalents.

Noms	Symboles	PA=2E		
		P. atom.		Eq. val.
Aluminium....	Al	27,5	13,75	
Baryum.....	Ba	137,2	68,6	
Cadmium.....	Cd	112	56	
Calcium.....	Ca	40	20	
Carbone.....	C	12	6	
Chrome.....	Cr	52,5	26,25	
Cobalt.....	Co	58,6	29,3	
Cuivre.....	Cu	63,5	31,75	
Etain.....	Sn	118	59	



Hydrogène.....	H	1	Fer.....	Fe	56	28
Iode.....	I	127	Gallium.....	Ga	69,87	34,94
Lithium.....	Li	7,02	Magnésium....	Mg	24	12
Phosphore.....	Ph	31	Manganèse....	Mn	55	27,5
Potassium.....	K	39,1	Mercurc.....	Hg	200	100
Sodium.....	Na	23	Nickel.....	Ni	58,6	29,3
			Or.....	Au	196,6	98,3
			Oxygène.....	O	16	8
			Platine.....	Pt	196,6	98,3
			Plomb.....	Pb	206,4	103,2
			Sélénium.....	Se	79	39,5
			Silicium.....	Si	28	14
			Soufre.....	S	32	16
			Strontium... .	St	87,5	43,75
			Zinc.....	Zn	65	32,5

On sait que le symbole de chaque élément est formé de la lettre initiale de son nom latin ou français ; mais, afin d'éviter toute confusion, on fait suivre souvent cette initiale de la seconde lettre ou d'une autre lettre saillante contenue dans le corps du mot. A ce sujet, nous ferons seulement la remarque suivante :

En notation atomique, on représente la plupart du temps le phosphore par la lettre P (1), au lieu de Ph, comme on le fait en équivalents. On pourrait tout aussi bien écrire l'azote A tout court et non Az, et pourtant on n'a point apporté cette modification : ce sont d'ailleurs choses de peu d'importance, et sous ce rapport, il vaut mieux s'en tenir aux symboles consacrés par un long usage. Nous conserverons donc le symbole du phosphore Ph, de même que l'on a conservé celui de l'azote Az.

Jusqu'à ces dernières années, on avait l'habitude de barrer les symboles des corps ayant un poids atomique double de l'équivalent, et l'on écrivait : l'oxygène, le soufre, le carbone, etc...,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{C}_2$ , etc., au lieu de O, S, C, etc. Mais aujourd'hui cette complication devient à peu près inutile, la notation en équivalents tendant à disparaître.

(1) C'est le symbole qu'a donné Berzélius. Quant à l'azote, il le désignait par la lettre N, du mot latin *nitrogenium*, nitrogène. Ce symbole a été adopté par les chimistes allemands.

II

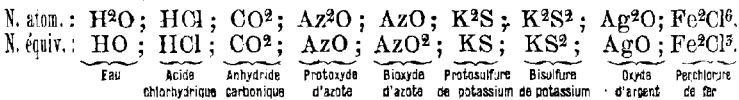
Les formules chimiques, que Berzélius a introduites dans la science en même temps que les symboles, n'indiquent pas seulement la nature des corps composés, mais encore les relations numériques des éléments constituants et même quelquefois le groupement supposé de ceux-ci. Ce n'est pas tout : la formule d'une combinaison doit aussi représenter le poids de sa molécule (son poids moléculaire) ou son équivalent, suivant que l'on emploie la notation atomique ou la notation équivalente.

Le poids moléculaire d'un corps composé est quelquefois le même que son équivalent ; ainsi l'acide azotique a pour poids moléculaire et en même temps pour équivalent le nombre 63. D'autres fois, le poids moléculaire est double de l'équivalent. Exemple : l'acide sulfurique, dont le poids moléculaire est 98 et l'équivalent 49. C'est là affaire de volumes, comme nous le verrons un peu plus loin ; disons cependant dès maintenant que si l'on ramenait tous les corps composés au même volume de vapeur (l'unité de volume étant la même), le poids de leur molécule se confondrait avec le poids de leur équivalent.

Occupons-nous de la notation des corps composés :

Pour représenter les composés binaires, on écrit l'un à côté de l'autre les symboles des éléments en commençant par le corps électro-positif. Dans les deux notations, on procède de la même manière. Si le composé renferme plusieurs atomes ou plusieurs équivalents de l'un des éléments, on écrit à droite et généralement en haut du symbole le chiffre qui exprime le nombre d'atomes ou d'équivalents.

Exemples :



Il est à remarquer que l'élément électro-positif, qui est placé au premier rang dans l'écriture chimique, n'occupe que le second rang dans le discours. On a voulu, dit-on, éviter ainsi de mettre des exposants entre deux symboles, pensant que les formules en équivalents telles que  $\text{AzO}^2$ ,  $\text{AzO}^3$ ,  $\text{AzO}^4$ ,  $\text{AzO}^5$ , etc., étaient plus

claires que  $O^2Az$ ,  $O^3Az$ ,  $O^4Az$ ,  $O^5Az$ , etc. Si telle est réellement la raison de cette interversion; il faut avouer qu'elle est bien spéciale. Dans tous les cas l'on n'est point parvenu de cette manière à éviter complètement l'inconvénient visé : la preuve en est dans les formules équivalentaires du sous-oxyde d'argent  $Ag^2O$ , du sous-oxyde de plomb  $Pb^2O$ , etc. On ne peut d'ailleurs se dispenser de mettre des exposants entre les symboles dans la notation de beaucoup de corps, par exemple, dans celle du perchlorure de fer  $Fe^3Cl^5$ , du sesquioxyde de fer  $Fe^2O^3$ , de l'oxyde salin de plomb (minium)  $Pb^5O^4$ , de l'acide permanganique  $Mn^2O^7$ , etc..., puis d'une foule de composés organiques qui sont dans le même cas.

Aujourd'hui, dans l'écriture, on commence indifféremment par l'élément électro-positif ou par l'élément électro-négatif pour certains corps; ainsi l'on écrit  $HCl$  ou  $ClH$ ,  $HBr$  ou  $BrH$ ,  $KI$  ou  $IK$ , etc.

Pour les corps composés de plus de deux éléments, on écrit les symboles de ceux-ci à côté les uns des autres, en les affectant d'exposants, s'il y a lieu.

Nous avons dit que les formules chimiques expriment les relations pondérales des éléments qui entrent dans les corps composés. Il est facile de voir qu'il en est ainsi indistinctement dans l'une ou l'autre des deux notations. On peut se rendre compte en même temps des raisons qui font que le poids moléculaire d'un composé est souvent double du poids de son équivalent. Examinons donc quelques cas :

Prenons les deux formules de l'eau : nous voyons, d'après la formule atomique  $H^2O$ , que ce corps renferme 2 p. d'hydrogène pour 16 p. d'oxygène, soit 1 pour 8. C'est aussi ce dernier rapport qu'exprime la formule en équivalents  $HO$ , qui indique, en effet, 1 p. d'hydrogène pour 8 p. d'oxygène. Toutefois le poids moléculaire de l'eau  $16+2=18$  est double de l'équivalent  $1+8=9$ .

La formule atomique de l'acide chlorhydrique  $HCl$  est la même que la formule équivalentaire, et le poids moléculaire de cet acide  $1+35,5=36,5$  est égal à son équivalent 36,5. L'acide carbonique (1) a aussi la même formule en atomes qu'en équiva-

(1) En théorie atomique, on dit *anhydride carbonique*,

lents,  $\text{CO}^2$  ; mais tandis que son poids moléculaire est  $12+32=44$ , son équivalent n'est que la moitié de ce nombre, c'est-à-dire  $6+16=22$ . On comprend que, pour l'acide chlorhydrique, le poids moléculaire et l'équivalent se confondent, puisque les poids atomiques du chlore et de l'hydrogène sont respectivement égaux aux équivalents de ces corps. La formule  $\text{HCl}$  représente donc le même volume de vapeur dans les deux notations, si toutefois on rapporte les volumes à la même unité de volume,  $\text{H}=1$ , par exemple, comme on le fait en théorie atomique.

Dans ce cas le volume occupé, soit par la molécule, soit par l'équivalent de l'acide chlorhydrique, est 2. Mais il ne faut pas perdre de vue qu'en équivalents on prend pour unité de volumes le volume occupé par l'équivalent d'oxygène ( $\text{O}=8$ ). Il en résulte que l'équivalent de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  correspond, dans cette dernière notation, à 4 volumes de vapeur.

L'acide carbonique, tout en ayant même formule dans les deux notations, possède comme nous l'avons déjà dit, un poids moléculaire double de l'équivalent ; car le poids atomique du carbone est 12, tandis que l'équivalent de ce corps est 6, et le poids atomique de l'oxygène est égal à 16, son équivalent étant 8. L'équivalent de l'acide carbonique occupe donc un volume qui est la moitié seulement du volume occupé par le poids moléculaire de ce corps et, par suite, la formule équivalentaire  $\text{CO}^2$  ne représente que 1 volume de vapeur ( $\text{H}=1$  étant pris pour unité de volume), ou 2 volumes de vapeur (si l'on prend l'équivalent d'oxygène  $\text{O}=8$  pour unité de volume, comme on le fait en équivalents).

Quant à la molécule ~~de~~ d'eau, elle a un poids et un volume double de l'équivalent, parce que d'une part, elle contient 2 atomes = 2 d'hydrogène au lieu de 1 équivalent = 1, et d'autre part, l'oxygène a un poids atomique double de l'équivalent. La formule équivalentaire  $\text{HO}$  ne correspond donc, de même que la formule équivalentaire  $\text{CO}^2$  de l'acide carbonique, qu'à un seul volume de vapeur ( $\text{H}=1$  étant l'unité de volume) ou à 2 volumes (l'unité de volume étant 8 d'oxygène).

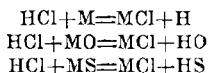
Il résulte de ce que nous venons de voir que les formules en équivalents de l'eau et de l'acide carbonique ne sont pas comparables à celle de l'acide chlorhydrique ; car cette dernière  $\text{HCl}$

représente 4 volumes (l'unité de volume correspondant à 8 d'oxygène) ou 2 volumes (H=1 étant pris pour unité de volume), tandis que la quantité de vapeur d'eau représentée par la formule HO ne correspond qu'à la moitié de ce volume, et il en est de même de la quantité d'acide carbonique représentée par la formule CO<sup>2</sup>. Il faut donc doubler ces formules de l'eau et de l'acide carbonique et écrire H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, pour rapporter les équivalents de ces corps au même volume que celui de l'acide chlorhydrique HCl (1).

Le doublement des formules en équivalents doit s'étendre à beaucoup d'autres composés afin de les amener à représenter le

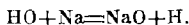
(1) Ce sont des considérations d'ordre physique qui nous conduisent à cette conclusion ; mais on arrive au même résultat en s'appuyant sur les faits chimiques.

Quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur un métal, sur un oxyde ou sur un sulfure, on obtient un chlorure résultant de la substitution du métal à tout l'hydrogène de l'acide :

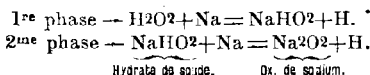


On voit, d'après ces équations, que la substitution du métal à l'hydrogène est complète du premier coup, et la formule HCl de l'acide chlorhydrique est parfaitement d'accord avec les faits chimiques.

Il n'en est pas de même pour l'eau : la substitution d'un métal à l'hydrogène de ce liquide s'effectue souvent en deux temps. Lorsque, par exemple, nous faisons agir le sodium sur l'eau, nous remplaçons d'abord la moitié seulement de l'hydrogène par une quantité équivalente de métal, et nous avons, non de l'oxyde de sodium NaO, mais bien de l'hydrate de soude NaHO<sup>2</sup> ; puis, en chauffant avec du sodium ce composé séparé de l'excès d'eau, nous obtenons l'oxyde de sodium. Ces phénomènes ne sauraient être représentés avec un seul équivalent d'eau (HO) ; car on n'a pas :

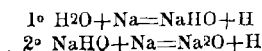


C'est H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> qu'il faut faire intervenir, et l'on a :

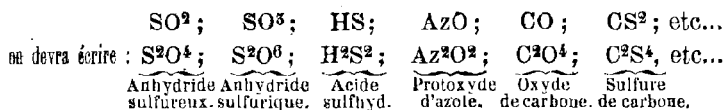


La formule HO ne met donc pas en évidence ce côté important de l'histoire chimique de l'eau. Sa véritable formule équivalentaire est H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> : c'est cette formule que l'on est toujours conduit à mettre en équation toutes les fois que l'eau à l'état libre prend part aux phénomènes de substitution ou de double décomposition.

Si nous représentons alors les 2 équivalents de substitution de l'oxygène inséparables par O'=16, nous passons à la formule atomique de l'eau H<sup>2</sup>O, et les réactions ci-dessus s'expriment par les équations suivantes :



même volume à l'état gazeux. C'est ainsi, à n'envisager que des composés binaires, qu'il faudra doubler les formules de l'anhydride sulfureux, de l'anhydride sulfurique, de l'hydrogène sulfuré, du protoxyde d'azote, de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone, etc, etc..., et au lieu de :



Plusieurs chimistes ont adopté ces dernières formules rapportées à 4 volumes (en équivalents); d'autres conservent encore les anciennes, ce qui entraîne un manque d'unité regrettable dans cette notation. Rappelons que dans la notation atomique, cet inconvénient n'existe pas, toutes les formules correspondant au même volume de vapeur (2 volumes).

Nous considérerons maintenant les acides, les hydrates métalliques et les sels.

### III

*Acides.* — En théorie atomique, on envisage les acides comme des composés renfermant de l'hydrogène uni à un radical électro-négatif simple (Cl, Br, I, S, etc.) ou composé ( $\text{AzO}^3$ ,  $\text{SO}^4$ ,  $\text{PhO}^4$ , etc...) et susceptibles d'échanger tout ou partie de leur hydrogène contre un métal, par substitution directe ou par double décomposition, à l'aide des oxydes ou des hydrates métalliques. L'hydrogène remplaçable s'appelle hydrogène *basique*.

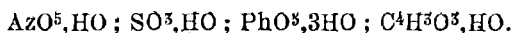
Cette définition, conforme aux vues de Davy et de Dulong, offre l'avantage de comprendre tous les acides (oxacides et hydracides). Ainsi les composés HCl (acide chlorhydrique), HBr (acide bromhydrique), HI (acide iodhydrique), etc., sont des acides au même titre que les acides azotique  $\text{AzO}^3\text{H}$ , sulfurique  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , phosphorique  $\text{PhO}^4\text{H}^3$ , etc.; seulement, dans les premiers, l'hydrogène est uni à un radical simple : chlore, brome, iode, etc..., tandis que dans les seconds, l'hydrogène est uni à un groupement d'atomes différents, appelé radical composé,  $\text{AzO}^3$ ,  $\text{SO}^4$ ,  $\text{PhO}^4$ , etc. (1). Tous ces radicaux sont d'ailleurs électro-négatifs.

(1) Nous expliquerons plus loin ce qu'on doit entendre par *radical*.

Les formules atomiques  $\underbrace{\text{AzO}^3\text{H}}_{\text{Ac. azotique.}}$ ,  $\underbrace{\text{SO}^4\text{H}^2}_{\text{Ac. sulfurique.}}$ ,  $\underbrace{\text{PhO}^4\text{H}^3}_{\text{Ac. phosphorique.}}$ ,  $\underbrace{\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2}_{\text{Ac. acétique.}}$ ,

etc... sont dites *unitaires*.

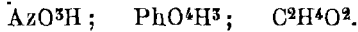
Plusieurs équivalentistes ont adopté l'idée unitaire, et ils écrivent les acides précédents :  $\text{AzO}^6\text{H}$ ,  $\text{SO}^4\text{H}$ ,  $\text{PhO}^8\text{H}^3$ ,  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ . Mais la plupart des chimistes, qui notent en équivalents, admettent encore la théorie du *dualisme*, c'est-à-dire qu'ils considèrent les acides oxygénés comme renfermant de l'eau toute formée et de l'acide anhydre ; quant aux acides non oxygénés, ils en font une classe à part sous le nom d'*hydracides*. Les acides azotique, sulfurique, phosphorique, acétique, se formulent alors comme suit :



Les atomistes de nos jours ne partagent point l'idée dualistique ; ils ne pourraient le faire d'ailleurs pour tous les acides. En effet, si dans l'acide sulfurique  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on peut voir les éléments de l'eau et écrire cet acide  $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}$ , il n'en est pas de même pour les acides azotique  $\text{AzO}^3\text{H}$ , phosphorique  $\text{PhO}^4\text{H}^3$ , acétique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ , etc... Il n'est pas possible de dédoubler ces formules de manière à représenter de l'acide anhydre d'une part, et de l'eau d'autre part. Pour se conformer à cette manière de voir, il faudrait doubler les formules des acides dont il s'agit et écrire l'acide azotique  $\text{Az}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ , l'acide phosphorique  $\text{Ph}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ , l'acide acétique  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ .

Mais ces formules ne représentent pas les vraies grandeurs moléculaires : elles correspondent à un poids et à un volume double du poids et du volume que possèdent réellement les molécules de ces corps, comme le prouvent les déductions purement chimiques et celles qui sont tirées des densités de vapeur. Ainsi, par exemple, la densité gazeuse de l'azotate d'éthyle (éther azotique)  $\text{AzO}^3\text{C}^2\text{H}^5$  conduit, pour l'acide azotique, au poids moléculaire 63, représenté par la formule  $\text{AzO}^3\text{H}=2$  volumes de vapeur. D'un autre côté, la formule  $\text{Az}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$  ou  $\text{Az}^2\text{O}^6\text{H}^2$  semblerait indiquer que l'acide azotique est bibasique ; or, tous les chimistes savent qu'il est monobasique.

Les véritables formules des acides en question sont donc, en théorie atomique :



Et l'on ne saurait appliquer à ces composés la notation dualistique.

Reprenons la formule équivalente de l'acide sulfurique  $\text{SO}^3, \text{HO}$ . On sait que cet acide forme deux sortes de sels avec la potasse, par exemple : un sulfate neutre  $\text{SO}^3, \text{KO}$  et un sulfate acide  $\text{SO}^3, \text{KO}, \text{SO}^3, \text{HO} = \text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3$ . La formule  $\text{SO}^3, \text{HO}$  ne rend nullement compte de cette bibasicité. Si on la double et que l'on écrive  $\text{S}^2\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}^2$ , on s'explique aisément, au contraire, qu'un seul équivalent d'eau étant remplacé par la potasse  $\text{KO}$ , l'on obtienne le sulfate acide de cette base, et que les deux équivalents d'eau étant remplacés par deux équivalents de potasse  $2\text{KO}$ , l'on ait le sulfate neutre. M. Berthelot représente ainsi l'acide sulfurique par la formule équivalente doublée, qu'il écrit en notation unitaire  $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$ .

[Quand il sera question de la constitution des corps composés, nous verrons qu'au lieu d'employer les formules atomiques brutes, telles que nous les avons données jusqu'ici, l'on fait souvent usage de formules dites *de constitution* où l'on remarquera certains groupements d'éléments (radicaux) séparés des autres éléments composants. Mais, comme l'hypothèse entre pour une part dans ces formules développées, nous n'en ferons l'étude que plus loin, pour bien montrer que le système atomique basé uniquement sur des faits d'expérience est indépendant de ces conceptions, qui se rattachent à la doctrine de la valence ou atomicité des atomes.]

#### IV

*Bases.* — On a donné ce nom aux oxydes métalliques ou de radicaux composés et aux hydrates métalliques ou oxydes hydratés, capables de faire la double décomposition avec les acides, en échangeant leur métal ou leur radical composé contre l'hydrogène basique de ces acides.

De même que pour les acides, les atomistes ne peuvent admet



tre le dualisme dans la composition de tous les hydrates métalliques.

La soude NaOH, la potasse KOH, par exemple, ne se prêtent point à l'application de cette théorie. Ce ne serait qu'en doublant les formules de ces composés que l'on pourrait y constituer les éléments de l'eau et de la base anhydre : on aurait alors  $\text{Na}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{K}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$ . On ne peut songer toutefois à adopter de pareilles formules; car elles représentent le double des vrais poids moléculaires de la soude et de la potasse hydratées. Mais, à côté de ces cas irréductibles, il en est beaucoup d'autres où la constitution des hydrates métalliques peut recevoir une interprétation dualistique : l'hydrate de calcium, l'hydrate de baryum, l'hydrate de cuivre, etc., peuvent être formulés indistinctement  $\text{CaO}^2\text{H}^2$ ;  $\text{BaO}^2\text{H}^2$ ;  $\text{CuO}^2\text{H}^2$ ; ou bien  $\text{CaO}, \text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{BaO}, \text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$ , c'est-à-dire que l'on peut y voir ou non une molécule d'oxyde anhydre, plus une molécule d'eau.

En équivalents, c'est le plus souvent aux formules dualistiques que l'on a recours. Ainsi l'on formule la potasse, la soude, la chaux, la baryte hydratée, etc...  $\text{KO}, \text{HO}$ ;  $\text{NaO}, \text{HO}$ ;  $\text{CaO}, \text{HO}$ ;  $\text{BaO}, \text{HO}$ ; etc.

Pendant certains équivalentistes, partisans des formules unitaires, écrivent ces hydrates :  $\text{KO}^2\text{H}$ ;  $\text{NaO}^2\text{H}$ ;  $\text{CaO}^2\text{H}$ ;  $\text{BaO}^2\text{H}$ ; etc...

[Nous ferons remarquer que, dans la nomenclature atomique, la dénomination d'*hydrate*, appliquée à certains des composés précédents, ne paraît guère logique, puisqu'ils ne renferment pas les éléments de l'eau. Il en est ainsi, comme nous l'avons déjà dit, pour la potasse, pour la soude et, en général, pour les oxydes hydratés des métaux monoatomiques ou univalents. Pourquoi donc leur donne-t-on le nom d'hydrates? — C'est qu'on les considère comme dérivant d'une molécule d'eau  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ , dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome de potassium, de sodium, ou d'un autre métal univalent; de telle sorte que l'on a  $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ ;  $\left. \begin{matrix} \text{Na} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ ; etc. (Voir p. 63, type eau.)

La même observation peut être faite pour les alcools et pour les acides organiques, que l'on appelle, les premiers : *hydrates*

*de radicaux alcooliques*, et les seconds : *hydrates de radicaux d'acides*. Tels sont l'alcool éthylique ou hydrate d'éthyle  $C^2H^6O$  ou  $C^2H^5.OH$ ; l'alcool méthylique ou hydrate de méthyle  $CH^4O$  ou  $CH^3.OH$ , etc... l'acide acétique ou hydrate d'acétyle  $C^2H^4O^2$  ou  $C^2H^3O.OH$ ; l'acide benzoïque ou hydrate de benzoyle  $C^7H^6O^2$  ou  $C^7H^5O.OH$ ; etc... (1).

Ce mot d'hydrate, appliqué à des corps qui ne contiennent pas d'eau, a quelque chose de choquant pour l'esprit, et les personnes qui, avec la notion des équivalents, abordent l'étude de la théorie atomique et de la notation qui en découle, sont tentées de voir dans  $NaOH$ ,  $C^2H^5.OH$ , etc... de véritables formules hybrides, le radical oxhydrile  $OH$  se représentant comme l'eau  $HO$  en équivalents.

Pour faire cesser toute équivoque et ne point entretenir l'idée fausse de l'existence de l'eau dans les composés de cet ordre, nous hasarderons l'expression de *oxhydrilate* ou *hydroxylate*, au lieu de *hydrate*.

Ainsi l'hydrate de sodium  $NaOH$  serait de l'oxhydrilate de sodium.

La baryte hydratée  $Ba(OH)^2$ , la chaux hydratée  $Ca(OH)^2$  seraient des dioxhydrilates de baryum et de calcium, etc.

L'alcool éthylique  $C^2H^5.OH$  s'appellerait oxhydrilate d'éthyle;

Le glycol  $C^2H^4(OH)^2$  serait du dioxhydrilate d'éthylène;

La glycérine  $C^3H^5(OH)^3$  serait le trioxhydrilate de glycérile; etc.]

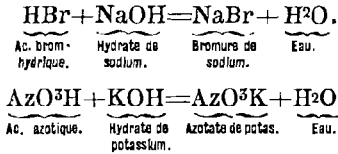
## V

**Sels.** — Les sels résultent de la double décomposition qui s'exerce entre les acides et les oxydes ou les hydrates métalliques. En théorie atomique, on les envisage comme les produits de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique des acides.

Sous cette définition se rangent à la fois les sels à hydracides et les sels à oxacides.

(1) On peut étendre la même critique aux acides minéraux oxygénés, tels que l'acide azotique ou hydrate d'azotyle  $AzO^2.OH$ , l'acide sulfurique ou hydrate de sulfuryle  $SO^2(OH)^2$ , l'acide phosphorique ou hydrate de phosphoryle  $PhO(OH)^3$ , etc.

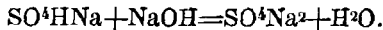
Les équations suivantes montrent la formation de ces composés :



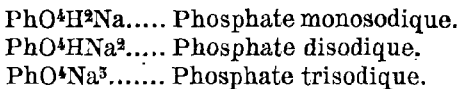
On voit que les acides ne sont autre chose que des sels qui renferment de l'hydrogène à la place d'un métal comme élément electro-positif.

Il existe des acides qui possèdent deux ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par un métal en quantité équivalente. Lorsque la substitution porte sur la totalité des atomes d'hydrogène basique de ces acides, on a un *sel neutre*, au point de vue chimique ; nous disons *au point de vue chimique*, car il en est souvent autrement si l'on considère l'action sur les réactifs végétaux colorés. Dans le cas qui nous occupe, la saturation de l'acide est complète, on a donc un sel *saturé* ou *complet*.

Ainsi l'acide sulfurique  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , qui est bibasique, donne le sel neutre ou complet  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , quand la substitution du sodium à l'hydrogène basique est totale ; mais si le remplacement par le métal ne porte que sur 1 atome d'hydrogène, on a le composé  $\text{SO}^4\text{HNa}$ , qui est en quelque sorte incomplet : c'est un sel acide ; il fonctionne encore, en effet, comme un acide monobasique (fonction mixte) :



L'acide phosphorique  $\text{PhO}^4\text{H}^3$  est tribasique ; il donne successivement avec la soude :



Le premier composé est un sel qui remplit encore la fonction d'acide bibasique, le second celle d'acide monobasique, et enfin le dernier est un sel neutre ou saturé. Cependant on désigne habituellement sous le nom de *phosphate neutre* le phosphate à deux atomes de sodium, qui d'ailleurs n'est pas plus neutre aux réactifs colorés (il a une réaction alcaline), qu'au point de

vue chimique. Pour éviter toute confusion dans la nomenclature de ces sels, il est préférable de faire précéder le nom du métal des préfixes, *mono*, *di*, *tri*, et de dire : *phosphate monosodique*, *disodique*, *trisodique*.

Il y a certains sels neutres qui ont la propriété de se combiner avec des oxydes ou des hydrates métalliques. Les composés qui résultent de cette union contiennent alors les éléments du sel neutre, plus ceux de l'oxyde ou de l'hydrate : on les nomme *sels basiques*. Les oxydes de plomb, de cuivre, de mercure, etc. ont une tendance marquée à fournir de pareils sels: Ainsi l'on connaît des carbonates basiques, tels que :

$\text{CO}^3\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$  carbonate basique de cuivre (malachite),

$(\text{CO}^3\text{Pb})^2, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$  carbonate basique de plomb (céruse),

des azotates basiques tels que :

$(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$  azotate basique de plomb,

$(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}, 2\text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$  azotate basique de cuivre,

des sulfates basiques tels que :

$\text{SO}^4\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}^2\text{O}$  sulfate basique de cuivre,

$\text{SO}^4\text{Hg}, 2\text{HgO}$  sulfate basique de mercure (turbith minéral).

Dans ces formules, c'est à dessein que nous avons séparé l'hydrate ou l'oxyde métallique qui sont en plus du sel neutre, afin de montrer comment se forment les sels basiques. Mais nous indiquerons plus tard comment on peut interpréter leur constitution.

Nous aurons soin également de faire voir comment les formules développées (formules dites de constitution) permettent de se rendre compte de la basicité plus ou moins grande des acides. Disons seulement que cette basicité n'est pas forcément et nécessairement exprimée par le nombre des atomes d'hydrogène que contient la molécule d'un acide. Ainsi les acides *hypophosphoreux*  $\text{PhO}^3\text{H}^3$ , *phosphoreux*  $\text{PhO}^3\text{H}^5$  et *phosphorique*  $\text{PhO}^4\text{H}^5$  renferment chacun 3 atomes d'hydrogène; cependant le dernier de ces acides seul est *tribasique*: quant à l'acide hypophosphoreux il est seulement *monobasique*, et l'acide phosphoreux n'est que *bibasique*.

Comme on ne suppose plus dans les sels la préexistence des oxydes métalliques, on ne les désigne plus exactement de la même manière qu'autrefois. On ne dit plus, par exemple, *azotate*

de soude, sulfate de chaux, carbonate de magnésie, phosphate de potasse, etc.; mais bien azotate de sodium, sulfate de calcium, carbonate de magnésium, phosphate de potassium, etc., de même que l'on dit d'ailleurs chlorure de calcium, iodure de potassium, etc. Cette légère modification dans la nomenclature devrait être logiquement adoptée par les équivalentistes qui ont rejeté le dualisme.

Pour ceux qui n'ont point abandonné cette idée théorique, ils devraient conformer leur langage à leur écriture et ne jamais dire : sulfate de fer, sulfate de manganèse, sulfate de plomb, etc., puisqu'ils notent ces sels  $\text{FeO}, \text{SO}^5$ ;  $\text{MnO}, \text{SO}^5$ ;  $\text{PbO}, \text{SO}^5$ , ce qui se traduit plus correctement par les expressions : sulfate de protoxyde de fer, sulfate de protoxyde de manganèse, sulfate de protoxyde de plomb.

On comprend que certains sels, tels que les sulfates, les carbonates, les chromates, etc., puissent être formulés atomiquement dans la notation dualistique. Le sulfate de potassium, par exemple,  $\text{SO}^4\text{K}^2$  pourra s'écrire  $\text{SO}^5, \text{K}^2\text{O}$ ; le chromate de plomb  $\text{CrO}^4\text{Pb}$  pourra s'écrire  $\text{CrO}^3, \text{PbO}$ ; le bichromate de potassium pourra se formuler  $(\text{CrO}^3)^2\text{K}^2\text{O}$ ; etc. Toutefois cette manière de formuler ne nous paraît pas heureuse; les minces avantages qu'elle présente au point de vue de l'enseignement ne compensent pas, quoiqu'on en dise, les inconvénients qu'elle peut entraîner. Elle est d'ailleurs en contradiction avec les idées modernes sur le groupement des atomes dans les combinaisons, et cela suffit pour qu'il n'y ait pas lieu de s'y attacher.

En équivalents, il en est des sels comme des acides, plusieurs chimistes ont conservé l'idée dualistique; d'autres se sont ralliés à l'opinion de Davy et de Dulong.

De là les formules suivantes :

	Théorie de Berzélius (notation dualistique).	Théorie de Davy (notation unitaire).
Azotate de potasse.....	$\text{KO}, \text{AzO}^5$	$\text{AzKO}^6$
Chlorate de potasse.....	$\text{KO}, \text{ClO}^5$	$\text{ClKO}^6$
Carbonate de soude.....	$\text{NaO}, \text{CO}^2$	$\text{CO}^3\text{Na}$
Sulfate de magnésie.....	$\text{MgO}, \text{SO}^3$	$\text{SO}^4\text{Mg}$
Phosphate tribasique d'argent	$3\text{AgO}, \text{PhO}^5$	$\text{PhO}^8\text{Ag}^3$
Acétate de soude .....	$\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$	$\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4$ .

Ajoutons que si l'on voulait rapporter les équivalents de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique à 4 volumes de vapeur, les formules du carbonate de soude et du sulfate de magnésie deviendraient  $C^2O^6Na^2$  et  $S^2O^8Mg^2$  (notation unitaire) ou  $Na^2O^2$ ,  $C^2O^4$  et  $Mg^2O^2, S^2O^6$  (notation dualistique).

## CHAPITRE XI

### TRANSFORMATION DES FORMULES

---

#### I

D'après ce qui vient d'être exposé, on conçoit que, lorsqu'il s'agit de passer de la notation équivalentaire à la notation atomique, plusieurs cas peuvent se présenter pour les formules des corps composés et les équations qui expriment leurs réactions.

1<sup>o</sup> Les corps composés peuvent être formés uniquement de corps simples dont les équivalents se confondent avec les poids atomiques ;

2<sup>o</sup> Ils ne contiennent que des éléments qui ont des équivalents de moitié moins forts que les poids atomiques ;

3<sup>o</sup> Enfin, ils renferment à la fois des éléments dont les équivalents sont égaux aux poids atomiques et d'autres éléments ayant des équivalents qui sont la moitié des poids atomiques.

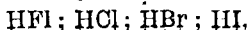
Pour la transformation des formules, il faudra donc avoir sous les yeux les tableaux A et B de la page 168, puis on suivra les règles que nous allons donner :

#### II

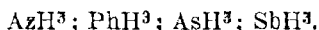
PREMIER CAS. — *Les équivalents et les poids atomiques des éléments constituants sont égaux.*

Il est évident que, dans ce cas, les formules sont identiques dans les deux notations.

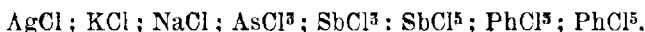
Ainsi les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique seront toujours :



Les formules de l'ammoniaque, de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène antimonié sont également les mêmes :



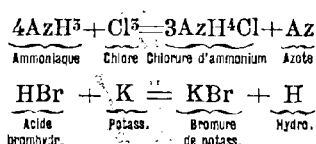
Les chlorures d'argent, de potassium, de sodium, d'arsenic, d'antimoine, de phosphore, sont indistinctement dans les deux notations :



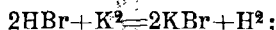
En un mot, toutes les combinaisons, que forment entre eux les corps simples portés au tableau A, ont des formules identiques en équivalents et en atomes.

Toutes ces formules correspondent en équivalents à 4 volumes, et en atomes à 2 volumes de vapeur (1). Dans les deux notations, elles correspondent au même volume si on les rapporte à la même unité de volume : 2 vol. quand on prend  $\text{H} = 1 = 1 \text{ vol.}$ ; 4 vol. quand on choisit  $\text{O} = 8 = 1 \text{ vol.}$

Les équations, qui représentent les réactions des composés formés par l'union des corps simples du tableau A, sont aussi nécessairement les mêmes. Exemples :



Cependant nous ferons remarquer, qu'en notation atomique, il est plus correct de doubler ces équations. Pour ne prendre que la dernière, par exemple, il vaudra mieux écrire :



parce que la plus petite quantité d'hydrogène, qui puisse prendre naissance dans une réaction et exister à l'état libre, est une *molécule*  $\text{H}^2$  et non un atome H.

(1) Il ne faut pas oublier que l'unité de volume est différente dans les deux notations.

En équivalents, l'unité choisie est le volume occupé par 1 équivalent = 8 d'oxygène, lequel occupe un volume moitié moindre que le volume occupé par 1 équivalent d'hydrogène = 1 (= 2 vol.).

En atomes, on prend pour unité le volume qu'occupe 1 atome d'hydrogène = 1.



La réflexion que nous venons de faire s'applique aux autres cas : les équations doivent être écrites de manière à représenter les éléments libres par des molécules et non par des atomes isolés, excepté pour le mercure, le cadmium, le zinc, dont la molécule se confond avec l'atome; on pourra donc introduire séparément Hg, Cd, Zn, dans les équations. Le plus souvent, l'élément à l'état de liberté devra être représenté par 2 atomes (H<sup>2</sup>; Cl<sup>2</sup>; Az<sup>2</sup>; I<sup>2</sup>; O<sup>2</sup>; etc.). Pour l'arsenic et le phosphore, il faudra As<sup>4</sup>; Ph<sup>4</sup>; la molécule de ces corps étant formée de 4 atomes,

### III

DEUXIÈME CAS. — *Les éléments constituants des composés ont tous un équivalent qui est la moitié du poids atomique.*

Les formules restent encore les mêmes dans les deux notations; mais les poids que représentent les formules atomiques sont doubles des poids équivalentaires: il en est de même d'ailleurs des volumes, si on les rapporte à la même unité. Voici quelques exemples :

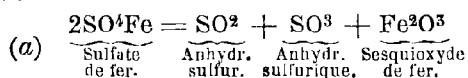
Formules	EN ÉQUIVALENTS			EN ATOMES		
	Équival. en poids	Équival. en vol. rapp. à H=1=1 v.	Équival. en vol. rapp. à O=8=1 v.	Poids moléc.	Volumes rapp. à H=1=1 v.	Volumes rapp. à O=8=1 v.
SO <sup>2</sup>	32	1	2	64	2	4
SeO <sup>2</sup>	55,5	1	2	111	2	4
TeO <sup>2</sup>	80,5	1	2	161	2	4
CO	14	1	2	28	2	4
CO <sup>2</sup>	22	1	2	44	2	4
CS <sup>2</sup>	38	1	2	76	2	4
SO <sup>3</sup>	40	1	2	80	2	

On voit que, quelle que soit l'unité de volume adoptée, le volume occupé par la molécule de chacun de ces corps est toujours double du volume occupé par l'équivalent, ce qui est la conséquence de ce fait que les poids moléculaires sont doubles des équivalents en poids. Au risque de nous répéter, disons encore qu'en théorie atomique, c'est le volume occupé par l'atome d'hydrogène

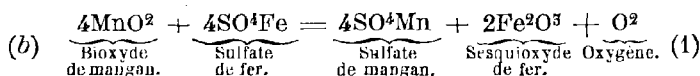
$H=1$ , qui est pris pour unité de volume : 8 d'oxygène (1 équivalent) occupent alors la moitié seulement du volume d'hydrogène, c'est-à-dire un demi-volume. En équivalents, l'unité de volume qui a été choisie est le volume occupé par l'équivalent d'oxygène  $O=8$ , 1 en poids d'hydrogène occupe dans ce cas un volume double, soit 2 volumes. [Si nous insistons tant sur ces notions, c'est que nous savons par expérience que la considération des volumes est l'un des points qui embarrassent le plus les commençants. Du reste, il sera facile aux initiés de mettre de côté tout ce qui, dans notre discours, leur paraîtra constituer des redites.]

Pour le cas qui nous occupe, les formules brutes étant exactement les mêmes dans les deux notations, les équations seront également identiques.

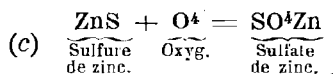
Ainsi la décomposition du sulfate de fer par l'action de la chaleur s'écrira :



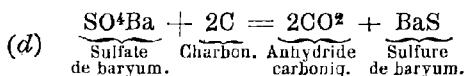
La réaction, qui a lieu entre le bioxyde de manganèse et le sulfate de fer, s'exprimera par :



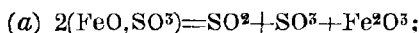
L'oxydation du sulfure de zinc sera représentée comme suit :



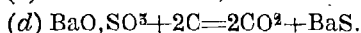
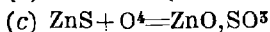
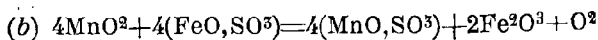
La réduction du sulfate de baryum par le charbon sera aussi exprimée par la même équation dans les deux notations :



Ajoutons que, si l'on veut appliquer l'idée dualistique, les formules ci-dessus deviennent :



(1) En équivalents, on pourrait dédoubler tous les termes de cette équation ; mais en atomes il est préférable de formuler comme nous l'avons fait, de manière à avoir  $O^2$  et non  $O$  dans le second membre,



En somme, jusqu'ici, il n'y a aucune modification à apporter aux formules unitaires, qui sont absolument semblables en équivalents et en atomes ; il faut seulement se rappeler que, pour le cas que nous venons d'examiner, les poids représentés par les formules atomiques sont doubles de ceux qu'expriment les mêmes formules en équivalents.

#### IV

TROISIÈME CAS. — *Des éléments qui constituent les corps composés, les uns possèdent un équivalent égal au poids atomique (tableau A) ; les autres ont un équivalent qui est la moitié du poids atomique (tableau B).*

Nous avons vu que les formules en équivalents représentent tantôt 1 volume de vapeur ( $\text{H}=1=1$  vol.) ou 2 volumes de vapeur ( $\text{O}=8=1$  vol.), tantôt 2 volumes de vapeur ( $\text{H}=1=1$  vol.) ou 4 vol. de vapeur ( $\text{O}=8=1$  vol.). On sait, en outre, que toutes les formules atomiques correspondent à 2 volumes de vapeur (si  $\text{H}=1=1$  vol.). Il y a donc deux circonstances à examiner : ou bien l'équivalent du composé ne représente qu'un seul volume de vapeur ( $\text{H}=1$  étant pris pour unité de volume), ou bien il en représente deux (l'unité de volume étant la même) (1).

(1) Lorsque le composé n'est pas volatil, son équivalent en volume ne peut être déterminé directement ; mais son équivalent en poids permet jusqu'à un certain point de résoudre la question. En effet, comme nous l'avons dit, l'on admet, en théorie atomique, que toutes les molécules correspondent à 2 volumes de vapeur ( $\text{H}=1=1$  vol. étant pris pour unité). Si donc l'équivalent du composé est égal à son poids moléculaire, cet équivalent représente 2 volumes ( $\text{H}=1=1$  vol.) ou 4 volumes ( $\text{O}=8=1$  vol.) ; et si l'équivalent du composé est la moitié seulement du poids moléculaire, il correspond à 1 volume ( $\text{H}=1=1$  vol.) ou à 2 volumes ( $\text{O}=8=1$  vol.). On connaît d'ailleurs les méthodes, à l'aide desquelles on peut fixer les poids moléculaires des composés non volatils (v. chap. III, page 81). Il est évident que les preuves directes du volume occupé par de telles molécules font défaut ; on a cependant d'excellentes raisons de croire qu'elles correspondent bien au volume indiqué (2 vol.). Ainsi, par exemple, la formule moléculaire du chlorure de plomb avait été déterminée par des considérations purement chimiques avant qu'on eût pris sa densité de vapeur. Or, cette densité, ayant été observée, en 1878, par M. Roscoe, a été trouvée égale à 138,6 (rapportée à l'hydrogène) ; ce qui donne pour le poids moléculaire du chlorure de plomb 277,2, nombre qui répond bien à la molécule déjà admise  $\text{PbCl}_2$ .

1° L'équivalent du composé ne représente qu'un seul volume de vapeur ( $H=1=1$  vol.). Pour opérer la transformation de la formule équivalentaire en formule atomique et, par suite, du poids équivalent en poids moléculaire, il faut doubler les exposants des corps simples dont les équivalents sont égaux aux poids atomiques (tableau A).

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de transformer les formules équivalentaires suivantes :

	Formules équivalentaires	Équivalents en poids	Équivalents en vol. ( $H=1=1$ vol.)
Eau,.....	HO	9	1
Acide sulfhydrique.....	HS	17	1
Protoxyde d'azote.....	AzO	22	1
Carbonate de sodium.....	$CO^3Na=NaO,CO^3$	53	1
Acide sulfurique.....	$SO^4H=SO^3,HO$	49	1
Sulfate d'argent.....	$SO^4Ag=AgO,SO^3$	156	1
Oxyde d'antimoine.....	$SbO^3$	144	1
Chlorure de plomb.....	PbCl	138,7	1
Protoiodure de mercure...	$Hg^2I$	327	1
Biiodure de mercure.....	HgI	227	1
Protochlorure de fer.....	FeCl	63,5	1
Perchlorure de fer.....	$Fe^2Cl^3$	162,5	1
Chlorure de zinc.....	ZnCl	68	1
Bichlorure d'étain.....	$SnCl^3$	130	1
Azotate de cuivre.....	$AzO^3Cu=CuO,AzO^3$	93,75	1
Acétate de plomb.....	$C^4H^3PbO^4=PbO,C^4H^3O^3$	162,2	1

L'hydrogène, l'azote, le sodium, l'argent, l'antimoine, l'iode, le chlore appartenant au tableau A, il faut doubler leurs exposants et l'on a alors :

	Formules atomiques	Poids molécul.	Volumes ( $H=1=1$ vol.)
Eau.....	$H^2O$	18	2
Acide sulfhydrique...	$H^2S$	34	2
Protoxyde d'azote....	$Az^2O$	44	2
Carbonate de sodium..	$CO^3Na^2$	106	2
Acide sulfurique.....	$SO^4H^2$	98	2
Sulfate d'argent. ....	$SO^4Ag^2$	312	2
Oxyde antimonieux...	$Sb^2O^3$	288	2
Chlorure de plomb...	$PbCl^2$	277,4	2

Iodure mercurieux... .	$Hg^2I^2$	654	2
Iodure mercurique....	$HgI^2$	454	2
Chlorure ferreux.....	$FeCl^2$	127	2
Chlorure ferrique.....	$Fe^3Cl^6$	325	2
Chlorure de zinc.....	$ZnCl^2$	136	2
Chlorure stannique...	$SnCl^4$	260	2
Azotate de cuivre.....	$Az^2O^6Cu=(AzO^3)^2Cu$	187,5	2
Acétate de plomb.....	$C^4H^6PbO^4=(C^2H^3O^2)^2Pb$	324,4	2

La transformation des formules équivalentaires en formules atomiques pourrait encore s'effectuer en amenant les équivalents à représenter deux volumes de vapeur ( $H=1=1$  vol.), ce qui s'obtiendrait en doublant les exposants de tous les symboles ; puis on ferait subir aux formules ainsi obtenues les modifications que nous allons indiquer pour la circonstance suivante, à laquelle on serait alors conduit :

2° L'équivalent du composé représente 2 volumes de vapeur ( $H=1=1$  vol.)

La transformation de la formule se fait alors en dédoublant l'exposant des éléments dont l'équivalent est la moitié du poids atomique.

Soit à transformer les formules équivalentaires suivantes :

	Formules équiv.	Equiv. en poids	Equiv. en vol. ( $H=1=1$ vol.)
Acide azotique.....	$AzO^6H=AzO^5,HO$	63	2
Acide phosphoreux....	$PhO^6H^3=PhO^3,3HO$	82	2
Acide phosphorique...	$PhO^8H^3=PhO^5,3HO$	98	2
Acide borique.....	$BoO^6H^3=BoO^3,3HO$	62	2
Azotate d'argent.....	$AzO^6Ag=AgO,AzO^5$	170	2
Azotate de potasse....	$AzO^6K=KO,AzO^5$	101,1	2
Azotate de soude.....	$AzO^6Na=NaO,AzO^5$	85	2
Gaz des marais.....	$C^2H^4$	16	2
Alcool ordinaire.....	$C^4H^6O^2$	46	2
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4=C^4H^3O^3,HO$	60	2
Ether ordinaire.....	$C^8H^{10}O^2$	74	2
Chloroforme.....	$C^2HCl^3$	119,5	2
Glycérine.....	$C^6H^8O^6$	92	2
Acide benzoïque.....	$C^{14}H^6O^4$	122	2
Nitrobenzine.....	$C^{12}H^5AzO^4$	123	2

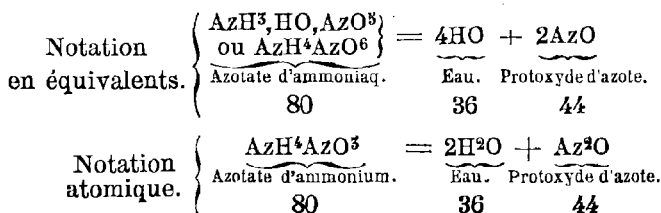
Aniline.....	$C^{12}H^7Az$	93	2
Pyrogallol.....	$C^{12}H^6O^6$	126	2
Formiate de potasse...	$C^2HKO^4=KO, C^2HO^5$	84,1	2

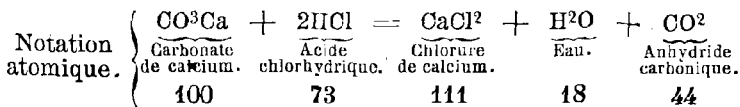
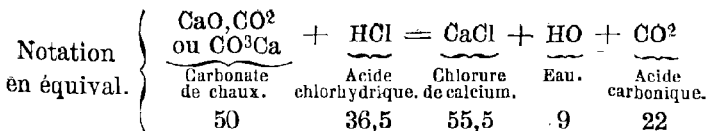
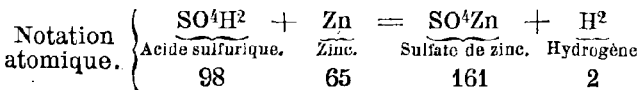
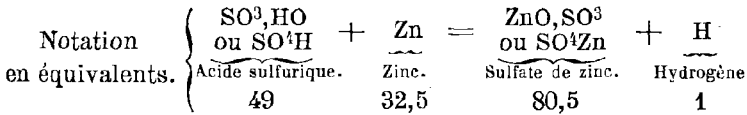
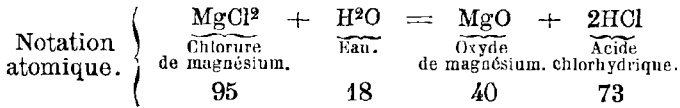
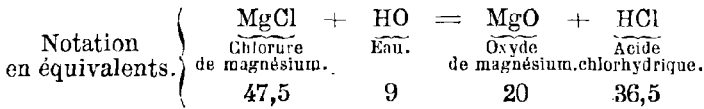
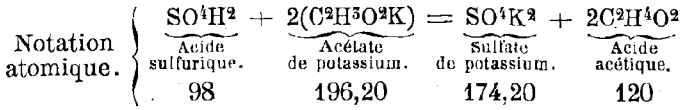
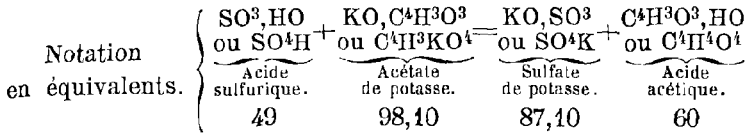
L'oxygène et le carbone ayant des équivalents qui sont la moitié des poids atomiques (tableau B), on doit dédoubler leurs exposants et les formules précédentes deviennent :

	Formules atomiques	Poids moléculaires	Volumes ( $H=1=1$ vol.)
Acide azotique.....	$AzO^3H$	63	2
Acide phosphoreux.....	$PhO^3H^5$	82	2
Acide phosphorique.....	$PhO^4H^5$	98	2
Acide borique . . . . .	$BoO^3H^5$	62	2
Azotate d'argent.....	$AzO^3Ag$	170	2
Azotate de potassium.....	$AzO^3K$	101,1	2
Azotate de sodium.....	$AzO^3Na$	85	2
Gaz des marais.....	$CH^4$	16	2
Alcool ordinaire.....	$C^2H^6O$	46	2
Acide acétique.....	$C^2H^4O^2$	60	2
Ether ordinaire.....	$C^4H^{10}O$	74	2
Chloroforme.....	$CHCl^3$	119,5	2
Glycérine.....	$C^3H^8O^5$	92	2
Acide benzoïque.....	$C^7H^6O^2$	122	2
Nitrobenzine.....	$C^6H^5AzO^2$	123	2
Aniline.....	$C^6H^7Az$	93	2
Pyrogallol.....	$C^6H^6O^3$	126	2
Formiate de potassium...	$CHKO^2$	84,1	2

V

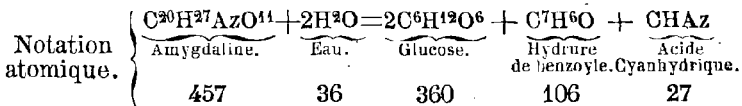
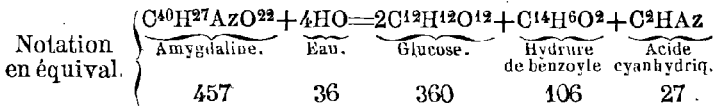
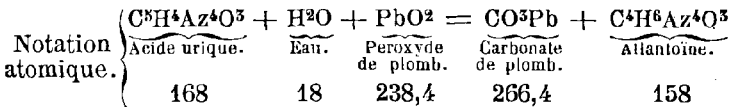
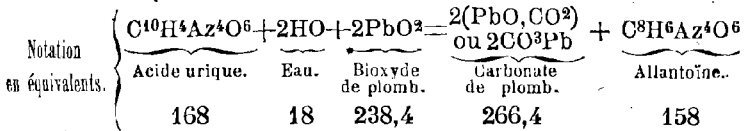
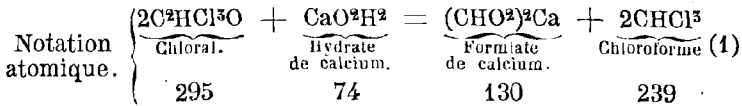
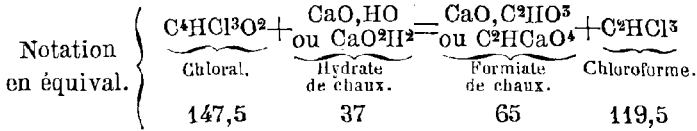
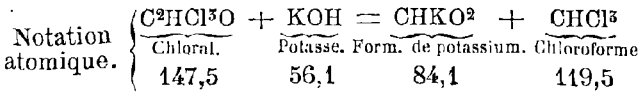
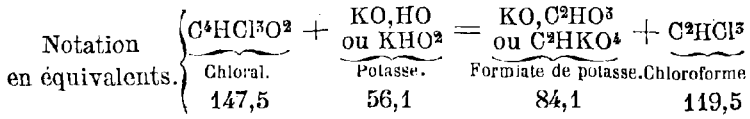
Donnons maintenant des exemples de transformation d'équations où les divers cas examinés pour les formules peuvent se présenter simultanément :











(1) Le calcium étant bivalent, et l'acide formique ne contenant qu'un seul atome d'hydrogène basique, la réaction ne peut s'exprimer qu'en mettant en équation deux molécules de chloral.

## CHAPITRE XII

### ATOMICITÉ OU VALENCE DES ATOMES

---

#### I

Les éléments ne possèdent pas tous la même capacité de combinaison : leur aptitude à s'unir à d'autres corps simples, à des degrés divers, pour former des combinaisons plus ou moins élevées, est une propriété toute spéciale, que l'on attribue à leurs dernières particules et que l'on a appelée *atomicité* ou *valence des atomes*.

On n'entrera pas ici dans le développement historique de cette question (1); mais il est essentiel d'abord de bien préciser le sens de la définition ci-dessus, puis, tout en faisant la part des exceptions et des difficultés que présente la doctrine de l'atomicité, de faire voir l'importance de cette notion, qui sert de base à l'interprétation de la structure des molécules.

L'atomicité, que l'on ne doit pas confondre avec l'affinité (force de combinaison), se mesure par le nombre d'atomes d'hydrogène ou d'un élément analogue qu'un corps donné est capable de fixer ou de remplacer. Nous disons : *de fixer ou de remplacer*; car se combiner ou se substituer à un atome indique la même puissance. « Tout corps stable, disent MM. Naquet et Hanriot, peut être considéré comme un édifice moléculaire en équilibre. Or, dans une molécule, chaque atome représentant une force, il faut absolument, pour qu'il y ait équilibre, que la résultante des forces provenant de tous les autres atomes lui soit égale et contraire. Si nous considérons la molécule de l'al-

(1) Les lecteurs pourront consulter sur ce sujet l'ouvrage de Wurtz « *la Théorie atomique* ».

déhyde  $C^2H^4O$ , nous ne pouvons en concevoir l'équilibre qu'à la condition que la force représentée par l'un des 7 atomes qui la constituent soit exactement équilibrée par la résultante des forces représentées par les autres 6 atomes. Ainsi  $C^2H^4$  doit représenter la même force que O,  $C^2H^3O$  la même force que H, etc. Ce point, une fois établi, il est évident que substituer 1 atome de chlore, par exemple, à 1 atome d'hydrogène, c'est combiner cet atome de chlore avec le groupe atomique qui préalablement était uni à l'hydrogène et était susceptible de l'équilibrer, qui a, par conséquent, la même valeur que 1 atome d'hydrogène isolé » (1).

La valeur de substitution et celle de combinaison sont donc deux choses corrélatives : l'une mesure l'autre.

Nous avons vu précédemment (chap. VIII, p. 156 et suivantes), en prenant l'hydrogène comme unité et comme terme de comparaison, que les atomes de chlore, d'oxygène, d'azote et de carbone sont doués d'une puissance de substitution variable d'un élément à l'autre :

- 1 atome de chlore se substitue à 1 atome d'hydrogène ;
- 1 atome d'oxygène se substitue à 2 atomes d'hydrogène ;
- 1 atome d'azote se substitue à 3 atomes d'hydrogène ;
- 1 atome de carbone se substitue à 4 atomes d'hydrogène.

Mais, d'après ce que nous venons de dire, la valeur de substitution est égale à la valeur de combinaison. En effet :

1 atome de chlore se combine avec	1 atome d'hydrogène	pour former	l'acide chlorhydrique	$ClH$ .
1 atome d'oxygène	— 2 atomes	—	l'eau	..... $O^2H$ .
1 atome d'azote...	— 3 atomes	—	l'ammoniaque	.... $AzH^3$ .
1 atome de carbone	— 4 atomes	—	le gaz des marais.	$CH^4$ .

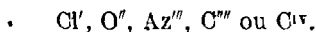
Ce sont là des faits (en tant que l'on n'attache au mot atome qu'une signification purement chimique), et l'on exprime par le terme *atomicité* cette propriété particulière dont jouissent le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbone, de se saturer complètement par 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène ou d'un élément analogue.

On dit alors que :

(1) *Principes de chimie fondée sur les théories modernes*, par A. Naquet et M. Hanriot.

Le chlore est *monoatomique* ou *univalent*,  
L'oxygène est *diatomique* ou *bivalent*,  
L'azote est *triatomique* ou *trivalent*,  
Le carbone est *tétratomique* ou *quadrivalent*.

L'atomicité d'un élément s'indique, dans la notation, par des signes (') ou encore par des chiffres romains (à partir de 4), placés à droite et en haut des symboles, comme des exposants. Ainsi l'on écrit :



La mesure de la *véritable équivalence des atomes* réside dans l'atomicité, puisque c'est cette dernière qui fixe le rapport dans lequel les atomes sont aptes à se remplacer mutuellement dans les molécules sans modifier leur état de saturation initial. Ainsi, 1 atome de chlore équivaut à 1 atome d'hydrogène ; l'atome d'oxygène équivaut à 2 atomes d'hydrogène ou à 2 atomes de chlore ; l'atome d'azote équivaut à 3 atomes d'hydrogène ou de chlore, et l'atome de carbone à 4 atomes d'hydrogène ou de chlore. Le remplacement de ces corps, les uns par les autres, s'effectue dans les rapports indiqués : 1 atome d'oxygène, par exemple, se substitue à 2 atomes d'hydrogène ou de chlore ; 1 atome d'azote remplace 3 atomes d'hydrogène ou de chlore, etc.

Il n'est cependant pas correct d'appeler *équivalence des atomes* cette valeur de substitution ou de combinaison, qui change, comme nous venons de le voir, suivant la nature des atomes. On a créé alors le mot de *valence*, qui est synonyme d'*atomicité*.

Nous avons déjà fait remarquer, et il est utile d'y revenir ici, que les termes de *monoatomique*, *diatomique*, etc., que l'on emploie souvent pour exprimer l'atomicité ou valence d'un élément, s'appliquent aussi à la constitution de la molécule des corps simples à l'état de gaz. Il peut en résulter une confusion, qu'il est facile d'éviter en faisant usage, exclusivement des mots : *univalent*, *bivalent*, etc., pour mentionner le degré d'atomicité ou de valence des atomes : c'est ce que nous ferons désormais dans cet ouvrage (1).

(1) Il serait logique, par suite, de se servir exclusivement du terme de *valence*. Toutefois, pour ne pas rompre absolument avec l'habitude, et dans le

II

A côté de chacun des 4 types déjà établis :

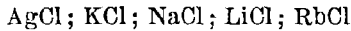
Chlore *univalent* ; oxygène *bivalent* ; azote *trivalent* ; carbone *quadrivalent*, viennent respectivement se grouper d'autres éléments :

Le fluor, le brome et l'iode sont univalents comme le chlore. Ils s'unissent, en effet, à un seul atome d'hydrogène :

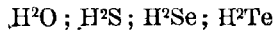


L'hydrogène est lui-même univalent ; c'est à l'atome de ce corps pris comme unité que l'on rapporte la valence des autres atomes. Mais tous les corps ne forment pas de combinaisons hydrogénées : la plupart des métaux sont dans ce cas ; en revanche, ils s'unissent facilement au chlore univalent comme l'hydrogène, et l'on comprend que leurs combinaisons chlorées puissent servir à mesurer leur atomicité.

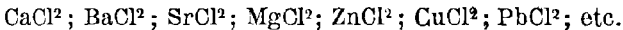
L'argent et les métaux alcalins : potassium, sodium, lithium, rubidium, sont univalents comme l'hydrogène, le fluor, le brome et l'iode ; ils n'attirent et ne fixent qu'un seul atome de chlore :



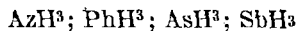
Sous le type O'' bivalent, viennent se placer : le soufre, le sélénium, le tellure, qui s'unissent à 2 atomes d'hydrogène :



Plusieurs métaux sont aussi bivalents, comme il résulte de l'examen de leurs chlorures :

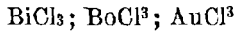


A côté de l'azote trivalent Az''', se rangent le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, ainsi que le montrent les combinaisons de ces éléments avec l'hydrogène :

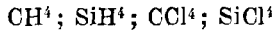


Pour ne pas nous ménager des ressources de langage, nous emploierons indistinctement les mots *valence* et *atomicité*; que nous considérons comme synonymes, c'est-à-dire comme exprimant la *capacité de combinaison*.

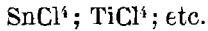
Le bismuth, le bore et l'or manifestent la même atomicité vis-à-vis du chlore :



Enfin, le silicium est quadrivalent comme le carbone  $\text{C}^{IV}$  :



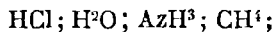
A la suite de ces derniers éléments, il faut placer quelques métaux qui forment des chlorures  $\text{RCl}^4$ . A ce groupe, appartiennent l'étain, le titane, etc...



Le chiffre 4 n'exprime pas le maximum de capacité de saturation des corps simples. Il y en a, parmi ceux que nous avons déjà cités, qui sont quintivalents dans certaines circonstances (Az, Ph, As, etc.), puis quelques métaux sont sexvalents, tels sont le molybdène, le tungstène, etc. On connaît, enfin, des éléments septivalents et même octovalents.

### III

Dans tous les composés hydrogénés ci-dessus pris comme exemples, tels que ♦



les capacités de combinaison du chlore, de l'oxygène, de l'azote et du carbone sont complètement épuisées, et ces éléments ne peuvent fixer une plus grande quantité d'hydrogène. Leurs atomicités étant satisfaites, on dit qu'ils sont *saturés*; les molécules ainsi formées sont elles-mêmes dites *saturées*.

On conçoit que la saturation d'un élément puisse avoir lieu par des atomes de nature différente, mais de même valence. Dans le chloroforme  $\text{HCCl}_3$ , par exemple, le carbone quadrivalent est saturé par 1 atome d'hydrogène univalent et 3 atomes de chlore également univalents.

La saturation peut aussi se faire par des atomes polyvalents : dans l'anhydride carbonique  $\text{CO}_2$ , la tétratomicité du carbone est satisfaite par 2 atomes d'oxygène bivalents. Enfin, il peut arriver que la saturation soit due à des éléments de valence différente. Ainsi, dans l'acide cyanhydrique  $\text{HCN}$ , l'atomicité du

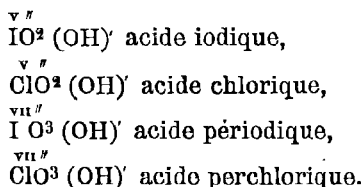
carbone est satisfaite par 1 atome d'hydrogène univalent et 1 atome d'azote trivalent.

#### IV

Telle est dans son essence la doctrine de l'atomicité ou valence des atomes. Mais le principe sur lequel elle repose est loin d'être absolu, et sa stricte application présente de sérieuses difficultés. Les partisans les plus convaincus de son invariabilité sont dans la nécessité d'avoir recours à des hypothèses pour expliquer les nombreuses exceptions que l'on observe. La loi des proportions multiples ne nous apprend-elle pas d'ailleurs qu'un élément peut s'unir en plusieurs proportions avec un autre élément ? Nous devons donc dire que, tout en indiquant d'une manière générale la forme la plus habituelle des combinaisons, l'atomicité des corps simples n'est pas une propriété immuable, qu'elle varie au contraire suivant les circonstances. Montrons qu'il en est ainsi.

L'iode se combine avec l'hydrogène atome à atome pour former l'acide iodhydrique  $\text{IH}$ ; il se combine également avec le chlore en donnant une combinaison de même forme, le protochlorure d'iode  $\text{ICl}$ . Dans ces deux composés, l'iode est univalent; mais on connaît une autre combinaison dans laquelle cet élément manifeste une atomicité triple : c'est le trichlorure d'iode  $\text{ICl}_3$ .

Dans leurs composés oxygénés le chlore et l'iode fonctionnent comme éléments quintivalents et septivalents :



Le soufre et ses congénères le sélénium et le tellure, qui sont comme l'oxygène bivalents à l'égard de l'hydrogène, peuvent être quadrivalents par rapport au chlore :  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$ , et dans certaines combinaisons oxygénées, telles que les anhydrides  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ .

Ces éléments peuvent même être sexvalents comme dans les anhydrides :  $\text{SO}^3$ ,  $\text{SeO}^3$ ,  $\text{TeO}^3$  et dans les acides correspondants.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont trivalents par rapport à l'hydrogène, comme le témoignent les composés  $\text{AzH}^3$ ,  $\text{PhH}^3$ ,  $\text{AsH}^3$ ,  $\text{SbH}^3$  ; ils peuvent être aussi trivalents vis-à-vis du chlore, la preuve en est dans l'existence des corps suivants :  $\text{AzCl}^3$ ,  $\text{PhCl}^3$ ,  $\text{AsCl}^3$ ,  $\text{SbCl}^3$ . Nous devons ajouter à ces combinaisons le trichlorure de bismuth  $\text{BiCl}^3$ .

Les combinaisons hydrogénées des éléments en question sont saturées d'hydrogène et ne peuvent plus fixer un seul atome de ce métalloïde, mais les combinaisons chlorées ne sont pas toutes saturées de chlore : le trichlorure de phosphore  $\text{PhCl}^3$  et le trichlorure d'antimoine  $\text{SbCl}^3$  peuvent encore attirer à eux et fixer sur leurs molécules deux autres atomes de chlore pour donner les pentachlorures ou perchlorures de phosphore et d'antimoine  $\text{PhCl}^5$  et  $\text{SbCl}^5$ , combinaisons dans lesquelles le phosphore et l'antimoine sont quintivalents. Le phosphore est également quintivalent dans l'oxychlorure  $\text{PhOCl}^3$ , où il est uni à un atome d'oxygène bivalent et à 3 atomes de chlore univalent. Dans l'anhydride phosphorique  $\text{Ph}^2\text{O}^5$ , le phosphore est encore quintivalent. L'atomicité de l'azote, qui est égale à 3 dans l'ammoniaque  $\text{AzH}^3$ , passe au chiffre 5 dans le chlorure d'ammonium  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  et dans l'anhydride azotique  $\text{Az}^2\text{O}^5$ . L'arsenic et le bismuth, qui sont trivalents dans leurs chlorures, deviennent quintivalents dans les anhydrides  $\text{As}^2\text{O}^5$ ,  $\text{Bi}^2\text{O}^5$ .

Les éléments de ce groupe, c'est-à-dire Az, Ph, As, Sb, Bi peuvent donc présenter deux degrés dans leur valence, suivant la nature des corps simples avec lesquels ils entrent en combinaison.

Le phosphore peut, en outre, se montrer bivalent comme dans l'iodure de phosphore  $\text{Ph}^2\text{I}^4$ , et non  $\text{PhI}^2$ , formule que l'on trouve dans quelques ouvrages. La densité de vapeur de ce corps rapportée à l'hydrogène a été, en effet, trouvée par M. Troost égale à 284,5 ( $\text{H}=1$ ), ce qui correspond à la formule  $\text{Ph}^2\text{I}^4$  ; de sorte que l'on connaît  $\text{Ph}^2\text{I}^4$ ,  $\text{PhI}^3$  et  $\text{PhI}^5$  (ce dernier iodure a été obtenu par M. F. Hampton).

L'azote est univalent dans le protoxyde d'azote  $\text{Az}^2\text{O}$ , bivalent



dans le bioxyde  $AzO$ , quadrivalent, dans le peroxyde  $AzO^2$  ou  $Az^2O^4$ .

On le voit, il n'y a rien d'absolument fixe dans la valence des corps.

Le carbone, quadrivalent quand il est saturé par de l'hydrogène ou du chlore dans le gaz des marais  $CH^4$  et dans le perchlore de carbone  $CCl^4$ , se montre bivalent dans l'oxyde de carbone  $CO$ . Mais là, ses affinités ne sont point satisfaites : l'oxyde de carbone peut effectivement fixer un nouvel atome d'oxygène pour donner l'anhydride carbonique  $CO^2$  ou 2 atomes de chlore pour former l'oxychlorure de carbone  $COCl^2$ , ou bien encore 1 atome de soufre, constituant ainsi l'oxysulfure de carbone  $COS$ . Ces trois derniers composés sont saturés, la valence maximum du carbone y étant épuisée.

On verrait de même que les métaux présentent, eux aussi, une atomicité variable. Citons des exemples :

L'or et le thallium sont univalents dans les chlorures  $AuCl$  et  $TlCl$  et trivalents dans les chlorures  $AuCl^3$  et  $TlCl^3$ .

L'étain et le platine sont bivalents ou quadrivalents, ainsi que l'indiquent les chlorures  $SnCl^2$ ,  $SnCl^4$ ;  $PtCl^2$ ,  $PtCl^4$ .

Le plomb est bivalent dans le chlorure  $PbCl^2$  ; il paraît bien, il est vrai, former aussi une combinaison  $PbCl^4$ , mais si instable que son existence n'est pas absolument démontrée. On connaît des combinaisons qui permettent, à défaut des chlorures, de fixer l'atomicité d'un métal : ce sont les composés organo-métalliques, dans lesquels les métaux sont unis à des groupes organiques. Or, le plomb forme une combinaison bien définie avec 4 groupes (radicaux) éthyle ( $C^2H^5$ ) univalents : c'est le plomb-tétréthyle  $Pb(C^2H^5)^4$  ; on connaît, en outre, les composés mixtes  $Pb(C^2H^5)^3Cl$  ;  $Pb(C^2H^5)^2Cl^2$ .

Le métal en question a donc une atomicité maximum = 4. On peut également l'envisager comme tel dans le peroxyde  $PbO^2$  ; toutefois, pour des raisons que nous ferons bientôt connaître, l'atomicité d'un élément ne peut être déterminée, dans tous les cas, par le nombre des atomes d'oxygène auxquels il est uni dans une molécule.

L'osmium est bivalent, quadrivalent, sexvalent, comme le

montrent ses chlorures  $\text{OsCl}^2$ ,  $\text{OsCl}^4$ ,  $\text{OsCl}^6$ . Il peut être aussi envisagé comme octovalent dans l'anhydride osmique  $\text{OsO}^4$ .

## V

Ce qui précède suffit amplement à montrer que l'atomicité est essentiellement variable. On peut remarquer aussi que chaque élément est doué d'une valence maximum qui ne s'exerce pas indistinctement à l'égard de tous les autres éléments avec lesquels il se combine : c'est dire que l'on ne peut considérer une limite de saturation que pour certains genres de combinaisons, et encore cette limite n'est-elle point absolue. Tel corps simple dont la valence relativement à un autre corps simple est aujourd'hui fixée à 2, peut acquérir demain une valence = 4, si l'on vient à découvrir une combinaison de la forme  $\text{ER}^4$  (E et R représentant les 2 corps simples). Quelle est, par exemple, l'atomicité maximum du manganèse ? — Jusqu'ici on ne connaît d'une manière certaine que les deux chlorures  $\text{MnCl}^2$  et  $\text{MnCl}^4$ ; ce dernier est d'ailleurs très instable et n'existe qu'en solution étherée (Nicklès).

Mais Dumas a obtenu un autre chlorure qui paraît contenir  $\text{MnCl}^7$  ; Wœhler a de même préparé un fluorure qui semble répondre à la formule  $\text{MnFl}^7$ . Il pourrait donc se faire que le manganèse fût septivalent dans ses combinaisons avec le chlore, comme il l'est dans le permanganate de potassium  $\text{MnO}_3^{\text{VII}}(\text{OK})$ . Toutefois l'existence de l'heptachlorure et de l'heptafluorure n'étant pas encore mise hors de doute, on ne saurait se prononcer actuellement avec certitude sur la question.

Cette notion de saturation maximum est donc loin de la fixité désirable, puisqu'elle est soumise à l'aléa des découvertes.

Admettons néanmoins que l'on puisse établir la valence maximum d'un corps simple donné ; le chiffre qui exprimera cette valence assignera-t-il au corps en question la limite absolue de sa capacité de combinaison ? — Nous allons voir qu'il n'en saurait être ainsi. Considérons, le tétrachlorure de platine  $\text{PtCl}^4$  : c'est un composé réputé saturé ; on peut, en effet, envisager cette molécule comme complète : l'atome de platine y a ses valences satisfaites ; il y est ou du moins il y paraît saturé,

puisqu'il a attiré à lui et fixé le plus grand nombre d'atomes de chlore qu'il soit susceptible de prendre. Et cependant cette molécule  $PtCl_4$  peut encore s'unir à  $2KCl$  pour former un sel double cristallisé, le chloroplatinate de potassium  $PtCl_6K_2$ , auquel correspond l'acide chloroplatinique  $PtCl_6H_2$ , obtenu par R. Weber.

Logiquement, il faut conclure de ce fait que les atomes contenus dans la molécule  $PtCl_4$  conservent un reste d'énergie qui ne demande pour se manifester que des conditions particulières ; que si le platine est incapable de fixer plus de 4 atomes de chlore seul, il peut s'unir à 6 atomes de ce métalloïde, lorsque 2 de ces atomes sont préalablement combinés à 2 atomes de potassium ou d'hydrogène, que ce métal fonctionne alors comme octovalent, car il est uni dans le chlorure double à 8 atomes univalents.

Dans ses premières publications sur ce sujet, Wurtz n'admettait guère cette interprétation de la structure des chloroplatinates, et il paraissait plus disposé à envisager ces composés comme des « combinaisons moléculaires ». « C'est ainsi, écrit-il dans le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, que se forment sans doute les véritables combinaisons moléculaires (1), celles qui résultent de l'addition d'un sel saturé à un autre sel saturé ou de l'addition de l'eau de cristallisation à un sel », puis il ajoute que « cette attraction est une sorte d'affinité... » (2). Mais c'était reculer la difficulté et non la résoudre. Il paraît tout aussi rationnel de supposer que l'attraction moléculaire réside dans les atomes constituants et d'en rechercher la cause ou

(1) Les chimistes, qui ont adopté la doctrine de l'atOMICITÉ absolue, développée à l'origine par M. Kékulé, considèrent certains corps, tels que le perchlorure de phosphore, le perchlorure d'antimoine, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc..., comme des combinaisons moléculaires. Dès cette époque, Wurtz réfute cette idée appliquée aux composés précédents.

(2) L'affinité et l'atOMICITÉ sont essentiellement différentes ; toutes deux sont des manifestations de la force chimique. Mais tandis que l'affinité est la *force de combinaison, l'énergie chimique*, et se mesure par la quantité de force vive qui est transformée par l'effet de la combinaison et qui se manifeste comme chaleur, l'atOMICITÉ est la *capacité de combinaison* et sa mesure est fournie par le nombre des atomes d'hydrogène ou d'un élément analogue qu'un corps donné peut fixer (Wurtz : *La Théorie atomique et Dictionnaire de chimie pure et appliquée*).

l'origine dans leur état de non saturation. Et c'est, en effet, à cette dernière manière de voir que Wurtz fut amené plus tard : il abandonna donc sa première idée pour reconnaître franchement l'octatomicité du platine.

Puisque nous avons parlé des « combinaisons moléculaires », il ne sera pas inutile d'entrer dans quelques détails explicatifs sur cette expression appliquée à certains composés.

## VI

Les partisans de l'atomicité absolue adoptent comme types certaines combinaisons binaires plus stables ou plus fréquentes que d'autres, qu'ils considèrent comme propres à caractériser un élément donné et à fournir ainsi la mesure de sa valence. En désignant par E un élément quelconque et par R un élément univalent, on a pour les corps de la famille du chlore le type ER. Le chlore et ses congénères sont donc univalents. Mais l'iode donne, comme nous le savons déjà, indépendamment du protochlorure ICl, un trichlorure ICl<sup>3</sup> de forme ER<sup>3</sup>. On explique ce fait en disant, que de ces deux composés un seul est vraiment saturé, c'est le protochlorure ICl; que le trichlorure n'est pas une véritable combinaison *atomique*, mais un composé particulier, spécial, que l'on a appelé *moléculaire* et qui résulterait de l'addition, de la juxtaposition de deux molécules saturées : l'une de protochlorure ICl, l'autre de chlore Cl<sup>2</sup>; ICl<sup>3</sup> = ICl + Cl<sup>2</sup>. (ER<sup>3</sup> = ER + R<sup>2</sup>). Le type ER subsisterait donc dans le trichlorure d'iode, autrement dit, dans ce composé, l'iode serait univalent.

Pour l'azote et les corps de cette famille, c'est le type ER<sup>3</sup> que l'on choisit, mais on sait que ces éléments passent volontiers au type ER<sup>5</sup> : AzH<sup>4</sup>Cl, PhCl<sup>5</sup>, SbCl<sup>5</sup>, PhH<sup>4</sup>I, etc., sont des composés de cette forme. L'interprétation est ici la même que dans le cas précédent, c'est-à-dire que le chlorure d'ammonium, les perchlorures de phosphore et d'antimoine, l'iodure de phosphonium, etc., seraient des combinaisons moléculaires, formées par l'union de deux molécules distinctes :



On aurait donc pour ces composés :

Chlorhydrate d'ammoniaque . . . . . (chlorure d'ammonium)	$AzH^4Cl = AzH^3 + HCl$
Iodhydrate d'hydrogène phosphoré. (iodure de phosphonium)	$PhH^4I = PhH^3 + HI$
Perchlorure de phosphore . . . . .	$PhCl^3 = PhCl^2 + Cl^2$
Perchlorure d'antimoine . . . . .	$SbCl^3 = SbCl^2 + Cl^2$

formules dans lesquelles l'azote, le phosphore et l'antimoine seraient trivalents.

D'après cela, il y aurait en chimie deux sortes de combinaisons à considérer : les combinaisons atomiques où tous les atomes sont groupés de manière à ne constituer qu'une molécule qui, réduite à l'état gazeux, occupe 2 volumes, et les combinaisons moléculaires formées de 2 molécules simplement juxtaposées, qui représentent 4 volumes de vapeur.

Cette théorie, comme on voit, établit une différence très nette entre les composés atomiques et les composés moléculaires : les premiers seuls sont susceptibles d'être amenés à l'état de vapeur, et sous cette forme leur molécule occupe 2 volumes ; les autres ne pouvant exister à l'état gazeux, sans se scinder en 2 molécules occupant chacune 2 volumes, au total 4 volumes.

On sait, en effet, que, prises à des températures convenables, les densités de vapeur des combinaisons dites moléculaires, correspondent à 4 volumes. Mais cette anomalie s'explique facilement aujourd'hui ; elle est due à un phénomène de dissociation. La molécule des composés dont il s'agit est peu stable, et quand elle est soumise à l'action d'une chaleur suffisamment intense, elle se décompose et se partage en 2 molécules plus simples : c'est ainsi que le sel ammoniac  $AzH^4Cl$ , par exemple, se décompose, si on le chauffe, en  $AzH^3 = 2$  volumes et  $HCl = 2$  volumes. Toutefois cette dissociation n'entraîne nullement la nécessité d'admettre, pour les combinaisons de ce genre, une constitution *bimoléculaire*, à la température ordinaire.

Wurtz, et avec lui la plupart des chimistes, repoussent l'hypothèse des combinaisons moléculaires. Selon l'illustre savant, les corps dont il s'agit sont de vrais composés chimiques (atomiques), et c'est l'attraction atomique et non moléculaire qui est en jeu dans leur formation. « Cette attraction, dit-il, n'est qu'une forme de l'attraction universelle et, comme hypothèse, aussi

légitime qu'elle. Pourquoi greffer sur cette hypothèse une seconde, celle d'une attraction spéciale qu'exercerait dans une combinaison toute faite, une molécule sur une autre ? Il nous paraît plus probable que ces combinaisons dites moléculaires ne diffèrent pas d'une manière essentielle des combinaisons atomiques, et que c'est dans les propriétés des atomes eux-mêmes qu'il faut en trouver la raison d'être » (1).

Il est de fait que l'on conçoit difficilement, comme le fait remarquer le même auteur, que le perchlorure de phosphore  $\text{PhCl}^5$  soit constitué par 2 molécules alors que l'oxychlorure  $\text{PhOCl}^3$  et le sulfochlorure  $\text{PhSCl}^3$ , composés appartenant au même type  $\text{ER}^3$ , n'en forment chacun qu'une seule. On ne s'explique pas davantage pourquoi le chlorure d'ammonium  $\text{AzH}^4\text{Cl}$ , qui est isomorphe avec le chlorure de potassium  $\text{KCl}$  et qui, comme ce dernier, se combine avec le chlorure de platine, ne serait pas également formé par une molécule unique.

Ajoutons que le perchlorure de phosphore peut exister à l'état gazeux en présence des produits de son dédoublement, et qu'alors sa densité est normale et correspond à 2 volumes ; que le pentafluorure de phosphore  $\text{PhF}^5$ , qui est gazeux à la température ordinaire, possède une densité répondant à 2 volumes, qu'en conséquence ce composé est constitué par une seule molécule. Il serait inexplicable que son congénère le pentachlorure ne fût pas dans le même cas.

En ce qui concerne le trichlorure d'iode  $\text{ICl}^3$ , le doute n'est guère permis : c'est une combinaison atomique et non moléculaire. Sa transformation en triacétate d'iode  $\text{I}'''$  ( $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ )<sup>3</sup> (Schützenberger), composé dans lequel les 3 atomes de chlore sont remplacés par 3 groupes monovalents *oxacétyle* ( $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ )', montre en effet que ces 3 atomes de chlore jouent le même rôle dans la molécule unique  $\text{ICl}^3$  ; car, si le trichlorure d'iode était réellement formé de  $\text{ICl} + \text{Cl}^2$ , la molécule de chlore qui est en dehors du protochlorure devrait se séparer facilement, elle devrait en quelque sorte se détacher au moindre choc, suivant l'expression de Wurtz. Or, il n'en est pas ainsi, puisque les deux atomes qui la constituent sont remplacés aussi aisément que l'autre

(1) Wurtz, *loc. cit.*

atome, que l'on suppose à tort uni plus intimement à l'iode. Telles sont, entre autres considérations, celles que l'on peut invoquer pour rejeter, comme le fait Wurtz, la théorie des combinaisons moléculaires.

Mais poursuivons l'exposé succinct des idées de l'éminent chimiste sur ces questions délicates.

Pour les composés plus complexes que ceux que nous venons d'examiner, les sels doubles, par exemple, comme les chloroplatinates, la cause de leur formation résiderait également dans l'attraction atomique, aidée peut-être par la force qui fait cristalliser les combinaisons. Quant à l'eau de cristallisation qui se fixe sur divers composés, les sels notamment, il n'est pas impossible d'admettre et d'expliquer comment l'attraction atomique concourt à la production de ces molécules compliquées : nous disons « concourt », car, ici, indépendamment des forces chimiques, entrent en ligne des actions d'ordre physique : changement d'état, cristallisation, exigences d'une forme géométrique déterminée.....

L'extension de la théorie de l'atomicité à l'interprétation de la structure des molécules d'une complication élevée, des sels doubles et des composés renfermant de l'eau de cristallisation, nécessite une nouvelle hypothèse, celle du développement des « atomicités supplémentaires », comme on les appelle. C'est ainsi, pour reprendre un des exemples précédents, que le platine, dont la valence maximum à l'égard du chlore est 4, acquerrait une valence = 6 dans le chloroplatinite de potassium  $\text{PtCl}^4\text{K}^2$  et une valence = 8 dans le chloroplatinate  $\text{PtCl}^6\text{K}^2$  ; que des métaux habituellement bivalents comme le cuivre, le magnésium, etc... deviendraient quadrivalents dans les sels doubles et dans les sels cristallisés ; que l'oxygène des molécules d'eau de cristallisation développerait lui-même 2 atomicités supplémentaires ; que le soufre prendrait une valence = 6 ; etc..., de telle sorte que l'agrégation des éléments dans ces combinaisons serait maintenue par des liaisons entre atomes de nature différente. Wurtz a donné des formules construites d'après ces principes. Mais nous ne voulons pas nous aventurer plus loin sur un terrain qui, de l'aveu de l'auteur, est semé

d'hypothèses et sur lequel il ne s'avance lui-même qu'en faisant les plus grandes réserves.

Cette conception élargie de l'atOMICITÉ relative des éléments, telle que nous venons d'en donner un aperçu, est très élastique et, par cela même, elle ne répond pas, il faut le reconnaître, aux exigences des esprits positifs. Aussi ne la fait-on connaître ici qu'à titre de document, en attendant mieux (1).

## VII

En résumé, la doctrine de la valence ou atOMICITÉ des atomes, quelle que soit la manière dont on l'interprète, présente à l'heure actuelle des incertitudes et des difficultés, que l'on ne parvient à résoudre qu'à l'aide d'hypothèses plus ou moins fondées. Ceci explique, sans les justifier toutefois, les attaques nombreuses dont cette théorie a été l'objet. Si la loi générale qui régit la puissance de combinaison des éléments est encore à trouver, si l'atOMICITÉ n'est point une propriété absolue et s'il est impossible de préciser davantage dans l'état actuel de la science, il ne s'en suit pas que les considérations basées sur la valence des atomes doivent être abandonnées. Il serait souverainement injuste de refuser à la théorie en question un fond de vérité, qui subsistera certainement au milieu des transformations qu'elle est appelée à subir. Mais telle qu'elle est d'ailleurs elle rend de très réels services, comme l'attestent les formules de constitution qu'elle permet d'établir et les nombreuses synthèses dont celles-ci ont été la source.

S'il est vrai, d'une part, qu'un élément donné ne reconnaît, comme caractère absolu et vraiment spécifique, ni un type déterminé de combinaison, ni une limite de saturation, il n'est pas moins vrai, d'autre part, que l'élément dont il s'agit offre une tendance plus prononcée à produire un composé de telle forme plutôt que de telle autre. C'est précisément cette tendance plus

(1) « C'est un jalon posé en attendant qu'on découvre une hypothèse plus générale qui permette la coordination raisonnée et la représentation exacte de toutes les forces qui sont en jeu dans l'intimité de la matière, énergie chimique, atOMICITÉ, cohésion, force de cristallisation, force de dissolution. » (Wurtz, *loc. cit.*)



accusée que l'on entend exprimer quand on dit d'un élément qu'il est univalent, bivalent, trivalent, etc... -

Un élément univalent donne, dans la majorité des cas, le type ER

—	bivalent	—	—	ER <sup>2</sup>
—	trivalent	—	—	ER <sup>3</sup>
—	quadrivalent	—	—	ER <sup>4</sup>

C'est ainsi que, dans le plus grand nombre des combinaisons, l'hydrogène, le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'argent et les métaux alcalins sont univalents. Le chlore, le brome et l'iode sont quelquefois trivalents, quintivalents, septivalents.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure se comportent le plus souvent comme bivalents; dans quelques combinaisons, ils deviennent quadrivalents, sexvalents (1).

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, sont trivalents ou quintivalents. (Le bismuth n'est quintivalent que dans Bi<sup>2</sup>O<sup>5</sup>).

L'azote est bivalent dans le bioxyde d'azote.

Le carbone, le silicium, le titane, le plomb, l'étain, sont quadrivalents ou divalents, etc...

On peut voir que l'augmentation dans la valence a lieu par 2 unités à la fois, de manière que les éléments d'atomicité paire conservent cet ordre dans les combinaisons plus élevées et que ceux d'atomicité impaire sont dans le même cas. Ainsi la progression a lieu suivant des nombres pairs chez les éléments de la famille de l'oxygène : ils sont bi, quadri, sexvalents; elle a lieu suivant des nombres impairs pour les éléments de la famille de l'azote, qui sont tri ou quintivalents.

Les corps simples sont donc d'ordre pair ou d'ordre impair; mais, à cet égard encore, il n'y a rien d'absolument exclusif.

Le chlore, d'atomicité impaire, manifeste une atomicité d'ordre pair dans le peroxyde ClO<sup>2</sup>, où il est quadrivalent.

L'azote forme aussi une exception : d'atomicité impaire, il devient bivalent dans le bioxyde AzO.

Le phosphore, qui appartient à la même famille, est d'atomicité paire dans l'iodure Ph<sup>2</sup>I<sup>4</sup>.

(1) Il faut en excepter l'oxygène qui reste, en général, bivalent; il pourrait se faire cependant qu'il développât deux atomicités supplémentaires dans l'eau de cristallisation des sels et dans certains sels doubles.

Le manganèse, le tungstène, l'uranium, le vanadium, constituent encore des exceptions à la règle.

Cependant on peut dire d'une manière générale, et cela résulte de l'examen des faits connus, que les éléments de valence paire engendrent de préférence et parfois exclusivement des composés du type  $ER^2, ER^4$ , et que les éléments de valence impaire donnent le plus souvent naissance à des combinaisons de la forme  $ER, ER^3, ER^5$ .

### VIII

Toutes les considérations, que nous venons de développer, avaient pour but de faire comprendre le sens que l'on doit attacher au mot atomicité ou valence. Il est nécessaire maintenant de compléter cet exposé par une notion importante : *l'échange des valences entre atomes de même espèce*.

Nous avons vu précédemment (chap. II et III) comment on a été amené à envisager certains gaz ou certaines vapeurs comme ayant une constitution biatomique (dont la molécule est formée de 2 atomes). Ainsi la molécule de chlore (ou le chlore libre) est formée de 2 atomes  $ClCl$ , et l'on admet que l'affinité chimique s'exerce entre ces deux atomes homogènes, qui sont rivés l'un à l'autre par l'échange de leurs atomicités. C'est ce que représente le schéma suivant, dans lequel cet échange est indiqué par un trait d'union :



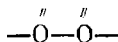
La capacité de saturation inhérente à ces deux atomes univalents est entièrement satisfaite, et cette molécule est une véritable combinaison saturée. « Le chlore libre, comme disait Gerhardt, est du chlorure de chlore. » Mais la molécule ainsi faite peut être disloquée : l'affinité réciproque qui maintient unis ses 2 atomes peut être vaincue par une affinité plus énergique, celle qui existe, par exemple, entre le chlore et l'hydrogène. Si donc l'on oppose l'une à l'autre, et dans des conditions convenables, une molécule de chlore  $Cl-Cl$  et une molécule d'hydrogène formée elle-même de 2 atomes  $H-H$ , un échange d'atomes va s'établir entre elles, et il en résultera 2 nouvelles molécules d'acide chlorhydrique, corps également saturé.



La molécule d'oxygène est également formée de 2 atomes OO ; l'oxygène libre est de l'oxyde d'oxygène. Comme l'atome de cet élément possède deux valences, ces 2 unités de saturation s'échangent réciproquement dans la molécule, ce que l'on représente par deux traits d'union placés entre les atomes :



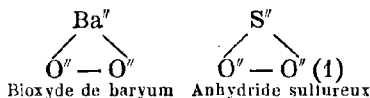
Mais on peut admettre le cas où les deux atomes ne sont soudés que par l'échange d'une seule atomicité ; il reste alors pour chacun d'eux une valence disponible ; c'est ce qu'indique le schéma :



On a ainsi une molécule incomplète qui peut fixer 2 atomes univalents, de l'hydrogène, par exemple, ou du chlore et de l'hydrogène, ce qui donne dans le premier cas de l'eau oxygénée et dans le second cas de l'acide chloreux :



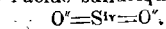
Les deux valences disponibles peuvent être comblées par un seul atome bivalent, le baryum, par exemple, comme dans le bioxyde de baryum, ou par du soufre, comme dans l'anhydride sulfureux :



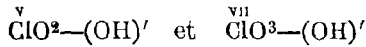
On pourrait supposer que, dans certaines combinaisons riches en oxygène, les atomes de ce corps sont ainsi en rapport les uns avec les autres, chacun d'eux échangeant une atomicité avec ses voisins. C'est de cette manière que Wurtz avait représenté d'abord les acides chlorique et perchlorique :



(1) On peut admettre aussi que le soufre est quadrivalent dans ce composé ; comme il est sexvalent dans l'acide sulfurique on aurait alors pour sa formule



On voit que, si telle était réellement la constitution de ces composés, le chlore y serait monovalent; mais la plupart des chimistes n'ont point partagé cette opinion, ils ont admis généralement que le chlore est quintivalent dans la première de ces combinaisons et septivalent dans la seconde. Wurtz, lui-même, s'est rallié à cette idée, et il représentait en dernier lieu les acides précédents par les formules

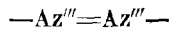


Quoi qu'il en soit, l'oxygène a la propriété de s'unir à lui-même au moins dans certaines combinaisons, telles que les peroxydes d'hydrogène, de baryum, de strontium, etc.

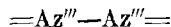
On comprend dès lors qu'il est impossible d'établir, dans tous les cas, l'atomicité d'un élément d'après le nombre des atomes d'oxygène que renferme une combinaison donnée.

La puissance dont jouit l'oxygène de se souder à lui-même, de manière à présenter des points d'attache auxquels viennent se suspendre d'autres éléments qui complètent la molécule, cette faculté, disons-nous, n'est point particulière à ce corps; les autres éléments polyvalents la possèdent aussi à des degrés divers.

L'azote trivalent est à l'état libre de l'azoture d'azote  $\text{Az}=\text{Az}$ , les deux atomes échangeant leurs trois unités de saturation, comme le font voir les 3 traits d'union qui les relient. Cette molécule est saturée; mais elle peut ne pas l'être si ses deux atomes ne sont unis que par l'échange de 2 atomicités. On a alors le groupement d'atomes suivant :



qui est apte à fixer 2 unités de saturation. Les deux atomes d'azote peuvent encore n'échanger qu'une seule atomicité; en pareille circonstance le groupement devient quadrivalent :



Un couple non saturé d'atomes polyvalents peut donc devenir le centre d'attraction d'autres atomes et servir ainsi de base à des édifices moléculaires plus ou moins compliqués.

Le carbone est de tous les éléments celui qui est doué au plus haut degré de la propriété curieuse de s'unir à lui-même et de s'accumuler ainsi dans les combinaisons.

C'est à M. Kékulé que revient en grande partie l'honneur d'avoir révélé ce point important de la théorie qui nous occupe en ce moment. Ce savant avait déjà montré que l'élément spécial aux composés organiques doit être envisagé comme quadrivalent. C'est, en effet, ce qui résulte de l'examen des combinaisons saturées à 1 atome de carbone, qui rentrent toutes dans l'une des formes :



Mais cette valence = 4 ne semblait pas respectée dans les composés contenant 2 ou plusieurs atomes de carbone. En effet, si l'on considère les carbures les plus riches en hydrogène (carbures saturés), ceux qui appartiennent à la série  $C^n H^{2n+2}$  :

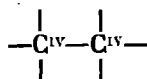
CH<sup>4</sup> Méthane  
 C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> Ethane.  
 C<sup>3</sup>H<sup>8</sup> Propane  
 C<sup>4</sup>H<sup>10</sup> Butane,  
 Etc...

on reconnaît, qu'à l'exception du premier terme, qui n'a qu'un atome de carbone, aucun des suivants ne renferme assez d'hydrogène pour satisfaire la tétravalence du carbone, si clairement établie précédemment (c'est-à-dire pour les composés à 1 atome de carbone).

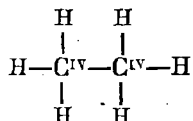
Ainsi le second terme contient 6 atomes d'hydrogène au lieu de 8 qui seraient nécessaires pour vérifier la règle ; le troisième terme en contient 8 atomes au lieu de 12, etc... Et cependant ces corps sont saturés, car aucun d'eux n'est capable de fixer une plus forte proportion d'hydrogène ou d'un autre élément monovalent ; on ne peut les modifier par addition, mais seulement par substitution. Quelle est donc la raison de cette loi de saturation ? — M. Kékulé l'a trouvée : elle réside dans la nature intime du carbone, dans l'affinité puissante de cet élément pour lui-même (1). Si les carbures  $C^n H^{2n+2}$  sont saturés, c'est que les atomes de carbone s'unissent entre eux par l'échange d'une partie de leurs valences. Montrons cela sur l'un de ces composés :

(1) M. Cooper a émis, à peu près à la même époque que M. Kékulé, et sans avoir eu connaissance du travail de ce dernier, des vues analogues sur l'atmicité du carbone et sur les conséquences qui en découlent.

L'éthane  $C^2H^6$  contient 2 atomes de carbone quadrivalents, qui représentent 8 unités de saturation. S'il est vrai que ces 2 atomes soient unis, ils ont échangé au moins 2 valences ou unités de saturation, et par le fait de cet échange il n'en reste que 6 de disponibles (3 pour chacun des atomes de carbone), comme le fait voir le schéma suivant :

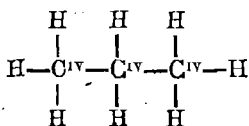


Ces 6 atomicités, étant satisfaites par de l'hydrogène, donneront le carbure saturé  $C^2H^6$  ou éthane, conformément à la figure ci-dessous :



L'atome de carbone est donc quadrivalent dans l'éthane aussi bien que dans le méthane lui-même ; seulement la soudure de C à C absorbe une valence émanant de chacun de ces atomes, et c'est là la raison d'être de ce groupement ou noyau  $C^2$ .

On démontrerait de même que le propane  $C^3H^8$  ainsi que tous les autres carbures de la série  $C^n H^{2n+2}$  sont saturés. Il suffira de donner ici le schéma qui représente le 3<sup>e</sup> terme, où l'on verra que le noyau  $C^3$  ne peut fixer que 8 atomes d'hydrogène :



Les formules ainsi construites, ainsi développées, où sont indiquées les connexions qui existent entre les atomes d'une même combinaison, sont l'expression graphique de la structure intime des molécules : on les appelle *formules de constitution*. L'eau oxygénée, le bioxyde de baryum, etc., ont été représentés plus haut par des formules de ce genre. Nous reviendrons du reste tout spécialement sur cette question ardue et si controversée de la structure moléculaire des corps, question que Gerhardt croyait insoluble, mais que les chimistes n'ont pas craint d'aborder néanmoins, depuis lui, avec un certain succès.

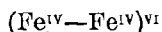
Avant la connaissance des notions que nous venons de développer conformément aux idées de MM. Kékulé et Cooper, on s'expliquait difficilement comment le nombre relativement restreint des éléments, qui constituent les composés organiques, pouvait donner naissance à une si grande multitude de corps.

La propriété remarquable, que possèdent les atomes de carbone de s'accumuler, de se condenser dans les combinaisons, en se soudant les uns aux autres, rend compte de l'immense richesse et de la variété sans égale que l'on rencontre dans cette partie du domaine de la chimie qu'on a appelée la *chimie du carbone*.

Le silicium, qui joue en chimie minérale le même rôle que le carbone chez les êtres vivants, peut comme ce dernier s'unir à lui-même dans les combinaisons. Il en est ainsi, par exemple, dans le chlorure silicique  $\text{Si}^2\text{Cl}^6$  et dans l'iodure silicique  $\text{Si}^2\text{I}^6$ , composés dont la constitution est la même que celle de l'éthane et qui ont été obtenus par M. Friedel, dont les belles recherches ont mis en lumière l'analogie étroite qui rapproche le silicium du carbone.

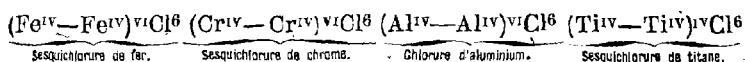
Certains métaux, tels que le fer, le chrome, l'aluminium, le cuivre, le mercure, le titane, etc., se rivent aussi à eux-mêmes, atome à atome, dans plusieurs de leurs combinaisons.

Le perchlorure de fer a une densité de vapeur telle que la molécule de ce corps est représentée par la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ ; les 2 atomes de fer réunis forment donc un couple dont la valence est 6. Pour se rendre compte de ce fait, il faut, avec M. Friedel, considérer le fer comme quadrivalent (1) et admettre que, dans le perchlorure, les 2 atomes de métal échangent 2 atomicités et forment ainsi le groupement sexivalent.



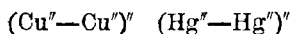
Ce couple, qui existe dans toutes les combinaisons ferriques, a reçu le nom de *ferricum*.

Même raisonnement pour le chrome, l'aluminium et le titane, qui fournissent des chlorures présentant la même constitution que le perchlorure de fer :

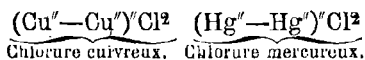


(1) Il l'est dans la pyrite  $\text{FeS}_2$ .

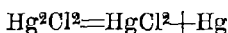
Le cuivre et le mercure constituent un groupe naturel parmi les métaux bivalents. Ils donnent deux séries de combinaisons : les unes *au maximum, cuivriques et mercuriques* ou *de cupricum* et *de mercuricum*, les autres *au minimum, cuivreuses et mercureuses* ou *de cuprosium* et *de mercurosum*. Dans les premières, les atomes de cuivre et de mercure se comportent comme les atomes des autres métaux bivalents : ils fixent 2 atomes de chlore en produisant des chlorures cuivrique et mercurique  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  et  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ; dans les secondes, 2 atomes se rivent l'un à l'autre par l'échange d'atomicités : d'où les groupements bivalents



Ces couples, qui portent les noms de *cuprosium* et de *mercurosum*, en fixant du chlore, donnent le chlorure cuivreux et le chlorure mercureux.



Faisons remarquer que le chlorure mercureux ou calomel a une densité gazeuse anormale, qui conduirait à la formule dédoublée  $\text{HgCl}$ . Mais les expériences de MM. Odling, Erlenmeyer et Lebel ont prouvé qu'il s'agit là d'un cas de dissociation. La formule  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , à laquelle on arrive par des considérations d'ordre chimique, est la vraie ; seulement ce composé subit, par l'action de la chaleur, la même décomposition que par celle de la lumière, décomposition qu'exprime l'équation suivante :



La vapeur se trouve donc être un mélange de chlorure mercurique et de mercure : de là une densité gazeuse qui est la moitié de la densité normale.

Quant au chlorure cuivreux, sur la formule duquel on avait des doutes, sa densité gazeuse a été observée en 1879, vers 1500°, par MM. V. et C. Meyer : ces chimistes ont trouvé les chiffres 6,84—6,93, qui correspondent bien à la formule  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (la densité théorique étant 7,05).

Il ressort de ce qui vient d'être exposé que les molécules chimiques n'atteignent souvent un haut degré de complication qu'en raison de cette circonstance que les éléments polyvalents peu-



vent s'accumuler dans les combinaisons et fixer d'autres éléments par les valences disponibles des groupements qui en résultent.

IX

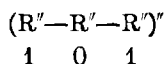
Etant admis les principes ci-dessus, on peut se demander quelle sera l'atonicité ou valence d'un groupement donné d'éléments polyvalents.

Lorsque ces atomes ne sont riviés les uns aux autres que par une unité de saturation émanée de chacun d'eux, ce qui est le cas le plus fréquent, voici la règle à suivre :

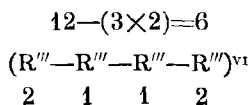
*On fait la somme des valences de chaque atome, et de ce chiffre on retranche le nombre des atomes réunis moins un, multiplié par 2. La différence obtenue exprime l'atonicité du groupement.*

Prenons un groupement de 3 atomes bivalents,  $R^2$ . Son atonicité ou valence sera :  $6 - (2 \times 2) = 2$ .

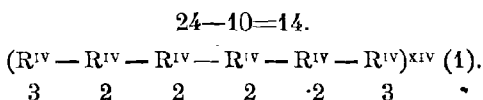
C'est, en effet, ce que montre le schéma ci-après, dans lequel nous indiquons, par des chiffres placés au-dessous des atomes, les valences qui restent disponibles .



Soit un groupement de 4 atomes trivalents  $R^3$ ; on a, pour son atonicité :



Considérons, enfin, un groupement de 6 atomes quadrivalents  $R^4$ . L'application de la règle donne pour sa valence :

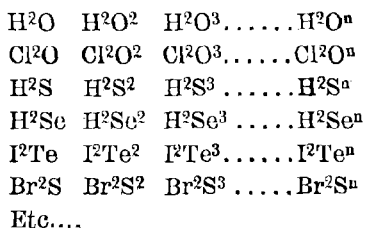


Il est facile de voir, d'après cela, qu'un groupement d'atomes

(1) Il peut arriver que les atomes polyvalents de même espèce soient soudés dans une même molécule, les uns par l'échange d'une seule, les autres par l'échange de 2 de leurs atonicités. Il est évident qu'en pareil cas la règle énoncée n'est plus applicable.

bivalents sera toujours bivalent lui-même. Il faut en tirer cette conséquence, comme le fait remarquer M. Naquet, que 2 atomes monovalents doivent pouvoir s'unir non seulement à 1, mais encore à 2, 3, 4...  $n$  atomes des corps bivalents.

Théoriquement tous les composés suivants sont donc possibles :



« En fait, dit M. Naquet, tous ces composés n'existent pas. La raison en est-elle dans l'affinité de l'oxygène et de ses congénères pour l'hydrogène, le chlore, le brome, etc., affinité trop faible pour permettre une telle accumulation de radicaux polyvalents dans une même molécule ? Ou bien ces corps sont-ils possibles quoique non encore découverts ? On peut faire les deux hypothèses, à la condition toutefois que l'on n'attribue pas à  $n$  une valeur trop forte (1) ».

Nous terminons ici ces diverses considérations sur l'atomicité dont la connaissance était indispensable pour comprendre les formules de constitution, qui vont bientôt nous occuper. Mais, avant d'entrer dans ce sujet, il faut encore montrer ce qu'on entend par *radical*, en chimie.

(1) Naquet. *Principes de chimie fondés sur les théories modernes.*

## CHAPITRE XIII

### RADICAUX

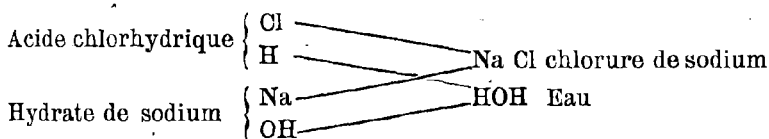
---

#### I

Tout atome ou tout groupe d'atomes, capable de se transporter d'une combinaison dans l'autre par voie de double décomposition, prend, en chimie, le nom de *radical*. Le radical est *simple* quand il n'est formé que d'un seul atome; il est dit *radical composé*, s'il est constitué par un groupe d'atomes; dans ce dernier cas, il joue le même rôle qu'un corps simple.

Parmi les radicaux, les uns ne sont pas isolables, les autres sont, au contraire, susceptibles d'exister à l'état de liberté et d'entrer directement en combinaison.

Considérons l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude hydratée et formulons-la de la manière suivante :



Les atomes Cl, H et Na, qui se sont transportés d'un composé dans l'autre par voie de double décomposition, sont des radicaux simples. Le groupe OH, résidu de la molécule d'hydrate de sodium, qui s'est aussi transporté d'une combinaison dans l'autre, est un radical composé non isolable : on l'appelle *oxyhydrile* ou *hydroxyle*.

Le gaz sulfureux ou *sulfuryle*  $\text{SO}_2$ , l'*éthylène*  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sont des exemples de radicaux composés isolables; ils peuvent s'unir directement au chlore comme le feraient certains corps simples,

Ils donnent ainsi, le premier, du *chlorure de sulfuryle*  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$  ; le second, du *chlorure d'éthylène*  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ .

## II

On a vu plus haut que les radicaux simples, autrement dit les atomes des éléments, sont de valences ou d'atomicités diverses : il y en a d'univalents, de bivalents, de trivalents, etc. Les radicaux composés présentent également des degrés variables dans leur atomicité : les uns sont univalents, les autres polyvalents (1). Mais comment expliquer les capacités différentes de substitution ou de combinaison de ces groupes d'atomes ? Voilà une question qui n'avait pas été résolue du temps de Gerhardt, et à laquelle on peut répondre aujourd'hui.

La théorie des types avait adopté les radicaux composés, et nous avons vu que sa notation lui permettait de mettre clairement en évidence ces groupes d'atomes, capables de passer intacts d'un composé dans un autre par double décomposition. Elle les considérait comme des résidus de molécules, formés par des atomes intimement liés entre eux, faisant fonction de corps simples et doués du pouvoir de se substituer à ceux-ci. Mais elle n'a point tenté de scruter leur constitution ; aussi ne pouvait-elle exprimer que les réactions dans lesquelles ils ne sont point altérés, et lorsqu'ils venaient à se décomposer, à se dédoubler, elle était impuissante à rendre compte de ces transformations qui, en général, ne sont pas des doubles décompositions. Cependant il y avait en elle le germe d'une notion importante qui s'est développée plus tard : l'atomicité. Et c'est cette notion qui permet aujourd'hui de pénétrer la structure des radicaux composés et de découvrir la cause de leurs différents modes d'agir.

Les travaux de divers chimistes, Frankland, Baeyer, Cahours, Kolbe, Wurtz, Kékulé, vinrent successivement démontrer le

(1) Dans l'ordre historique, la notion de l'atomicité des radicaux composés a précédé celle des éléments, comme on le verra par les développements qui vont suivre.

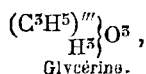
rôle de l'atomicité. On reconnut que les corps ne parviennent à un état d'équilibre moléculaire véritablement stable qu'autant qu'ils sont saturés. Dès lors on rechercha la cause des propriétés des radicaux composés dans les atomes qui les constituent. On se rendit compte ainsi de ce fait que la capacité de saturation des groupes d'éléments (radicaux composés), qui avait d'abord été déduite de simples analogies, est la conséquence nécessaire du pouvoir de saturation de leurs atomes. Expliquons ce point de vue, et sans entrer dans de longs détails historiques, rappelons néanmoins quelques faits qui seront de nature à faire comprendre comment la doctrine de l'atomicité est venue éclairer d'un jour nouveau l'interprétation des phénomènes chimiques.

En 1854, M. Berthelot fit connaître ses remarquables travaux sur la glycérine et la synthèse des corps gras. On sait que l'éminent chimiste établit définitivement la fonction alcoolique de la glycérine, les corps gras neutres étant des éthers de cet alcool, comparables, quant à leur constitution, aux éthers de l'alcool ordinaire. Mais ce n'est pas tout : la glycérine présente, dans sa fonction d'alcool, un caractère particulier et nouveau. L'alcool ordinaire ne se combine qu'à une seule molécule d'un acide monobasique pour former un seul éther composé ; la glycérine peut se combiner successivement à une, deux, trois molécules d'un pareil acide. Elle donne donc trois éthers différents avec le même acide, comme l'acide phosphorique donne trois sels différents avec la même base. L'alcool ordinaire est un alcool monoatomique ; la glycérine est un alcool triatomique, c'est-à-dire que la molécule de ce corps peut jouer dans les réactions le même rôle que trois molécules d'alcool ordinaire.

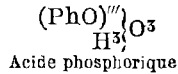
Wurtz a fait voir que la glycérine peut rentrer dans le type eau trois fois condensé



et qu'on peut représenter sa composition par la formule suivante, dans laquelle le radical trivalent  $(\text{C}^3\text{H}^5)'''$ , *glycéryle*, est substitué à 3 atomes d'hydrogène de 3 molécules d'eau :



formule analogue à celle qui servait à représenter l'acide phosphorique.



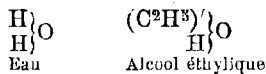
(PhO)''' étant un radical trivalent, le *phosphoryle*:

Ce rapprochement eut les plus heureuses conséquences, et voici comment :

Le radical trivalent, *glycéryle* C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>, diffère du propane C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>, qui est un carbure saturé, par trois atomes d'hydrogène en moins. C'est donc par la perte de H<sup>3</sup> que C<sup>3</sup>H<sup>8</sup> devient trivalent de saturé qu'il était. De même, le radical (C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>)' *propyle*, qui est univalent dans l'alcool propylique  $\begin{array}{c} (\text{C}^3\text{H}^7)' \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ , dérive du propane par perte d'un atome d'hydrogène, et cette perte rend le reste C<sup>3</sup>H<sup>7</sup> apte à se combiner de nouveau à 1 atome d'hydrogène, ou à remplacer 1 atome de ce corps ou une quantité équivalente d'un autre corps simple.

L'atomicité d'un radical hydrocarboné est donc subordonnée à la quantité d'hydrogène fixée sur un même groupement d'atomes de carbone. Mais poursuivons.

L'éthane C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> est un carbure saturé ; lui enlève-t-on 1 atome d'hydrogène, il devient radical univalent (C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)' : c'est l'*éthyle*, radical de l'alcool ordinaire, qui peut remplacer 1 atome d'hydrogène dans une molécule d'eau en fournissant précisément cet alcool

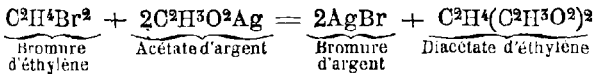


Si, au lieu d'un atome, on enlève 2 atomes d'hydrogène à l'éthane, le reste C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> doit être bivalent : c'est, en effet, la capacité de saturation de ce corps, l'*éthylène*, qui, comme on sait, se combine directement à 2 atomes de chlore, de brome, ou d'iode. Ce radical doit aussi pouvoir remplacer 2 atomes d'hydrogène dans une double molécule d'eau : l'expérience a confirmé cette prévision.

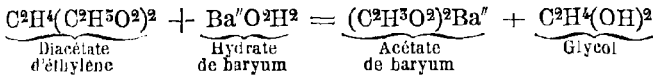
C'est, guidé par ces considérations théoriques, que Wurtz réalisa, en 1856, la synthèse du premier alcool diatomique, le *glycol éthylénique*.

Il obtint ce corps en traitant le bromure d'éthylène par l'acé-

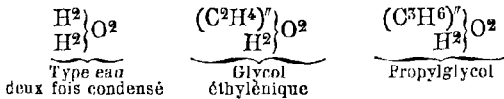
tate d'argent, ce qui a donné d'abord l'éther diacétique de l'alcool cherché :



Puis cet éther, décomposé par la baryte et l'eau, a fourni le glycol :



Le *propylène*  $\text{C}^3\text{H}^6$ , radical intermédiaire entre le glycéryle et le propyle, diffère du propane par 2 atomes d'hydrogène en moins, il est donc biatomique et capable, lui aussi, de se substituer à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'eau condensées, en donnant un autre alcool biatomique, le *propylglycol*.



Dans les molécules de ces alcools, les 2 restes de l'eau (OH) se trouvent soudés par l'intermédiaire des radicaux bivalents éthylène et propylène.

Comme on voit, la découverte importante des glycols et d'autres qui lui ont succédé, sont venues démontrer d'une manière éclatante l'exactitude des idées théoriques sur lesquelles on s'appuyait.

On savait maintenant à quelle cause il fallait attribuer la variation dans la valence ou atomicité des radicaux composés de carbone et d'hydrogène. On pouvait aisément fixer cette atomicité ; il suffisait, pour cela, de remonter au carbure d'hydrogène saturé renfermant le même nombre d'atomes de carbone : la différence entre les atomes d'hydrogène exprimait l'atomicité du radical. Nous avons vu d'ailleurs précédemment, page 213, comment M. Kékulé a trouvé la loi de saturation des carbures  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ .

Connaissant le mode de génération des radicaux dérivés des hydrocarbures saturés, on pouvait étendre et appliquer le même principe à la formation de tous les radicaux composés quels qu'ils soient ; car tous peuvent être dérivés de combinaisons sa-

turées, par soustraction d'un ou de plusieurs atomes de même nature ou de nature différente, et leur atomicité est précisément mesurée par la grandeur de cette soustraction qui représente une quantité variable d'atomes d'hydrogène.

Ces considérations s'appliquent aux composés minéraux aussi bien qu'aux composés organiques. La valence des radicaux composés, en général, inorganiques ou organiques, dépend donc de leur état de saturation.

De la notion de la valence ou atomicité des radicaux composés à celle des éléments ou radicaux simples, il n'y avait pas loin. Cette extension ne se fit pas longtemps attendre.

On reconnut que la propriété de se substituer à 1, 2, 3, etc., atomes d'hydrogène, n'appartient pas seulement aux radicaux composés, mais qu'elle est commune aux éléments ou radicaux simples qui furent dès lors distingués en éléments uni, bi, tri-valents, etc. A vrai dire, pour ce qui est des métalloïdes, il y avait longtemps que l'atomicité de chacun de ces corps simples était connue et admise sous une autre forme de langage. En effet, dès 1827, Dumas avait groupé les métalloïdes en familles, et cette division était basée sur la capacité de combinaison de ces éléments relativement à l'hydrogène.

« La classification des corps non métalliques, disait Dumas, est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène et sur le rapport en volume des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation » (1). De fait, il classait les corps suivant le principe de l'atomicité. A l'exception du bore, qui a dû quitter la place que lui avait assignée Dumas, les autres métalloïdes se trouvent rangés d'après la nouvelle doctrine (2). (Voir cette classification, chapitre XVI).

### III

Revenons aux radicaux composés. Nous avons fait remarquer que tous, quelle que soit leur nature, se rattachent à des molé-

(1) Dumas, *Annales de chimie et de physique*, t. LV, p. 199.

(2) Dumas plaçait le bore à côté du carbone et du silicium; mais cet élément est trivalent et ne se rapproche que physiquement des deux autres qui sont quadrivalents.



cules saturées, dont ils dérivent par perte de 1 ou de plusieurs atomes. Les molécules sont dites saturées quand les valences de leurs atomes sont entièrement satisfaites. Que l'on enlève à de pareilles molécules des atomes ou des groupes d'atomes représentant 1, 2, 3, etc., valences ou atomicités, les résidus de ces molécules ainsi mutilées, autrement dit les radicaux, deviendront respectivement univalents, bivalents, trivalents, etc.

Le groupement  $(AzH^2)$  est un radical, l'*amidogène* : il dérive de la molécule saturée  $AzH^3$  l'ammoniaque, par perte de 1 atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène étant univalent, l'amidogène est par cela même également univalent  $(AzH^2)'$ .

Si l'on enlève à l'acide oxalique  $C^2O^2(OH)^2$ , deux groupes  $(OH)'$  qui sont univalents, le reste de la molécule sera, par le fait de cette perte, un radical bivalent l'*oxalyle*  $(C^2O^2)'$ , et ainsi de suite.

Le tableau ci-après montre toutes les relations de ce genre. La première colonne contient un certain nombre de radicaux composés ; la seconde, les atomes ou les groupes d'atomes qu'il faut ajouter à ces radicaux pour former les molécules complètes ou saturées ; la troisième, ces molécules.

Radicaux univalents.	Molécules saturées.
Oxhydryle $(OH)'$ + H	= $H^2O$ Eau.
Amidogène $(AzH^2)'$ + H	= $AzH^3$ Ammoniaque.
Antimonyle $(SbO)'$ + Cl	= $SbOCl$ Chlorure d'antimonyle
Uranyle $(UO)'$ + Cl	= $UOCl$ Chlorure d'uranyle.
Cyanogène $(CAz)'$ + H	= $CAzH$ Acide cyanhydrique
Méthyle $(CH^3)'$ + H	= $CH^4$ Méthane.
Ethyle $(C^2H^3)'$ + H	= $C^2H^6$ Ethane.
Propyle $(C^3H^7)'$ + H	= $C^3H^8$ Propane.
Butyle $(C^4H^9)'$ + H	= $C^4H^{10}$ Butane ou tétrane.
Phényle $(C^6H^5)'$ + H	= $C^6H^6$ Benzène.
Azotyle $(AzO^2)'$ + $(OH)'$	= $AzO^2.OH$ Acide azotique.
Nitrosyle $(AzO)'$ + $(OH)'$	= $AzO.OH$ Acide azoteux.
Formyle $(CHO)'$ + $(OH)'$	= $CHO.OH$ Acide formique.
Acétyle $(C^2H^3O)'$ + $(OH)'$	= $C^2H^3O.OH$ Acide acétique.
Butyryle $(C^4H^7O)'$ + $(OH)'$	= $C^4H^7O.OH$ Acide butyrique
Benzoyle $(C^7H^5O)'$ + $(OH)'$	= $C^7H^5O.OH$ Acide benzoïque.

Radicaux bivalents.	Molécules saturées.
Imidogène (AzH) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = AzH <sup>3</sup> Ammoniaque.
Carbonyle (CO) <sup>''</sup>	+ O <sup>''</sup> = CO <sup>2</sup> Anhydride carbonique
Sulfuryle (SO <sup>2</sup> ) <sup>''</sup>	+ 2(OH) <sup>'</sup> = SO <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup> Acide sulfurique
Ethylène (C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> Ethane.
Ethylène (C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>''</sup>	+ Br <sup>2</sup> = C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> Bromure d'éthylène.
Propylène (C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> ) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> Propane ou tritane.
Butylène (C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> ) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> Butane ou tétrane.
Amylène (C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> ) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> Pentane.
Phénylène (C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>''</sup>	+ H <sup>2</sup> = C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> Benzine.
Oxalyle (C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>''</sup>	+ 2(OH) <sup>'</sup> = C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup> Acide oxalique.
Lactyle (C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O) <sup>''</sup>	+ 2(OH) <sup>'</sup> = C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O(OH) <sup>2</sup> Acide lactique.
Succinyle (C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>''</sup>	+ 2(OH) <sup>'</sup> = C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup> Acide succinique.

Radicaux trivalents (1).	Molécules saturées.
Méthényle (CH) <sup>'''</sup>	+ H <sup>3</sup> = CH <sup>4</sup> Méthane.
Ethényle (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) <sup>'''</sup>	+ H <sup>3</sup> = C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> Ethane.
Glycéryle (C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> ) <sup>'''</sup>	+ H <sup>3</sup> = C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> Propane.
Glycéryle (C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>'''</sup>	+ 3(OH) <sup>'</sup> = C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> (OH) <sup>3</sup> Glycérine.
Phosphoryle (PhO) <sup>'''</sup>	+ Cl <sup>3</sup> = PhOCl <sup>3</sup> Chlorure de phosphoryle.
Phosphoryle (PhO) <sup>'''</sup>	+ 3(OH) = PhO(OH) <sup>3</sup> Acide phosphorique.

Radicaux quadrivalents.	Molécules saturées.
Acétylène (C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ) <sup>iv</sup>	+ H <sup>4</sup> = C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> Ethane.
Allylène (C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>v</sup>	+ H <sup>4</sup> = C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> Propane ou tritane.
Crotonylène (C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> ) <sup>v</sup>	+ H <sup>4</sup> = C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> Butane ou tétrane.
Propylacétylène (C <sup>5</sup> H <sup>8</sup> ) <sup>iv</sup>	+ H <sup>4</sup> = C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> Pentane.

#### IV

On a déjà mentionné ce fait qu'il y a des radicaux isolables et d'autres qui ne le sont pas. En général, ceux d'atomicité paire peuvent exister à l'état libre, tandis que ceux d'atomicité

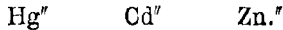
(1) Les radicaux hydrocarbonés trivalents peuvent, dans certains cas, jouer le rôle de groupements univalents. Le radical C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>, par exemple, n'est qu'incomplètement saturé dans les composés allyliques, tels que l'*iodure d'allyle* C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>I, l'*alcool allylique*, C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>(OH), etc. On donne alors à ce radical le nom d'*allyle*.

impaire ne peuvent s'obtenir que combinés à eux-mêmes ou à d'autres corps.

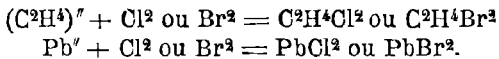
Parmi les radicaux simples bivalents, il en est qui ne peuvent exister à l'état libre qu'unis à eux-mêmes. Tels sont l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure, dont les molécules sont :



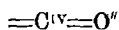
tandis que le mercure, le cadmium, le zinc, ont une molécule qui se confond avec l'atome ; ils sont donc à l'état de liberté :



L'éthylène, le propylène, le butylène, etc., le carbonyle ou oxyde de carbone, le sulfuryle ou gaz sulfureux, radicaux composés bivalents, sont, comme on sait, facilement isolables. Il en est de même de l'acétylène, de l'allylène, etc. Tous ces corps entrent directement en combinaison : leur valeur de substitution mesure aussi leur valeur de combinaison. Ainsi l'éthylène ( $\text{C}^2\text{H}^4$ )'', qui peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène dans une double molécule d'eau, peut se combiner directement à 2 atomes de chlore ou de brome, tout comme le ferait un métal, le cuivre ou le plomb, par exemple :



De même, le sulfuryle ou gaz sulfureux ( $\text{SO}^2$ )'', qui peut remplacer 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'eau, est capable de s'unir aussi à 2 atomes de chlore pour former le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$ . Le carbonyle ( $\text{CO}$ )'' peut également fixer 2 atomes de chlore : il donne ainsi l'oxychlorure de carbone ou chlorure de carbonyle  $\text{COCl}^2$ . L'acétylène est à même de fixer non-seulement 2 mais 4 atomes de chlore ( $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ ) ; il en est ainsi également de ses homologues supérieurs allylène, crotonylène et propylacétylène. Et l'atomicité ou valence de tous ces radicaux est liée à la valence des éléments qu'ils contiennent ; elle résulte de la non-saturation de ceux-ci. Pour ne prendre qu'un seul exemple, à quoi faut-il attribuer la bivalence du radical carbonyle ( $\text{CO}$ )'' ? A l'élément carbone, qui est quadrivalent et dont 2 atomicités ou valences seulement sont satisfaites par l'oxygène bivalent, qui lui est uni. Il reste donc 2 atomicités libres, comme le montre le schéma suivant :



et ces 2 atomicités peuvent attirer et fixer 2 atomes d'un élément univalent, ou un seul atome d'un élément bivalent.

Telle est la raison d'être du radical bivalent carbonyle (CO)'.

Quant aux radicaux d'atomicité impaire, les tentatives que l'on a faites pour les isoler ont montré qu'aucun d'eux ne peut exister à l'état libre.

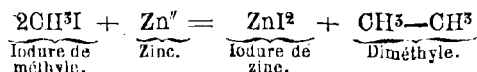
Ainsi, les radicaux simples univalents H, Cl, Br, I, etc., sont à l'état libre



c'est-à-dire qu'ils sont combinés à eux-mêmes.

Il en est ainsi dans l'immense majorité des cas, pour les radicaux composés, de valence impaire. L'hypoazotide fait exception à cette règle ; sa molécule a pour formule  $AzO^2$  au lieu de  $(AzO^2 - AzO^2) = Az^2O^4$ , comme le voudrait la théorie, puisque l'expérience montre que  $AzO^2$  se substitue à 1 atome de H ou de Cl ou de Br dans un corps saturé. La molécule de l'hypoazotide paraît être réellement double, à basse température, mais à mesure que celle-ci s'élève,  $Az^2O^4$  se dissocie de plus en plus en 2 molécules  $AzO^2$  occupant chacune 2 volumes, le dédoublement complet ayant lieu à 150°. Les recherches ingénieuses de M. Salet d'une part, et de MM. L. Playfair et Wanklyn d'autre part, ont apporté des arguments nouveaux en faveur de cette opinion. Le bioxyde d'azote, qui se comporte dans certaines circonstances comme radical univalent (*nitrosyle*), a pour formule  $AzO$  et non  $Az^2O^2$  ; il constitue donc aussi une exception.

L'une des méthodes, qui ont été employées dans le but de séparer certains radicaux univalents, ceux des alcools monoatomiques saturés, est due à Frankland (1848). Elle consiste à chauffer leurs iodures avec du zinc, en vase clos à 140° ou 150°. Si l'on traite ainsi l'iodure de méthyle  $CH^3I$ , il se fait de l'iodure de zinc, et l'on obtient un gaz dont la composition centésimale est bien représentée par la formule  $CH^3$ , mais dont la densité gazeuse répond à la formule double  $CH^3 - CH^3 = C^2H^6$  : C'est le diméthyle ou éthane. Ce corps prend naissance suivant l'équation :



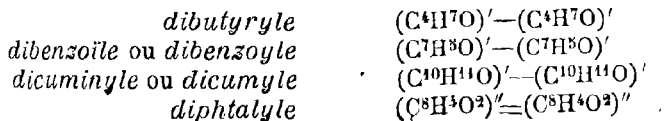
Et ce n'est pas seulement la densité gazeuse qui indique que la formule  $\text{CH}^3$  doit être doublée, les réactions chimiques prouvent aussi que c'est bien au composé  $\text{C}^2\text{H}^6$  et non à  $\text{CH}^3$  que l'on a affaire. En effet, ce carbure traité par le chlore donne des dérivés chlorés par substitution du chlore à l'hydrogène. Or, parmi ces produits, il en est un, que l'on peut obtenir avec quelques précautions, qui a pour formule minimum  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}=2$  volumes. Il est donc évident que le chlore agit sur un composé  $\text{C}^2\text{H}^6$  et non  $\text{CH}^3$ , sans quoi l'on aurait  $\text{CH}^2\text{Cl}$  par substitution ou  $\text{CH}^3\text{Cl}$  par addition.

Ainsi, lorsque le méthyle  $\text{CH}^3$ , l'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5$ , le propyle  $\text{C}^3\text{H}^7$  et tous les radicaux des alcools monoatomiques saturés deviennent libres, ils se doublent en s'unissant à eux-mêmes. Le méthyle, comme nous l'avons vu, devient  $\text{CH}^3-\text{CH}^3=\text{C}^2\text{H}^6=2$  vol. ; l'éthyle devient de même  $\text{C}^2\text{H}^5-\text{C}^2\text{H}^5=\text{C}^4\text{H}^{10}=2$  vol. ; le propyle  $\text{C}^3\text{H}^7-\text{C}^3\text{H}^7=\text{C}^6\text{H}^{14}=2$  vol, et ainsi de suite. Il en est de même de tous les autres radicaux d'atomicité impaire : L'oxhydride  $\text{OH}$  ne peut être isolé ; lorsqu'il devient libre, on a  $\text{OH}-\text{OH}=\text{H}^2\text{O}^2=2$  vol. : c'est l'eau oxygénée. Le cyanogène libre est également  $\text{CAz}-\text{CAz}=\text{C}^2\text{Az}^2=2$  vol.

Comme tous les radicaux univalents, l'acétyle ( $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ )' ne peut exister à l'état de liberté. Quand on cherche à le séparer des combinaisons où il est engagé, il devrait se doubler pour donner l'acétylure d'acétyle ou diacétyle ( $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ )'—( $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ )'. Cependant ce composé n'a pas encore été obtenu. M. Freund n'a pu réussir à le préparer par l'action du sodium sur le chlorure d'acétyle  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{Cl}$ , alors que cette même action du sodium sur le chlorure de butyryle permet d'isoler le dibutyryle, comme l'indique l'équation :



Parmi les radicaux des acides organiques, on n'a pu obtenir jusqu'ici à l'état de combinaison double que ceux des acides butyrique, benzoïque, cuminique et phtalique. Ces radicaux doublés s'appellent :



Pour ce qui est des radicaux trivalents qui contiennent du carbone, ils s'unissent également à eux-mêmes, lorsqu'on les met en liberté, et ils donnent alors des hydrocarbures appartenant à la série  $C^nH^{2n-2}$ .

V

La théorie de l'atonicité ou valence des éléments permet de se rendre compte facilement de ce fait que les groupes  $CH^3$ ,  $C^2H^8$ ,  $C^3H^7$ ,  $CAz$ ,  $C^2H^3O$ ,  $C^4H^7O$ ,  $C^3H^8$ ,  $PhO$ , etc., tous radicaux d'atonicité impaire, n'existent pas et ne sauraient exister, tels qu'ils sont. Pour les radicaux renfermant du carbone, il faut rechercher la raison de cette impossibilité dans l'atonicité de cet élément, atonicité qui est égale à 4, c'est-à-dire d'ordre pair. Or, dans tous les groupements précités et dans beaucoup d'autres analogues, le carbone échange avec les autres éléments un nombre impair d'unités de saturation. On n'a donc ainsi que des molécules incomplètes, qui ne peuvent acquérir une existence individuelle qu'en comblant les lacunes qu'elles présentent. Le méthyle  $CH^3$ , par exemple, ne peut exister puisque 3 seulement des valences du carbone y sont saturées par de l'hydrogène. Aussi lorsqu'on cherche à séparer ce radical, il complète sa molécule par l'adjonction d'un atome ou d'un groupe univalent. C'est là l'origine des molécules saturées suivantes :

$CH^3H$  Hydrure de méthyle ou méthane.

$CH^3Cl$  Chlorure de méthyle.

$CH^3Br$  Bromure de méthyle.

$CH^3I$  Iodure de méthyle.

$CH^3(OH)$  Hydrate de méthyle.

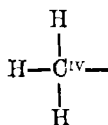
$CH^3(CAz)$  Cyanure de méthyle.

$CH^3(CH^3)$  Diméthyle ou Ethane.

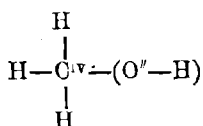
Rien de particulier à dire sur les 4 premiers termes où la saturation du carbone se voit clairement. Mais il n'est pas inutile d'expliquer comment l'annexion du groupe OH (dans l'hydrate de méthyle) complète la saturation du carbone de  $CH^3$  (1).

(1) On pourrait se contenter de dire que le groupe (OH) étant monovalent, vient saturer la quatrième atonicité du carbone. Mais la manière dont on en-

L'atome d'oxygène, qui est bivalent, ne pourrait se fixer sur  $\text{CH}^3$ ; car ce groupe ne présente qu'un seul point d'attache, comme il est facile de le voir dans le schéma :

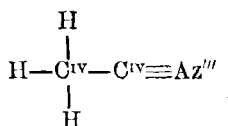


Cet atome d'oxygène entraîne alors 1 atome d'hydrogène attaché à lui par l'une de ses valences, et par l'autre valence il se fixe sur le carbone du groupe  $\text{CH}^3$ , de sorte que l'on a la figure suivante :

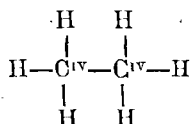


On voit que le quatrième atome d'hydrogène n'est pas en rapport direct avec le carbone et qu'il n'est fixé sur ce corps que par l'intermédiaire de l'oxygène ; on voit aussi pourquoi le groupe (OH) oxyhydre est univalent.

Dans le cyanure de méthyle  $\text{CH}^3-\text{CAz}$ , l'atome de carbone du radical cyanogène, qui a fixé déjà 1 atome d'azote trivalent, échange d'autre part une atomicité avec l'atome de carbone du groupe  $\text{CH}^3$ ; il en résulte que le noyau  $\text{C}^2$  de la molécule est saturé, comme l'indique la figure schématique :



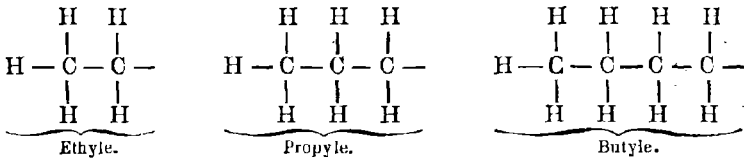
Enfin, dans le diméthyle ou éthane  $\text{H}^3\text{C}-\text{CH}^3$ , les 2 atomes de carbone échangent chacun une atomicité et complètent ainsi leur saturation.



visage aujourd'hui les radicaux composés exige qu'on aille plus au fond des choses, c'est-à-dire qu'il faut ici faire voir pourquoi (OH) est univalent et montrer comment les 2 atomes, qui constituent ce groupe, se fixent sur  $\text{CH}^3$ .

VI

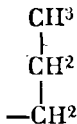
Considérons les radicaux hydrocarbonés éthyle  $C^2H^3$ , propyle  $C^3H^7$  et butyle  $C^4H^9$ . Comme le méthyle, ils sont univalents, et nous nous rendrons compte de cette atomicité en établissant les liens qui unissent leurs atomes.



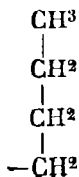
Dans le premier, on voit que l'un des atomes de carbone n'est pas saturé ; car il n'échange qu'une atomicité avec l'autre atome de carbone et 2 atomicités avec l'hydrogène. C'est à cet atome de carbone non saturé que le radical doit la faculté d'attirer et de fixer 1 atome ou un groupe monovalent pour compléter sa molécule. Ce radical peut se formuler de la manière suivante :



Dans le propyle, il y a aussi un atome de carbone qui n'est pas saturé ; de là, l'univalence de ce radical, qui peut être formulé :



Enfin, le butyle est également univalent, par la raison qu'il contient un atome de carbone dont l'une des unités de saturation n'est pas satisfaite. On peut l'écrire :

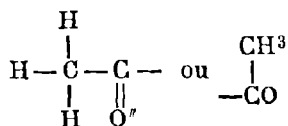




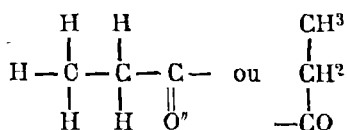
Les radicaux de ce genre se laissent donc partager en groupes atomiques, composés d'atomes de carbone reliés entre eux et d'atomes d'hydrogène répartis entre les atomes de carbone, selon les règles de la valence. Mais, comme l'hydrogène est insuffisant, l'un de ces atomes de carbone n'est pas saturé, et il faut remarquer que c'est sur lui que se fixeront d'autres éléments ou groupes univalents; c'est, en définitive, à cet atome de carbone que le groupe entier, pris en bloc, devra la propriété de fonctionner comme radical.

Les radicaux oxygénés, tels que l'acétyle  $C^2H^3O$ , le propionyle  $C^3H^5O$  et le butyryle  $C^4H^7O$ , qui dérivent des précédents par substitution de  $O'$  à  $H^2$ , sont également univalents, l'un des atomes de carbone conservant, de même que dans le cas précédent, une atomicité disponible. Ces radicaux peuvent d'ailleurs se résoudre aussi en groupes atomiques soudés entre eux par les atomes de carbone.

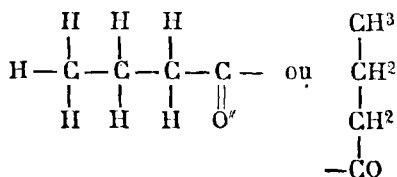
Ainsi l'acétyle, dérivé de l'éthyle, est



Le propionyle, qui dérive du propyle, est représenté par



Le butyryle, dérivé du butyle, a pour formule :



On voit, en résumé, qu'il existe une différence essentielle dans la manière de concevoir les radicaux, d'après la théorie

ancienne d'une part, et d'après la théorie moderne d'autre part. Autrefois, on considérait ces groupements dans leur entier, dans leur ensemble, sans se préoccuper de la raison de leur atomicité; aujourd'hui, on va plus loin : on les dissèque, pour ainsi dire, et la théorie de la valence donne l'explication de leur fonction.

---

## CHAPITRE XIV

### FORMULES DE CONSTITUTION

---

#### I

Les formules ordinaires ou formules brutes des corps composés donnent simplement la nature et le nombre des atomes constituants, sans rien apprendre sur leur mode de groupement dans la molécule. De telles formules sont insuffisantes aujourd'hui. L'étude des synthèses et des décompositions chimiques, d'une part, la doctrine de l'atOMICITÉ, d'autre part, ont permis de saisir et d'établir les relations les plus importantes qui existent entre les atomes des molécules et de représenter schématiquement la structure de celles-ci.

Tels sont l'origine et le but des formules dites de *constitution*.

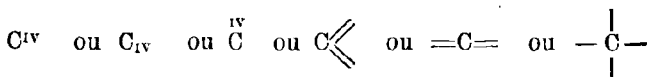
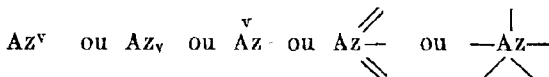
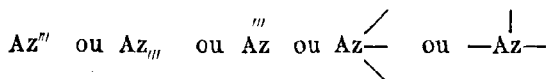
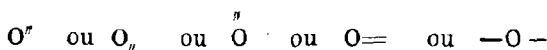
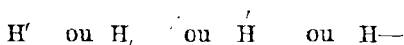
Quand on parle de la *structure* des molécules, il est bien évident que l'on n'entend pas assigner aux atomes la place réelle qu'ils occupent dans l'espace, ni déterminer la forme architecturale des édifices moléculaires : les formules de constitution n'ont jamais eu cette prétention. Basées sur la théorie de la saturation réciproque des éléments et déduites d'un grand nombre de réactions, elles montrent les rapports qui existent entre les atomes des corps composés ; elles rappellent les modes de génération et de dédoublement de ces corps ; elles permettent de prévoir leurs propriétés principales, leurs fonctions et enfin, elles rendent compte de toutes les isoméries ; la facilité avec laquelle elles se prêtent à l'explication de ces phénomènes leur a valu une haute importance.

Pour les besoins de nos démonstrations, nous avons déjà donné quelques formules de constitution, mais, dans ce chapitre,

nous allons entrer dans tous les détails propres à faire saisir la manière de les construire, le sens qu'on doit y attacher et les avantages qu'elles offrent aux chimistes.

Disons d'abord que, pour les établir, on attribue aux éléments les valences qu'ils présentent le plus fréquemment, comme nous l'avons indiqué plus haut (chap. XII).

Rappelons aussi que l'on représente les valences ou atomicités des éléments par des signes (<sup>1</sup>), ou des chiffres placés généralement en haut et à droite des symboles; on les met quelquefois au-dessus ou bien encore en bas et à droite; ajoutons que les valences sont indiquées, dans les formules de constitution, par des traits accolés aux symboles. C'est ainsi que l'on a, pour les 4 éléments qui contribuent à former le plus grand nombre des composés organiques :



Un trait, placé entre deux symboles, indique la neutralisation réciproque ou l'échange de deux unités de saturation; deux traits entre deux symboles représentent l'échange de quatre unités de saturation, deux unités émanant de chacun des éléments, etc.

## II

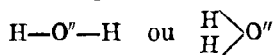
Commençons par établir des formules de constitution très simples, celles de l'acide chlorhydrique, de l'eau, de l'ammoniaque et du méthane ou gaz des marais.

Dans l'acide chlorhydrique HCl, les deux atomes H et Cl sont univalents l'un et l'autre, et ils se saturent réciproquement :

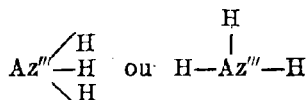


L'eau H<sup>2</sup>O contient un élément bivalent, l'oxygène, et deux atomes d'hydrogène univalents.

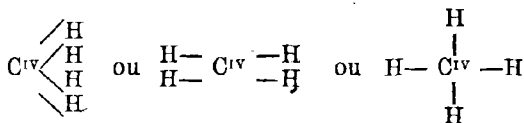
Ces deux derniers ne se saturent pas réciproquement comme dans la molécule d'hydrogène H—H; mais ils sont réunis au moyen de l'oxygène, qui échange une valence avec chacun d'eux, comme le montre la figure



Dans la molécule d'ammoniaque AzH<sup>3</sup>, l'azote trivalent fixe directement les 3 atomes d'hydrogène, et sa formule de constitution est



Enfin, le méthane ou gaz des marais CH<sup>4</sup>, qui résulte de l'union de 4 atomes d'hydrogène à 1 atome de carbone quadri-valent, nous offre la structure moléculaire suivante :



Une foule de corps possèdent une constitution semblable à celle des quatre exemples que nous venons de citer (1). Mettons quelques composés au-dessous de chacun de ces exemples

(1) Les trois premiers de ces exemples représentent des types de Gerhardt. En réalité la théorie des types était un acheminement vers l'atomicité. Beaucoup de formules typiques sont de véritables formules de constitution; il suffit, en effet, pour passer des unes aux autres, de remplacer l'accolade par des traits, comme le font voir les exemples suivants :

Formules typiques.	$\text{H} \}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{K} \}$	$\text{AzO}_2 \}$	$\text{H} \}$	$\text{C}_2\text{H}_5 \}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \} \text{Az} \\ \text{H} \end{array}$
	$\text{Cl} \}$	$\text{H} \}$	$\text{H} \}$	$\text{H} \}$	$\text{H} \}$	$\text{H} \}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \} \text{Az} \\ \text{H} \end{array}$
Formules de constitution.	$\text{H}-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{K} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{AzO}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{Az}$
	Acide chlorhydrique.	Eau.	Hydride de potassium.	Acide azotique.	Acide sulfhydrique.	Alcool	Méthylamine.

qui servira en quelque sorte de chef de file, et le lecteur pourra facilement en grossir le nombre.

H—Cl Acide chlorhydrique.  
 H—Fl Acide fluorhydrique.  
 H—Br Acide bromhydrique.  
 H—I Acide iodhydrique.  
 K—Cl Chlor. de pot.  
 K—I Iod. de pot.  
 Ag—Cl Chlor. d'argent.  
 Etc.....

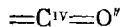
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Az}'' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  Ammoniaque.  
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Pl}'' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  Hydrogène phosphoré.  
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Sn}'' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  Hydrogène antimoné.  
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{As}'' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  Hydrogène arsénié.  
 $\begin{array}{c} \text{K} \\ \diagup \\ \text{Az}'' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  Amidure de pot.  
 Etc.....

H—O''—H Eau.  
 K—O''—H Hydrate de pot.  
 Ag—O''—Ag Oxyde d'argent.  
 Cl—O''—Cl Anhydr. hypochloreux.  
 H—S''—H Acide sulfhydrique.  
 H—Se''—H Acide sélénhydrique.  
 H—Te''—H Acide tellurhydrique.  
 Etc.....

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^{\text{iv}}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  Méthane.  
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}^{\text{iv}}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  Tétrachl. de carbone.  
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}^{\text{iv}}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  Hydrogène silicié.  
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{Si}^{\text{iv}}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  Tétrachl. de silicium.  
 Etc.....

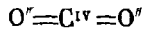
### III

Considérons l'oxyde de carbone CO. Le carbone quadrivalent est saturé dans le méthane CH<sup>4</sup>, mais il ne l'est pas dans l'oxyde de carbone, où il n'est uni qu'à 1 atome d'oxygène bivalent,

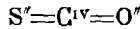


Aussi ce composé, comme nous l'avons déjà vu, fait-il fonction d'un radical bivalent, que l'on désigne ordinairement sous le nom de *carbonyle*. Le carbonyle s'unit facilement à 1 atome

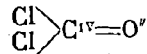
d'oxygène pour donner l'anhydride carbonique, qui est un corps saturé.



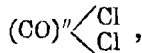
Au lieu d'oxygène, l'oxyde de carbone ou carbonyle pourra fixer du soufre bivalent et produire ainsi de l'oxysulfure de carbone



Les deux valences libres du carbonyle pourront également être satisfaites par 2 atomes d'un élément univalent tel que le chlore. Il se formera alors de l'oxychlorure de carbone

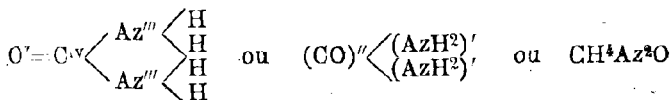


C'est là une formule aussi développée que possible et qui montre pourquoi le radical CO est bivalent ; mais on écrit souvent l'oxychlorure de carbone de la manière suivante :



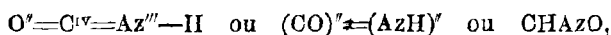
formule plus condensée, que l'on peut appeler *demi-brute*, la formule *brute* étant  $COCl_2$ . On voit que les formules demi-brutes ne présentent pas la décomposition, le développement des radicaux : elles sont d'un usage plus fréquent que les formules complètement développées, parce qu'elles sont plus simples, plus commodes pour l'écriture et qu'elles sont suffisantes dans beaucoup de cas pour l'intelligence des réactions. Mais, d'un autre côté, il est nécessaire de s'habituer à construire les formules développées qui, seules, permettent de se faire une idée nette de l'arrangement atomique dans la molécule et d'interpréter les isoméries que l'on rencontre si souvent en chimie organique. Pour ces motifs, nous donnerons simultanément les formules développées et les autres.

Revenons au carbonyle : ce radical peut fixer 2 *amidogènes*  $(AzH^2)'$  ; on a dans ce cas :



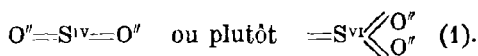
Ces formules représentent l'urée.

Le carbonyle peut encore s'unir à un groupe bivalent *imido-gène* (AzH)<sup>n</sup>, pour former l'acide cyanique :

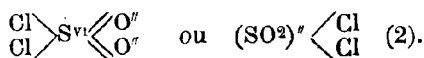


#### IV

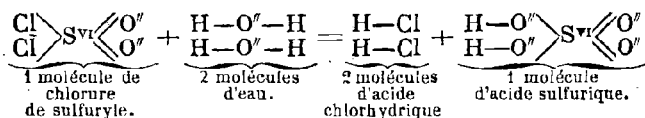
Le gaz sulfureux ou *sulfuryle* SO<sup>2</sup> a pour constitution :



Sous l'influence des rayons solaires, il peut s'unir au chlore et former un liquide volatil, autrefois appelé acide chlorosulfurique, qu'on nomme maintenant chlorure de sulfuryle SO<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> et dont la formule de constitution est la suivante :



Si l'on verse ce composé dans l'eau, il se détruit en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide chlorhydrique :



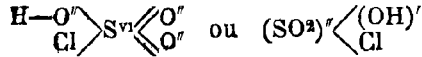
En comparant la composition de l'acide sulfurique ainsi produit à celle du chlorure de sulfuryle, on voit que chacun de ces corps renferme le même noyau ou radical SO<sup>2</sup> et que l'acide sulfurique est formé par ce radical uni à deux groupes ou radicaux

(1) Nous avons déjà vu que l'on peut attribuer au gaz sulfureux ou sulfuryle la formule  $\begin{array}{c} S^{\prime\prime} \\ \diagdown \\ O-O \end{array}$  dans laquelle le soufre serait bivalent comme dans l'hydrogène sulfuré H<sup>2</sup>S. Aujourd'hui, cependant, on admet plus généralement que dans SO<sup>2</sup> le soufre est quadrivalent ou sexvalent. Au cas où on l'y considère comme quadrivalent, il faut nécessairement supposer qu'il développe 2 valences supplémentaires lorsque le sulfuryle fixe du chlore ou de l'oxydyle. Dans le chlorure de sulfuryle et dans l'acide sulfurique le soufre est, en effet, sexvalent.

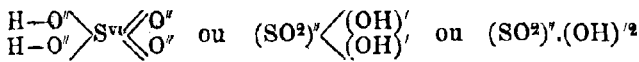
(2) La formule S<sup>''</sup>  $\begin{array}{l} \diagup O^{\prime\prime}-Cl \\ \diagdown O^{\prime\prime}-Cl \end{array}$ , qui pourrait aussi servir à représenter le chlorure de sulfuryle, n'est guère probable, dit Wurtz, « par la raison que l'oxygène ne possède aucune tendance à se fixer sur le chlore et que les propriétés du chlorure de sulfuryle ne sont pas celles d'un corps qui renfermerait des restes hipochloreux OCl et qui serait détonant. »



oxyhydre (OH), qui se sont substitués aux 2 atomes de chlore du chlorure de sulfuryle. On connaît même un composé intermédiaire, obtenu par M. Williamson, qui résulte de la substitution d'un seul oxyhydre à 1 atome de chlore du chlorure : c'est le chloro-hydrate de sulfuryle

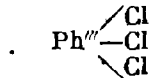


La constitution de l'acide sulfurique  $\text{SO}_4\text{H}_2$  est donc représentée par les formules

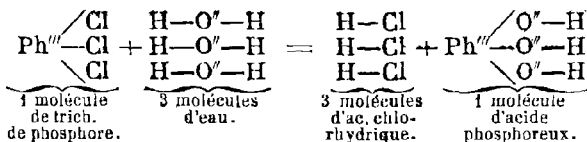


V

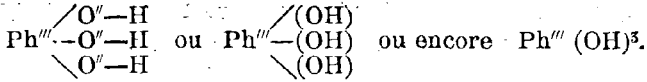
Etablissons les formules de constitution des acides phosphoreux et phosphorique. On sait que le phosphore est tantôt trivalent, tantôt quintivalent ; il est trivalent dans le protochlorure  $\text{PhCl}_3$  :



Versé dans l'eau, ce composé tombe d'abord au fond, puis disparaît ensuite rapidement en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux  $\text{PhO}^5\text{H}_3$ . Représentons cette décomposition par une équation en formules développées :

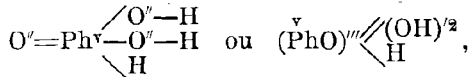


Dans cette réaction, les 3 atomes de chlore du chlorure de phosphore se combinent à 3 atomes d'hydrogène des 3 molécules d'eau en produisant 3 molécules d'acide chlorhydrique, tandis que les 3 résidus univalents de l'eau ou oxyhydres ( $-\text{O}''-\text{H}$ ) prennent la place du chlore, c'est-à-dire qu'ils s'unissent au phosphore pour former l'acide phosphoreux, dont la formule de constitution est, par suite :



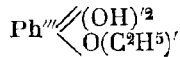
Le phosphore est ici trivalent, comme dans le trichlorure qui est le composé générateur; il est donc logique de formuler ainsi l'acide phosphoreux. Mais, malgré ses 3 oxyhydroyles, cet acide n'est que bibasique; ce qui fait voir qu'il y a lieu de distinguer l'atomicité d'un acide de sa basicité: nous reviendrons plus loin sur cette question.

Plusieurs chimistes, voulant mettre en évidence cette bibasicité de l'acide phosphoreux, lui attribuent la formule suivante :

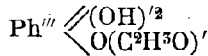


formule dans laquelle le phosphore serait quintivalent.

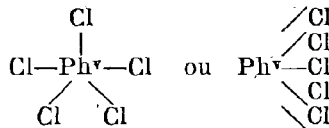
Quelle que soit d'ailleurs celle de ces deux constitutions que l'on admette, il faut remarquer que l'un des 3 atomes d'hydrogène est de l'hydrogène alcoolique, c'est-à-dire qu'il peut être remplacé par un radical d'alcool ou par un radical d'acide. On connaît, en effet, l'acide *éthylphosphoreux*



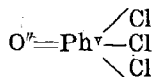
et l'acide *acétylphosphoreux*



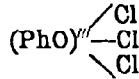
Le phosphore est quintivalent dans le perchlorure  $\text{PhCl}^5$  et dans l'oxychlorure  $\text{PhOCl}^5$ .



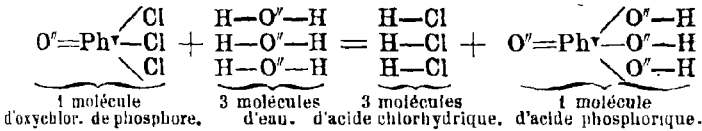
Dans l'oxychlorure deux des valences du phosphore sont satisfaites par 1 atome d'oxygène, les 3 autres le sont par du chlore; ce qui est indiqué par la formule



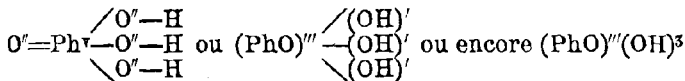
Ce composé est du *chlorure de phosphoryle*, comme les composés précédemment étudiés sont des chlorures de carbonyle et de sulfuryle, avec cette différence pourtant que les radicaux de ces derniers sont bivalents, alors que celui du chlorure dont il est question en ce moment est trivalent. La formule demi-brute de l'oxychlorure de phosphore ou chlorure de phosphoryle est donc :



Introduit dans l'eau, ce corps gagne le fond comme le protochlorure de phosphore et se décompose immédiatement, d'une manière analogue, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique. Voici l'équation, en formules développées, qui représente la réaction :



La constitution de l'acide phosphorique est donc représentée par les formules ci-dessous :



L'acide phosphorique est, comme on voit, de l'hydrate de phosphoryle (1).

Si nous considérons sa formule, la première, nous remarquons que c'est l'élément polyvalent  $\text{Ph}''$  qui est le centre d'attraction des autres atomes. Dans la molécule ainsi faite, le phosphore est en rapport, d'un côté, avec un atome d'oxygène, qui sature deux de ses valences et de l'autre avec 3 atomes d'oxygène sous forme d'oxhydyle, qui viennent combler les 3 unités de saturation restant libres. L'hydrogène n'est attaché au phosphore que par l'intermédiaire de l'oxygène et non directement, comme dans l'hydrogène phosphoré  $\text{PhH}^3$ .

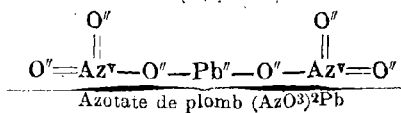
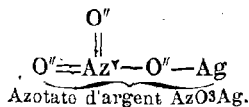
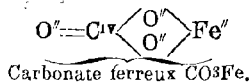
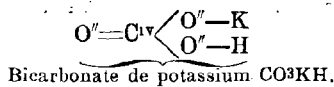
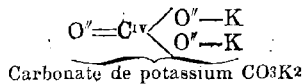
(1) Voir précédemment, p. 178, les critiques que nous avons faites sur les dénominations de ce genre. L'acide phosphorique pourrait être appelé *trioxhydrylate de phosphoryle*, ou simplement *oxhydrylate de phosphoryle*, sachant d'ailleurs que le phosphoryle est trivalent.

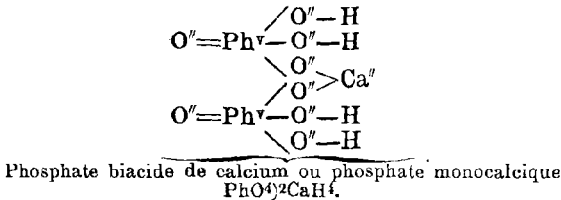
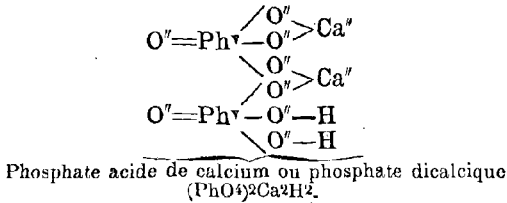
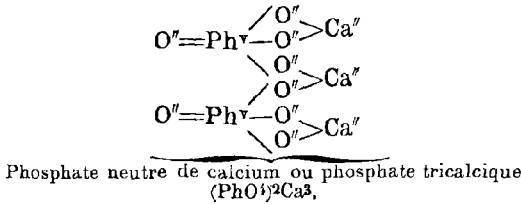
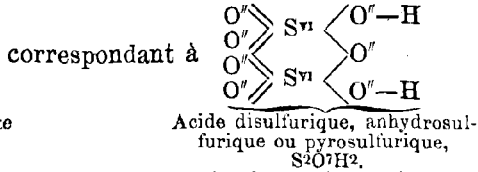
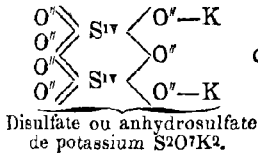
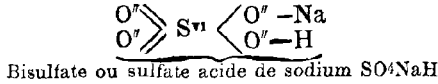
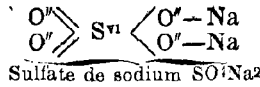
D'après ce qui vient d'être dit, la trivalence du radical phosphoryle s'explique aisément ; elle est la conséquence de la pentatomicité du phosphore : cet élément, n'étant uni qu'à 1 atome d'oxygène bivalent dans  $(PhO)'''$ , conserve encore 3 valences disponibles.

Mais ce qu'il importe de faire remarquer de nouveau et de bien mettre en lumière, c'est que, dans les formules complètement développées, les radicaux ne sont plus représentés comme des groupes séparés, distincts des autres éléments, et ayant en quelque sorte une existence individuelle. Les relations établies, conformément aux principes de l'atomicité, entre les éléments qui constituent une molécule, montrent que les combinaisons forment un ensemble dont tous les atomes sont solidaires et, qu'en résumé, les propriétés des radicaux sont fonction de celles des atomes eux-mêmes.

## VI

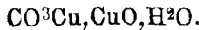
Les formules développées suivantes permettent de se rendre compte de la constitution d'un certain nombre de sels :



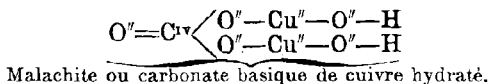


Il a été question plus haut (p. 180), de certains sels basiques, tels que la malachite, le turbith minéral, etc. Voici comment on peut concevoir la constitution de ces composés et de leurs analogues :

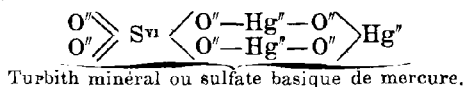
La malachite ou carbonate basique de cuivre a été notée précédemment :



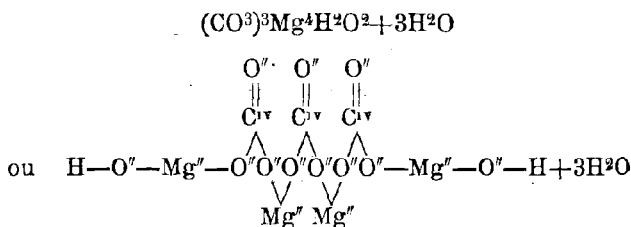
La théorie moderne considère ce sel comme un tout, dans lequel les atomes constituants sont reliés comme suit :



Le turbith minéral ou sulfate basique de mercure  $\text{SO}^4\text{Hg}, 2\text{HgO}$  a pour formule de constitution :

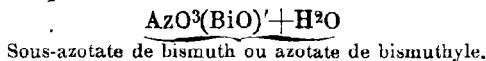


La magnésie blanche (*magnesia alba*) des pharmacies est un hydrocarbonate de magnésium répondant à la formule

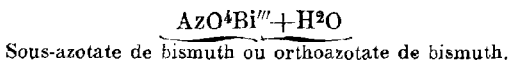


On a été conduit à admettre dans plusieurs sels l'existence de radicaux oxygénés, tels que le *bismuthyle*, l'*uranyle*, l'*antimonyle* ou *stibyle*, le *ferryle*, le *vanadyle*, etc.

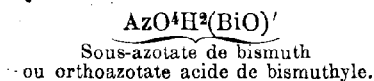
Le sous-azotate de bismuth, par exemple, est considéré par certains chimistes comme étant de l'azotate de bismuthyle, c'est-à-dire comme un sel ordinaire, résultant de la substitution du radical univalent bismuthyle ( $\text{Bi}^{\text{iii}}\text{O}''$ )' à l'atome d'hydrogène de l'acide azotique :



Mais ce sel peut aussi être envisagé comme dérivant de l'acide orthoazotique inconnu  $\text{AzO}^4\text{H}^3$ , correspondant à l'acide orthophosphorique  $\text{PhO}^4\text{H}^3$ , par substitution du bismuth trivalent à  $\text{H}^3$  :



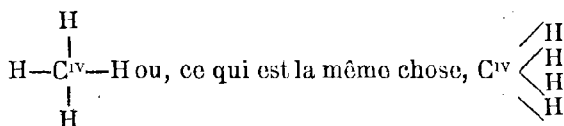
On peut admettre, enfin, que ce composé est de l'orthoazotate acide de bismuthyle :



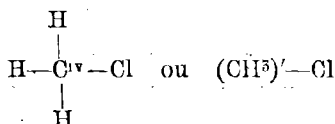
## VII

Proposons-nous maintenant d'établir plus spécialement les formules de constitution d'un certain nombre de molécules organiques.

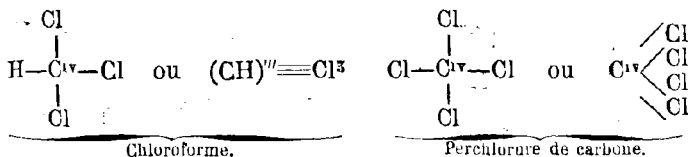
Nous avons vu que la formule du méthane ou gaz des marais ou formène est :



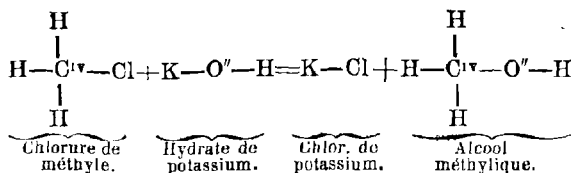
Ce gaz, traité par le chlore, en certaines proportions et dans de certaines conditions, donne du *chlorure de méthyle* ou *éther méthylchlorhydrique*  $\text{CH}^3\text{Cl}$  :



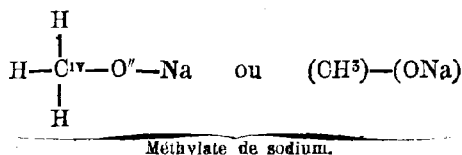
Avec un excès de chlore, il y a production de *chloroforme*,  $\text{CHCl}^3$  et, finalement, de *perchlorure de carbone*  $\text{CCl}^4$ .



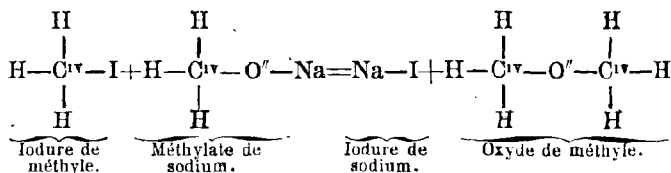
Prenez le chlorure de méthyle  $\text{CH}^3\text{Cl}$ , et chauffons-le avec une solution de potasse, pendant longtemps, il se convertira en *alcool méthylique*  $\text{CH}^4\text{O}$  :



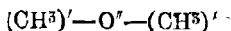
On voit que, dans ce composé (alcool méthylique), des 4 atomes d'hydrogène, 3 seulement sont attachés directement au carbone, le 4<sup>me</sup> n'y est fixé que par l'intermédiaire de l'oxygène, c'est-à-dire sous forme d'oxhydride. Il en résulte qu'ils n'ont pas tous les mêmes propriétés ; celui qui appartient à l'oxhydride peut être remplacé par un métal alcalin, potassium ou sodium : on l'appelle hydrogène typique. Le remplacement s'effectue en faisant agir directement le métal sur l'alcool ; on a alors un méthylate alcalin :



Que l'on chauffe l'alcool méthylique avec 2 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on obtiendra un gaz incolore, qui peut être liquéfié sous l'action d'un froid très intense : c'est l'*oxyde de méthyle* ou *éther méthylique*, qui est à l'alcool méthylique ce que l'éther ordinaire est à l'alcool éthylique. Ce même composé s'obtient encore par l'action du chlorure ou de l'iodure de méthyle sur le méthylate de sodium, comme le montre l'équation suivante :



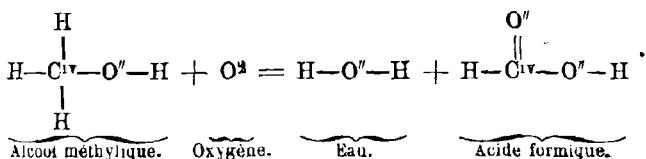
L'oxyde de méthyle ou éther méthylique a donc une constitution représentée par la figure schématique ci-dessus ; sa formule demi-brute est par suite :



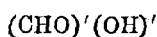


Ce corps est formé par deux groupes *méthyle*, univalents, réunis par l'intermédiaire de l'oxygène bivalent. Sa formule brute est C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O, la même que celle de l'alcool éthylique ; mais nous verrons que la structure moléculaire de ce dernier est bien différente, et c'est là précisément l'un des avantages de cette notation de montrer comment deux corps qui renferment le même nombre d'atomes, unis dans les mêmes proportions, (corps isomères) diffèrent par leurs propriétés. Ce point de vue est tellement important que nous y reviendrons avec tous les détails qu'il comporte.

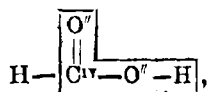
Reprenons l'alcool méthylique CH<sup>3</sup>(OH) ; plaçons-le sous une cloche en présence d'une soucoupe contenant du noir de platine, de façon que ses vapeurs mélangées d'air arrivent au contact du métal : on constatera, au bout de quelque temps, que le liquide aura pris une réaction fortement acide. Un nouveau corps se sera produit par l'oxydation lente de l'esprit de bois, l'*acide formique*.



La formule demi-brute de l'acide formique e :



On remarque, dans la formule développée

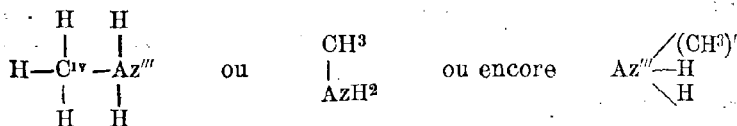


un groupement particulier (entouré d'un encadrement)

$\begin{array}{l} \text{O}'' \\ || \\ -\text{C}'-\text{O}''-\text{H} \end{array}$  ou (CO<sup>2</sup>H)', qui se retrouve dans presque tous les acides organiques : il est caractéristique de la fonction acide pour ces composés.

En faisant agir à chaud une solution aqueuse d'ammoniaque sur de l'iodure de méthyle, on obtient l'iodhydrate d'une base

appelée *méthylamine* et qui représente de l'ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupe méthyle. Traité par la potasse, cet iodhydrate laisse dégager la méthylamine, gaz très soluble dans l'eau et qui a une forte odeur ammoniacale. Sa constitution est représentée par la formule



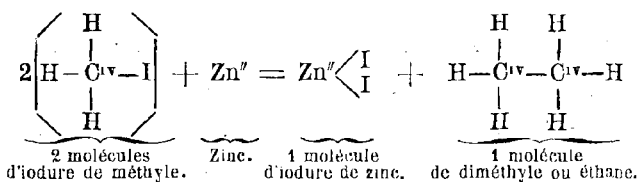
Dans ce composé, la quatrième atomicité du carbone est saturée par de l'azote trivalent, qui traîne à sa suite 2 atomes d'hydrogène, lesquels lui sont nécessaires pour satisfaire ses deux autres valences.

Passons à la structure de certains composés à 2 atomes de carbone.

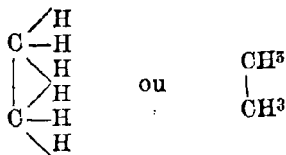
### VIII

En partant de l'un des corps précédents à 1 atome de carbone, nous pouvons créer d'autres molécules plus complexes renfermant 2 ou plusieurs atomes de carbone.

Si l'on chauffe de l'iodure ou du chlorure de méthyle avec du zinc ou du sodium dans des tubes scellés à la lampe, il se formera de l'iodure ou du chlorure de sodium ou de zinc et un gaz contenant 2 atomes de carbone : c'est le *diméthyle* ou *éthane* ou *deutane* ou *hydrure d'éthyle*  $\text{C}^2\text{H}^6$ . L'équation suivante rend compte de cette réaction :



On formule encore le diméthyle comme il est indiqué ci-après :



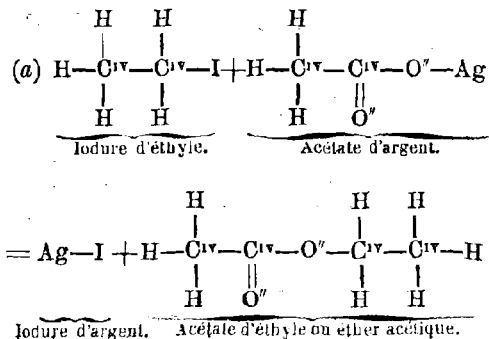
D'après son mode de formation, on voit que ce composé n'est autre que du méthane  $\text{CH}^4$ , dans lequel 1 atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe méthyle  $\text{CH}^3$ .

Chacun des atomes de carbone échange avec l'autre une atomicité et se trouve, par conséquent, saturé comme dans le méthane lui-même, ce qui est d'ailleurs indiqué par les schémas de structure.

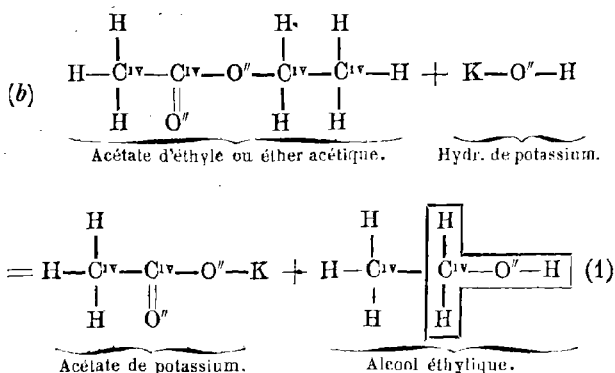
L'hypothèse, qui consiste à admettre que les 2 atomes de carbone de l'éthane sont unis l'un à l'autre au moins par l'échange d'une atomicité émanée de chacun d'eux, trouve son point d'appui le plus puissant dans ce fait que l'on peut dériver régulièrement de ce composé divers corps renfermant tous 2 atomes de carbone, tels que le chlorure d'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ , l'alcool éthylique  $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$ , le chlorure d'éthylène  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ , l'aldéhyde  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ , etc.

Il est facile de voir quelle est la constitution de l'un de ces dérivés, l'alcool ordinaire ou alcool éthylique  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ . M. Berthelot l'a obtenu synthétiquement en partant de l'iodure d'éthyle ou éther iodhydrique  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ .

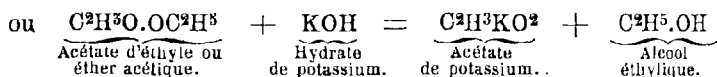
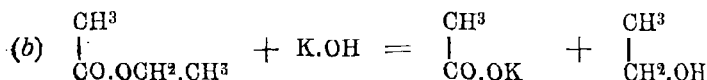
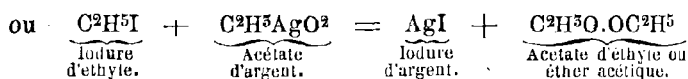
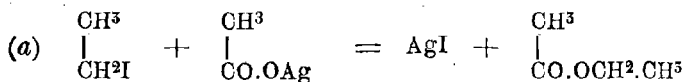
Ce composé, traité par l'acétate d'argent, donne naissance à de l'iodure d'argent et à de l'acétate d'éthyle ou éther acétique.



L'acétate d'éthyle, bouilli avec une solution aqueuse de potasse caustique, fournit de l'acétate de potassium et de l'alcool :



Il est plus commode d'écrire ces équations *a* et *b* de la manière suivante :



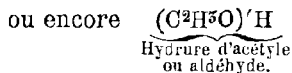
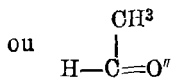
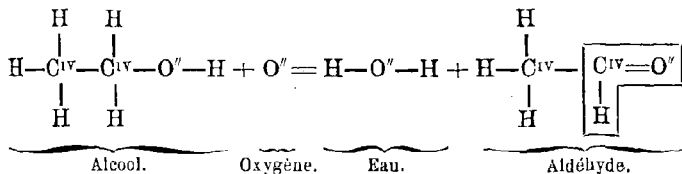
La formule développée de l'alcool nous montre que ce composé est de l'éthane  $\text{C}^2\text{H}^6$ , dans lequel 1 atome d'hydrogène a été remplacé par un oxhydryle (OH)'. Elle nous fait voir aussi que les 2 atomes de carbone sont unis entre eux comme dans

(1) Cette formation d'alcool ne pourrait guère être réalisée immédiatement par l'action de la potasse sur l'iode d'éthyle; elle a lieu, au contraire, facilement en passant par l'intermédiaire de l'éther acétique ou de tout autre composé analogue (M. Berthelot).

l'éthane et que l'atome d'oxygène n'est attaché qu'à un seul atome de carbone et à un atome d'hydrogène, autrement dit, l'oxygène se trouve dans la molécule sous forme d'oxhydryle. Cette constitution de l'alcool est donc bien différente de celle de l'oxyde de méthyle, son isomère, dans lequel l'atome d'oxygène est uni aux 2 atomes de carbone (v. plus haut p. 248). On s'explique alors que ces deux corps n'aient pas les mêmes propriétés.

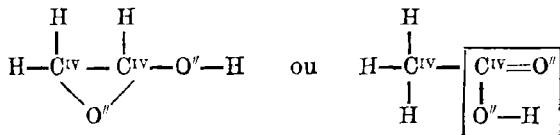
Faisons remarquer encore que la structure moléculaire de l'alcool met en évidence un groupement spécial  $-(\text{CH}^2.\text{OH})$ , qui caractérise les alcools primaires.

Par l'oxydation ménagée de l'alcool, on obtient de l'aldéhyde (alcool déshydrogéné)  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$  :



Nous voyons également ici un groupement d'atomes  $-(\text{CHO})$ , qui s'observe chez tous les corps remplissant la fonction d'aldéhyde.

L'oxydation plus avancée de l'alcool amène la substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène de la molécule de ce corps. Mais cette substitution pourrait se faire de deux manières différentes, ce qui déterminerait les deux formules de constitution suivantes pour l'acide acétique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  :



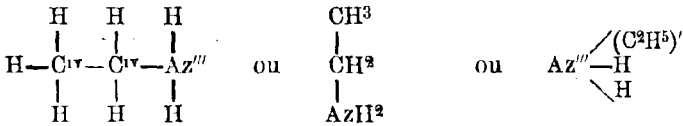
C'est la seconde formule qui est en conformité avec les faits

et qui, par conséquent, doit être adoptée. Nous y rencontrons le groupement  $\text{—C=O}''$  ou  $(\text{CO,OH})$  ou  $(\text{CO}^2\text{H})'$ , que nous avons



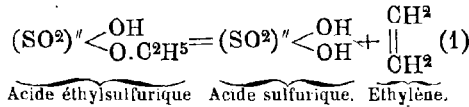
déjà signalé dans l'acide formique et qui se retrouve dans la plupart des acides organiques.

L'éthylamine  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ , qui provient de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'iodure d'éthyle, a pour formule de constitution :

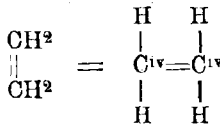


### IX

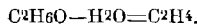
L'éthylène  $\text{C}^2\text{H}^4$  s'obtient, comme on sait, en chauffant de l'alcool avec de l'acide sulfurique. On peut admettre qu'il provient de la décomposition de l'acide éthylsulfurique qui s'est d'abord formé, ce qu'indique l'équation suivante :



Dans cette équation, nous avons formulé l'éthylène comme un corps saturé :

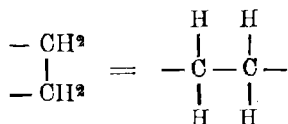


(1) On pourrait croire qu'il s'agit plutôt ici d'une simple déshydratation de l'alcool sous l'influence de l'acide sulfurique.



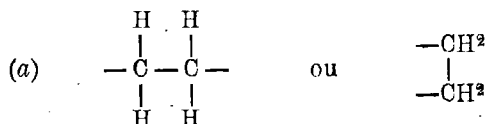
Mais, si l'on considère que l'on obtient le meilleur rendement en laissant en contact l'alcool et l'acide sulfurique, pendant vingt-quatre heures environ avant de chauffer le mélange, on est conduit à admettre que l'éthylène provient de la décomposition de l'acide éthylsulfurique dans lequel s'est presque entièrement changé l'alcool au préalable (*Wilm et Hanriot*).

Mais plusieurs chimistes lui attribuent la structure ci-dessous :



Cette dernière formule représente un radical bivalent. Quelle est celle des deux constitutions mentionnées qu'il convient d'adopter? — C'est ce que nous allons examiner (1).

L'éthylène et tous les autres carbures éthyléniques dérivent des carbures saturés  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$  par perte de 2 atomes d'hydrogène; ces carbures répondent, par suite, à la formule générale  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ . Il subsiste donc dans leur molécule 2 lacunes qui peuvent être comblées par des additions, telles que celles du chlore, du brome, des acides et même de l'oxygène. Voilà un fait que l'expérience vient démontrer chaque jour. On sait, en effet, que l'éthylène, par exemple, terme initial de la série (2), s'unit directement à  $\text{Cl}^2$ , à  $\text{Br}^2$ , à  $\text{H}^2$ , dans certaines conditions, à  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  et à divers autres corps propres à compléter sa molécule. Il semble donc que rien n'est plus logique et plus légitime que de représenter la structure de ce corps par la formule :

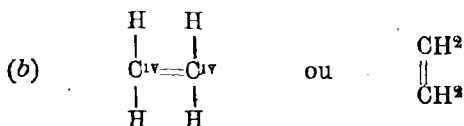


Dans cette hypothèse les atomicités disponibles restent libres. Cependant beaucoup de chimistes admettent une saturation réciproque et intramoléculaire de ces 2 atomicités, c'est-à-dire que les 2 atomes de carbone seraient unis par une double liaison, échangeant l'un avec l'autre 2 unités de saturation au lieu d'une. D'après cette seconde hypothèse, l'éthylène aurait la consti-

(1) L'éthylène a un isomère l'*éthylidène*  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{=CH} \end{array}$  qui n'est pas connu à l'état de liberté; quand on cherche à l'isoler, il subit une transposition et se change en éthylène. On connaît toutefois de nombreux dérivés de ce composé.

(2) Le 1<sup>er</sup> terme serait le *méthylène*  $\text{CH}^2$ ; mais il n'est pas connu.

tution exprimée par la formule déjà donnée et que nous reproduisons ici.

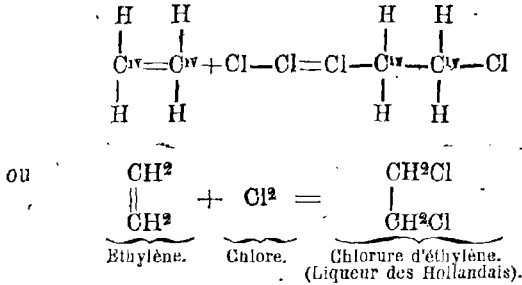


S'il en est ainsi, la molécule de l'éthylène est complète et saturée.

On remarquera que les chimistes, qui adoptent cette constitution, semblent mettre en contradiction leur langage avec leur notation : ils disent que l'éthylène est bivalent, et ils écrivent qu'il a ses affinités satisfaites ; c'est qu'en effet, pour eux, ce corps n'est pas ou est saturé, suivant les circonstances. Voici, au surplus, les raisons alléguées :

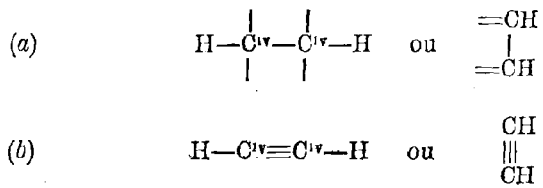
La formule (a) ne saurait être admise, parce que le carbone y serait trivalent (une valence échangée avec l'atome de carbone voisin et 2 valences avec l'hydrogène), ce qui n'est pas conforme aux faits observés jusqu'ici. Tous les carbures d'hydrogène, connus, renferment un nombre pair d'atomes d'hydrogène ; si le carbone était trivalent, on devrait pouvoir obtenir le méthyle  $\text{CH}^{\text{a}}$  à l'état libre ; il n'est pas non plus bivalent dans ses composés hydrogénés, comme il l'est dans l'oxyde de carbone  $\text{CO}$ . Il est donc bien quadrivalent, et de plus, il a la propriété de se souder à lui-même, non seulement par l'échange d'une seule, mais de deux ou plusieurs atomicités. C'est ce dernier cas qui se présente ici. Seulement la molécule ainsi constituée est peu stable, et sous l'influence du chlore, par exemple, la double liaison, qui unit les atomes de carbone, est rompue ou plutôt ramenée à l'état de liaison simple ; dès lors les 2 atomicités devenues libres sont neutralisées par le métalloïde. Le carbone, nous l'avons déjà dit, a une puissante affinité pour lui-même ; mais cette affinité est en grande partie épuisée par l'échange d'une seule atomicité, et la seconde liaison est facilement détruite par l'affinité du chlore pour chacun des groupes  $\text{CH}^{\text{a}}$ . Telle est l'interprétation que l'on donne de la réaction considérée, et que les formules ci-après font comprendre :



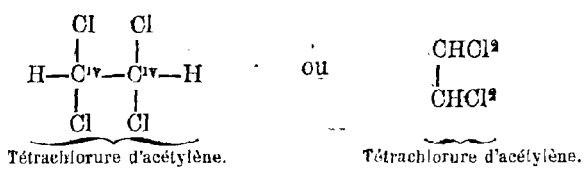


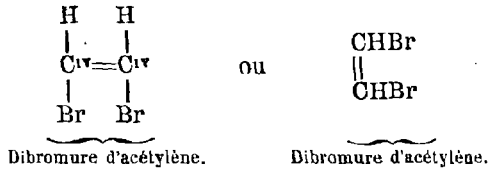
Quoi qu'il en soit, cette dernière hypothèse (b) est aussi discutable que la première, et il nous paraît difficile de se prononcer actuellement en faveur de l'une ou de l'autre formule. C'est une question dont la thermochimie fournira peut-être la solution.

Pour les carbures *acétyléniques*  $\text{C}^{\text{II}}\text{H}^{2\text{n}-2}$ , composés quadri-valents, il y a également sur leur constitution deux hypothèses du même ordre que pour les carbures éthyléniques. On les représente, soit avec les 4 atomicités indépendantes et libres (a), soit avec saturation intramoléculaire (b), ce qu'indiquent les formules suivantes pour l'*acétylène*  $\text{C}^2\text{H}^2$  :



Les carbures de cette série peuvent s'unir à 4 ou à 2 atomes de chlore ou de brome :

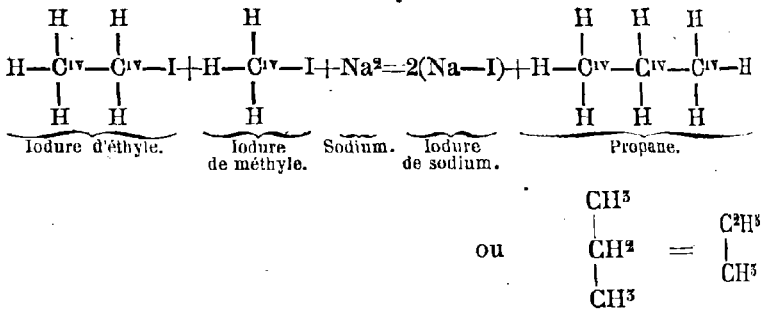




Arrivons à des corps renfermant 3 atomes de carbone.

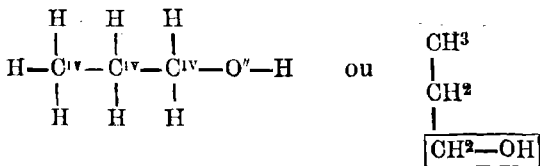
X

En chauffant avec du sodium un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle, on obtient un gaz carboné, qui est le *propane* C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>.



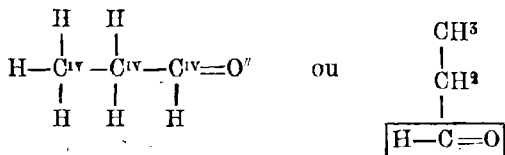
L'hydrocarbure, obtenu dans ces conditions, est, comme on voit, une combinaison de l'éthyle C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> avec le méthyle CH<sup>3</sup>; il a donc une constitution bien établie par son mode même de production.

En suivant une marche analogue à celle exposée pour la synthèse de l'alcool ordinaire ou éthylique, on pourra, avec le propane, préparer de l'*alcool propylique*, dont la constitution sera représentée par la formule



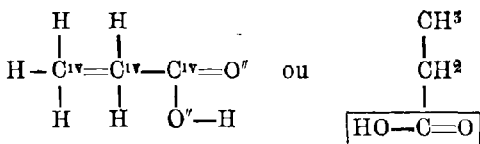
On voit encore là le groupe qui caractérise les alcools primaires —(CH<sup>2</sup>.OH).

Par une oxydation ménagée de cet alcool, on passera à l'*aldéhyde propionique*.



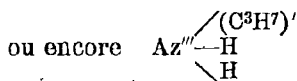
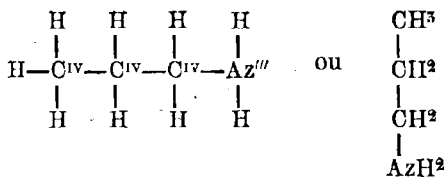
On reconnaît dans cette formule le groupement (H—C=O) ou —(COH) de la fonction aldéhyde.

Une oxydation plus complète conduira à la formation de l'*acide propionique* :



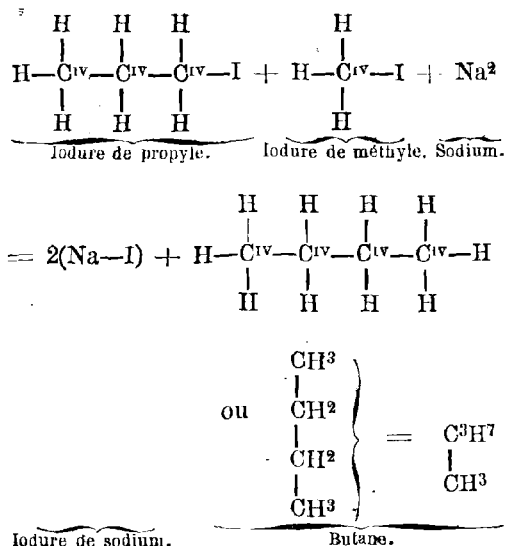
Il faut remarquer encore, dans cette formule, le groupement (CO<sup>2</sup>H)' des acides organiques.

Enfin, par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'iodure de propyle C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>I, on pourra obtenir la *propylamine*.



XI

Si l'on chauffe avec du sodium un mélange d'iodure de propyle et d'iodure de méthyle, il se formera un carbure en C<sup>4</sup>, le *butane* C<sup>4</sup>H<sup>10</sup> :



Ce carbure C<sup>4</sup>H<sup>10</sup> résulte de la combinaison du méthyle avec le propyle : c'est le *méthylpropyle*, identique de composition et de propriétés avec le *diéthyle* (C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)—(C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)=C<sup>4</sup>H<sup>10</sup>.

Par des réactions analogues à la précédente, on obtiendrait les carbures saturés en C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>, etc., c'est-à-dire le *pentane*, l'*hexane*, etc., dont les formules de constitution sont faciles à établir, d'après leur mode de génération.

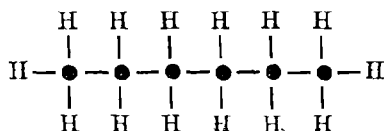
Dans tous ces carbures, les atomes de carbone, unis entre eux, forment une chaîne, dans laquelle chacun d'eux conserve 2 atomicités (saturées par de l'hydrogène), excepté les atomes des extrémités de la chaîne, qui ne sont en rapport qu'avec un seul atome de carbone et qui, par suite, conservent 3 atomicités (saturées par de l'hydrogène).

XII

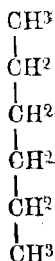
Soit un noyau de 6 atomes de carbone, réunis par l'échange d'une unité de saturation venant de chacun d'eux, ce qui est, nous l'avons dit, le mode de liaison le plus simple et de beaucoup le plus fréquent. Représentons par des points (●) les atomes de carbone et par des traits (—) les liaisons et les atomicités disponibles, nous aurons le schéma :



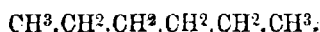
En saturant par de l'hydrogène, on aura un carbure saturé de la série  $C^nH^{2n+2}$ , formant une chaîne longue.



C'est l'*hexane normal*, que l'on représente par la formule :

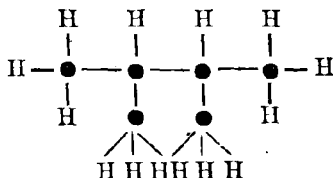


On l'écrit souvent en chaîne horizontale, comme d'ailleurs tous les autres composés de ce genre, et en séparant les groupes  $CH^3$  et  $CH^2$  simplement par des points.

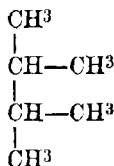


Les composés de cette nature peuvent avoir des *isomères*, dont les atomes de carbone sont toujours réunis en chaînes ou-

vertes, mais présentent des chaînons latéraux formés par des groupements carbonés, qui viennent pour ainsi dire se greffer sur la chaîne principale : de là, le nom de carbures *arborescents*, que l'on donne encore à tous ces corps. Pour l'hexane, il y a 5 isomères (y compris l'hexane normal), 4 présentant des chaînes latérales. Voici l'un de ces isomères :



ou

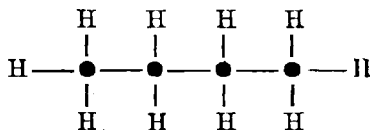


ou encore  $\text{CH}_3^5 > \text{CH} \cdot \text{CH} > \text{CH}_3^3$  ou enfin,  $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^3$  (1)

Tous les corps à chaîne ouverte, ou arborescents, avec ou sans chaînes latérales, sont dits *acycliques*.

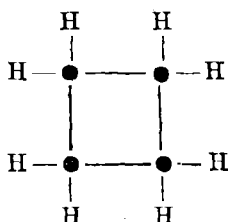
### XIII

Prenons l'un de ces corps, le *butane normal*, par exemple,  $\text{C}^4\text{H}^{10}$ , qui appartient comme l'hexane à la série des carbures saturés  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$  :

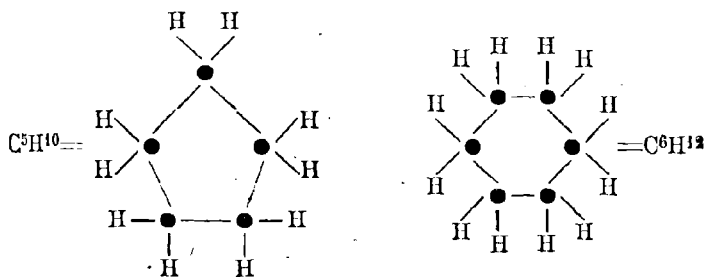


- (1) Les autres isomères sont :
- 1°  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} > \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
  - 2°  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
  - 3°  $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Si nous voulons fermer la chaîne en rapprochant les deux bouts, nous ne pourrons y parvenir, conformément à la théorie des liens atomiques, qu'en rendant libre chacune des deux atomicités saturées par les atomes d'hydrogène qui occupent les extrémités. Il faut donc faire disparaître ceux-ci ; les 2 atomes de carbone, qui terminent la chaîne, pourront alors se river l'un à l'autre, et il en résultera un nouveau carbure saturé  $C^4H^8$ , ayant la constitution suivante :

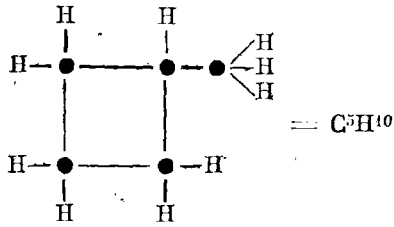


En fermant les chaînes longues des carbures saturés en  $C^5$  (pentane) et en  $C^6$  (hexane), on aurait les carbures saturés représentés par les schémas ci-après :



Les paraffènes, carbures que l'on trouve tout formés dans les pétroles du Caucase, et que l'on peut obtenir synthétiquement, ont probablement cette constitution. Ils offrent les mêmes rapports entre le carbone et l'hydrogène que les carbures éthyléniques ; mais, contrairement à ce qui a lieu pour ces derniers, ils ne peuvent fixer aucun élément par addition : ils sont donc complets, saturés.

On pourrait encore admettre, par exemple, pour le carbure en  $C^5$ , l'arrangement suivant, qui conduit à un *cycle partiel* et non *total* :

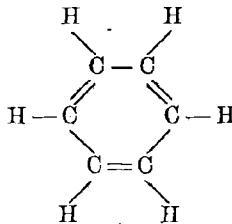


Tous les composés qui présentent une constitution analogue à celle de ces carbures, c'est-à-dire tous les corps dont les bouts de la chaîne sont soudés l'un à l'autre, s'appellent *cycliques* ou à *chaîne fermée*.

Cette distinction importante entre les composés organiques cycliques et acycliques a sa raison d'être dans les différences profondes de leurs propriétés respectives.

#### XIV

La *benzine*  $\text{C}_6\text{H}_6$ , qui est le noyau commun, le pivot fondamental de tous les composés de la série aromatique, est un carbure cyclique. Mais ses 6 atomes de carbone, au lieu de ne présenter entre eux que des liaisons simples, sont soudés alternativement par une et par deux atomicités, les valences restées libres étant saturées par les 6 atomes d'hydrogène. C'est ce que montre la figure hexagonale ci-dessous :



Telle est l'hypothèse émise, en 1866, par M. Kékulé, sur la constitution de la benzine.

Cette hypothèse a été des plus fécondes et a mérité d'être élevée au rang de théorie ; cependant il résulte de travaux récents que l'hexagone de Kékulé est insuffisant pour expliquer



tous les cas d'isomérisie observés. On a proposé de le remplacer par l'hexagone de Claus (fig. I). Ladenburg a adopté ce dernier et l'a transformé en prisme triangulaire (fig. II). Mais, comme le schéma prismatique est peu commode pour la démonstration, on lui a donné la forme d'une étoile (fig. III) (1), qui met mieux en évidence la symétrie de la molécule benzénique.

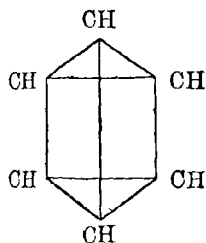


FIG. I.

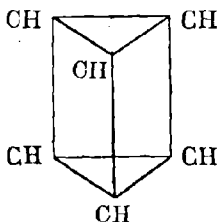


FIG. II.

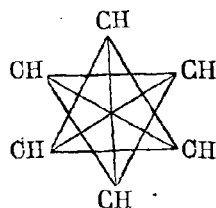
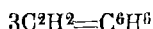
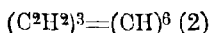


FIG. III.

On sait que M. Berthelot a réalisé la synthèse de la benzine en chauffant l'acétylène au rouge :

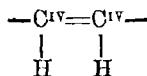


La benzine est donc de l'acétylène tricondensé.



Il est permis, d'après cela, de supposer avec une certaine vraisemblance, que l'acétylène qui, nous l'avons vu (p. 257), se montre bivalent dans un certain nombre de composés, notamment dans le dibromure  $\text{Br}-\text{C}^{\text{IV}}=\text{C}^{\text{IV}}-\text{Br}$ , affecte la même struc-

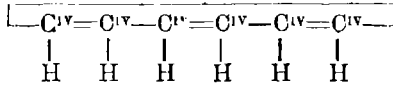
ture sous l'action de la chaleur :



(1) Pour comprendre cette transformation, il faut se figurer le triangle inférieur du prisme restant dans sa position et le prisme lui-même subissant autour de son axe une torsion telle que le triangle supérieur, après avoir tourné de 180°, vienne ensuite s'appliquer sur le premier triangle.

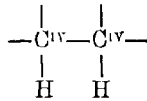
(2) Cette synthèse importante fait voir que tous les composés aromatiques, dérivés de la benzine, peuvent être formés de toutes pièces en partant des éléments; car M. Berthelot a produit l'acétylène par l'union directe du carbone à l'hydrogène sous l'influence de l'arc voltaïque  $\text{C}^2 + \text{H}^2 = \text{C}^2\text{H}^2$ . Mais ces réactions pyrogénées, réactions brutales, ne sont peut-être pas très propres à donner des renseignements précis sur la structure de la benzine.

Trois molécules ainsi constitués se soudent alors, bout à bout, pour donner une chaîne qui se ferme, grâce aux atomicités libres des 2 atomes de carbone qui la terminent sur notre schéma, bien que ce soit une chaîne sans fin.



Il ne reste plus qu'à donner à cette chaîne la forme d'un hexagone pour avoir la formule développée de la benzine, selon l'hypothèse de Kékulé.

Dans l'hexagone de Claus, dans le prisme de Ladenburg et dans l'étoile, les atomes de carbone de l'acétylène ne sont plus soudés que par une seule valence :



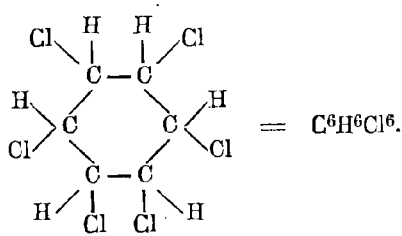
et chacun de ces atomes du groupe acétylénique est uni, non plus à deux, mais à trois autres atomes de carbone (voir fig. page précédente).

## XV

Nous n'avons pas l'intention d'analyser ici les discussions relatives à ces deux modes de représentation de la benzine, malgré tout l'intérêt qui s'attache à cette question ; nous renvoyons pour ce sujet au remarquable article de A. Henninger sur la série aromatique, publié dans le supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, page 203. Nous dirons pourtant que les données thermo-chimiques semblent décider, entre les deux formules, en faveur du mode de liaison des atomes de carbone, représenté par le prisme et par les figures I et III. (Voir Naquet et Hanriot, *Principes de chimie*, t. II, p. 705).

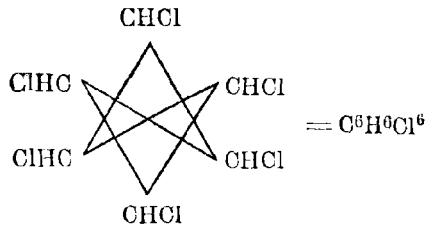
Malgré cette confirmation de la formule prismatique de la benzine, la plupart des chimistes conservent l'hexagone de Kékulé pour la commodité des démonstrations. Il répond d'ailleurs aux propriétés fondamentales de ce carbure, et il permet d'in-

terpréter le plus grand nombre des cas d'isomérisie. Cette constitution rend compte de la stabilité des corps aromatiques et de la résistance que le noyau benzinique oppose aux agents chimiques ; (une chaîne fermée sera toujours plus difficilement attaquée qu'une chaîne ouverte). Elle fait comprendre pourquoi la benzine se comporte le plus souvent comme un carbure saturé, et comment il se fait que les éléments halogènes agissent habituellement sur elle par voie de substitution, en donnant des dérivés appartenant au type initial CR<sup>6</sup>. Pourtant, comme cette saturation n'est pas absolue, le chlore, le brome, sous l'influence de la lumière solaire, peuvent former des produits d'addition, tels que C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>Cl<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>Br<sup>6</sup>. L'hydrogène naissant, fourni par l'acide iodhydrique en solution concentrée, peut aussi se fixer sur la benzine, et de cette addition résulte le carbure C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>. La théorie de Kékulé explique très facilement cette adjonction d'éléments à la molécule benzine. En effet, la formule hexagonale présente 3 doubles liaisons entre les atomes de carbone, et ces liaisons peuvent s'entr'ouvrir pour donner accès au chlore, au brome ou à l'hydrogène, dans la formation de l'hexachlorure, de l'hexabromure ou de l'hexahydure de benzine. C'est ce que montre clairement le schéma suivant qui représente l'hexachlorure :

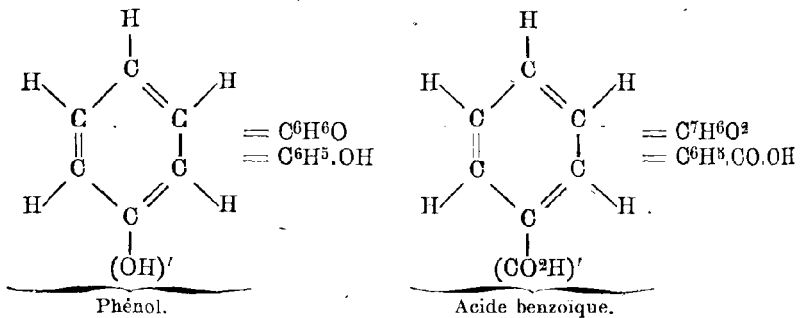


Par contre, dans la formule prismatique, où il n'y a que des liaisons simples, il faut admettre la rupture réciproque de 3 de ces liaisons par les 6 atomes de chlore, et ce n'est pas ainsi que le chlore agit habituellement sur les carbures d'hydrogène. Ici, l'avantage est donc à l'hypothèse de Kékulé.

La figure ci-après montre la rupture de 3 liens dans la formule étoilée, pour permettre l'introduction du chlore, du brome ou de l'hydrogène dans la molécule :

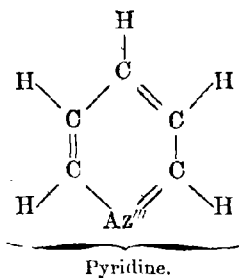


Revenons à la formule hexagonale de Kékulé : elle montre suffisamment que les 6 atomes d'hydrogène de la benzine, se trouvant répartis également dans la molécule, ont tous la même valeur, sont équivalents. Il en résulte que si l'on introduit, par substitution à l'hydrogène, dans la benzine, un seul atome de chlore, ou un seul groupe monovalent, tel que OH, AzH<sup>2</sup>, AzO<sup>2</sup>, CH<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, CO<sup>2</sup>H, etc., en quelque endroit de la molécule que la substitution ait lieu, on n'obtiendra jamais qu'un seul dérivé monosubstitué. Et, en effet, il n'existe qu'une seule benzine monochlorée, qu'un seul phénol, qu'une seule phénylamine ou aniline, qu'une seule nitrobenzine, qu'une seule méthylbenzine (toluène), qu'une seule éthylbenzine, qu'un seul acide benzoïque, etc. Nous donnons ci-dessous les formules de deux de ces composés, le *phénol* et l'*acide benzoïque* :



Les résultats, que nous venons de signaler, démontrent l'identité absolue des 6 atomes d'hydrogène et leur rôle équivalent dans la molécule C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>. Il faut remarquer que l'expérience prouve aussi, comme l'indique la théorie, que chaque groupe CH est identique aux autres et que, par suite, la substitution à l'un quelconque de ces groupes d'un corps ou d'un radical de même

atomicité ne pourra donner naissance qu'à un seul dérivé. C'est ainsi que le remplacement de CH par l'azote trivalent Az''' n'engendre qu'une seule *pyridine*, noyau des composés pyridiques.



Nous venons de voir que, conformément aux prévisions théoriques, les dérivés *monosubstitués* n'ont qu'un seul représentant. Si maintenant nous envisageons les dérivés *bisubstitués*, composés qui proviennent du remplacement de 2 atomes d'hydrogène de la benzine par 2 éléments ou par 2 groupes univalents, nous reconnaitrons que l'on peut prévoir la formation de 3 isomères de même espèce et seulement de 3. On connaît en effet, et l'on ne connaît que 3 dichlorobenzines  $C^6H^4Cl^2$ , 3 diphénoles  $C^6H^4O^2$  ou  $C^6H^4(OH)^2$ , 3 dinitrobenzines  $C^6H^4(AzO^2)^2$ , 3 acides phtaliques  $C^6H^4(CO^2H)^2$ , etc. Ces isoméries tiennent aux positions relatives des atomes ou des groupes d'atomes univalents substitués à l'hydrogène; nous reviendrons plus loin sur ces faits importants.

Beaucoup d'autres preuves expérimentales viennent à l'appui des déductions théoriques que l'on peut encore tirer de la formule de Kékulé. On comprend donc que certains chimistes considèrent cette constitution de la benzine comme suffisamment établie; nous n'insisterons pas davantage.

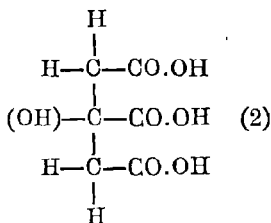
## XVI

Donnons des exemples de formules de constitution encore plus compliquées. Considérons d'abord l'*acide citrique*, dont la formule brute est  $C^6H^8O^7$ . Cet acide est tribasique et tétratomi-

que (1). Chauffé vers 165°, il se décompose en eau et en acide aconitique; il fournit en même temps de l'acétone. Desséché et traité par l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'oxyde de carbone, si l'on élève la température à 40°; au-dessus, de l'acétone apparaît encore en même temps que de l'acide carbonique. Fondu avec de l'hydrate de potassium, l'acide citrique, comme l'a observé Gay-Lussac, se transforme en un mélange d'acétate et d'oxalate :



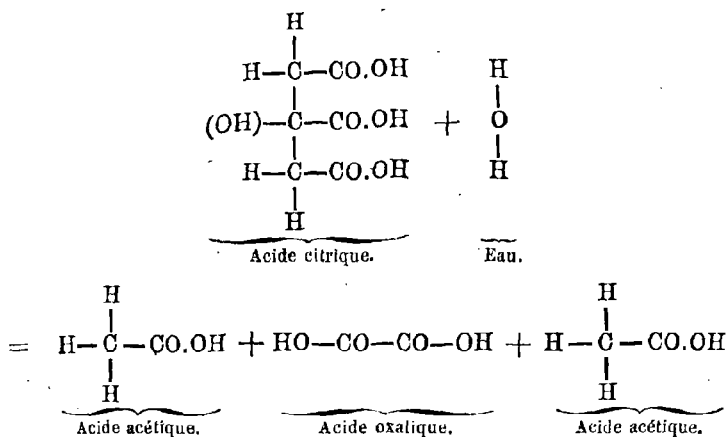
S'appuyant sur cette dernière réaction, sur la formation d'acétope ainsi que sur la tribasicité et la tétratomicité de l'acide citrique, M. G. Salet lui avait attribué, dès 1868, la constitution représentée par la formule



Il est facile de voir que cette formule met en évidence notamment les rapports qui existent entre l'acide citrique et les acides acétique et oxalique. Formulons, en effet, en notation développée, la fixation d'eau qui résulte de l'action de la potasse fondante sur la molécule d'acide citrique, on aura :

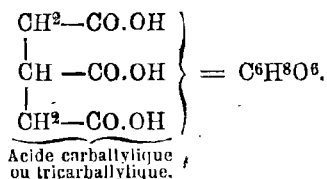
(1) Voir au chapitre suivant : *basicité et atomicité des acides.*

(2) Les principes, que nous avons exposés précédemment, nous dispenseront de développer davantage cette formule et celles qui vont suivre. Nous croyons également inutile d'indiquer désormais la valence des éléments et des radicaux composés déjà connus; nous ne le ferons qu'exceptionnellement et lorsque nous le jugerons utile pour la clarté des formules.

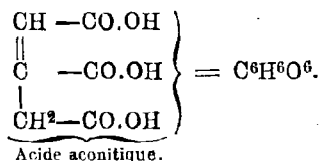


On a dit plus haut que l'acide citrique se change en *acide aconitique*  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ , sous l'influence de la chaleur ; ce même acide se produit, en plus grande quantité, quand on fait bouillir, pendant longtemps, l'acide citrique avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Or, l'acide aconitique peut fixer une molécule d'hydrogène ( $\text{H}^2$ ), par l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, et se transformer ainsi en *acide carballylique*  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ .

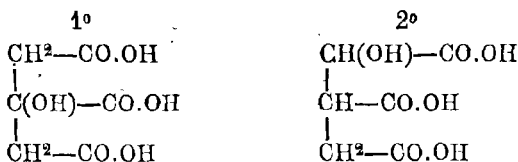


L'acide aconitique n'est, par suite, autre chose que de l'acide carballylique moins 2 atomes d'hydrogène, soit probablement :



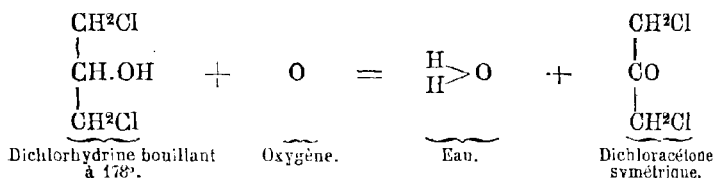
Cette formule s'accorde très bien avec les propriétés de l'acide aconitique.

L'acide citrique ne diffère de cet acide que par une molécule d'eau en plus : c'est donc de l'acide *oxycarballylique*. Mais il peut y avoir deux acides oxycarballyliques, suivant la place où se fixera l'oxygène :

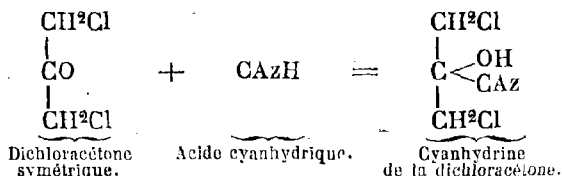


La deuxième formule rend difficilement compte de la formation de l'acétone dans la décomposition de l'acide citrique ; de plus, elle semblerait indiquer, par sa dyssymétrie, que l'acide citrique agit sur la lumière polarisée, ce qui n'est pas (voir la théorie de Le Bel et Van'tHoff, à la fin de ce chapitre). Il faut donc se rallier à la constitution représentée par la première formule et qui est celle que M. Salet a établie. Cette constitution a d'ailleurs été complètement confirmée par la synthèse élégante de l'acide citrique réalisée par MM. Grimaux et Adam (1).

Ces chimistes ont pris pour point de départ l'acétone dichlorée symétrique, composé obtenu par Markownikoff, et qui se prépare en oxydant la dichlorhydrine de la glycérine (éther-alcool secondaire) :



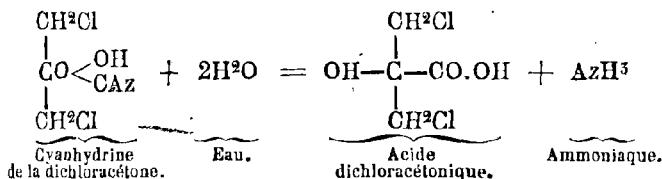
Cette acétone fixe aisément de l'acide cyanhydrique et donne



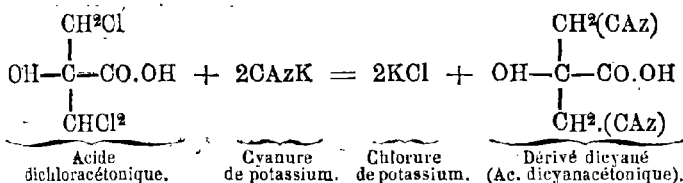
(1) *Comptes rendus t. XC, p. 1252.*



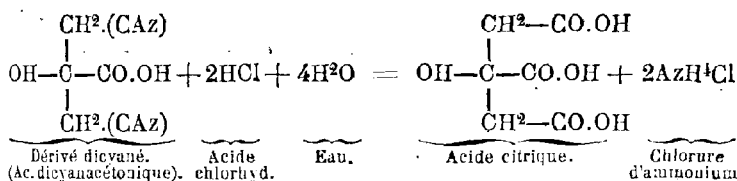
Ce composé, étant hydraté sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se convertit en un acide-alcool, l'acide dichloracétonique :



L'acide dichloracétonique est changé en dérivé dicyané par l'action du cyanure de potassium :



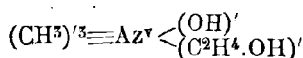
Enfin, l'hydratation de ce dérivé, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne l'acide citrique.



On voit que la constitution de l'acide citrique est désormais parfaitement établie.

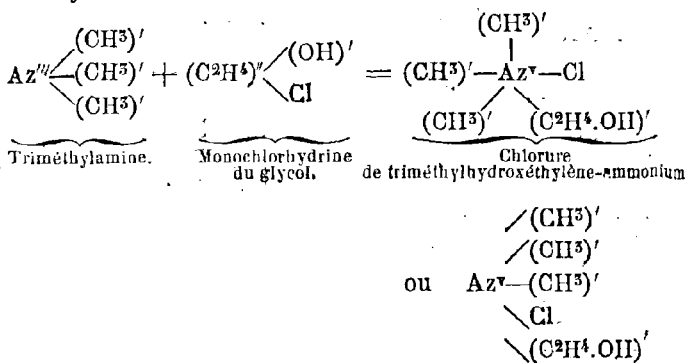
## XVII

La *névrine*  $\text{C}^5\text{H}^{15}\text{AzO}^2$  est une base fort intéressante, dont Baeyer a indiqué la véritable structure; elle représente de l'hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium.



Wurtz a réalisé, en 1868, la synthèse totale de cette base

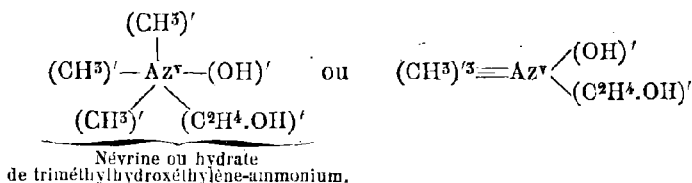
ammoniée, en faisant réagir la triméthylamine sur la monochlorhydrine du glycol ; il a obtenu ainsi le chlorure de triméthylhydroxéthylène-ammonium :



Le groupe *hydroxéthylène*  $[(\text{C}^2\text{H}^4)' - (\text{OH})']$  =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \end{array}$

joue dans ce composé le rôle de radical univalent, comme le montre sa formule développée.

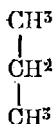
Le chlorure de triméthylhydroxéthylène-ammonium, traité par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, a fourni du chlorure d'argent et de la névrine ou hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium, par le remplacement de Cl par (OH)'.



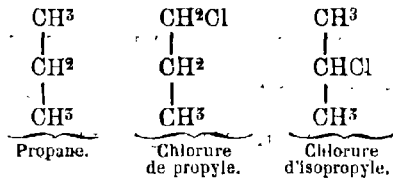
### XVIII

Appliquons maintenant la théorie des liens atomiques à l'interprétation de quelques cas d'isomérisie.

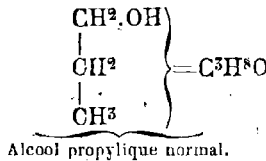
Revenons au *propane* ou *hydrure de propyle*,  $\text{C}^3\text{H}^8$ .



Dans le méthane  $\text{CH}_4$  aussi bien que dans l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$ , les divers atomes d'hydrogène de chacun de ces corps ne se différencient en rien les uns des autres, car la molécule est parfaitement symétrique. La substitution du chlore, du brome ou de l'iode à 1 atome d'hydrogène ne donnera donc jamais qu'un seul dérivé; on ne connaît, en effet, qu'un seul chlorure, qu'un seul iodure, de méthyle, d'éthyle. Il n'en est pas de même pour le propane: dans cet hydrocarbure, deux des atomes de carbone sont en rapport avec un autre atome de carbone seulement, tandis que le 3<sup>e</sup> atome de carbone est en relation avec les deux autres. Sa constitution permet donc de prévoir l'existence de 2 isomères monosubstitués, suivant que la substitution se fera à 1 atome d'hydrogène du groupe  $\text{CH}_3$  ou du groupe  $\text{CH}_2$ . C'est, effectivement, ce que l'expérience nous apprend :

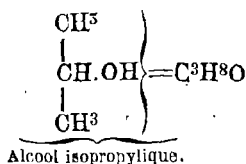


Ces deux chlorures, qui ont la même composition centésimale, diffèrent par leurs propriétés physiques: le 1<sup>er</sup> a pour densité 0,915 et bout à 46°; le 2<sup>e</sup> a pour densité 0,874 et bout à 37°. Les composés de même ordre qu'ils pourront engendrer seront également isomères, conserveront, partant, des différences dans leurs propriétés. On peut, par exemple, les changer en alcools; le premier donnera



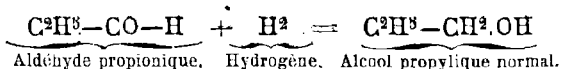
C'est l'alcool propylique normal, dont la densité à 0°=0,8205 et qui bout à 97°,4.

Le deuxième chlorure fournira :

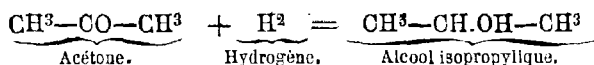


C'est l'alcool isopropylique, dont la densité à + 16° = 0,7876 et qui bout, d'après M. Friedel, à 86°-88°, quelques degrés plus bas, d'après d'autres chimistes.

„ Le premier de ces alcools est identique avec celui qu'on obtient en hydrogénant l'aldéhyde propionique :



Le deuxième est identique avec l'alcool qu'a obtenu M. Friedel en hydrogénant l'acétone :

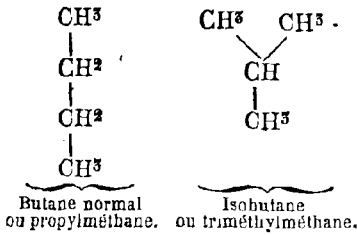


Ces exemples nous montrent que l'isomérisie tient à une différence de constitution de la molécule, à un autre arrangement des atomes qui la constituent.

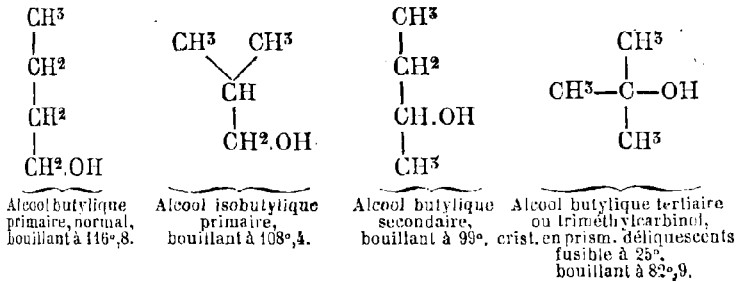
La théorie de la valence permet donc non seulement d'expliquer ces phénomènes, mais encore de prévoir et d'indiquer le nombre des isomères possibles.

## XIX

Nous savons comment on peut, dans un composé tel que le chlorure ou l'iodure de propyle, remplacer un atome de chlore ou d'iode par un groupe CH<sup>3</sup> (v. p. 260). Si donc nous opérons cette substitution dans chacun des chlorures précédents (chlorure de propyle et chlorure d'isopropyle), nous obtiendrons 2 butanes isomères C<sup>4</sup>H<sup>10</sup>.



Ces 2 carbures fournissent chacun 2 iodures de butyle, que l'on peut transformer en alcools, en les traitant par l'oxyde d'argent en présence de l'eau. La théorie a donc prévu l'existence de 4 *alcools butyliques* isomères  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ , et l'on a pu réaliser leur formation. Voici ces alcools :



XX

Dans la grande majorité des cas, les atomes et les groupes d'atomes (radicaux composés) conservent leurs positions relatives dans les molécules, de telle sorte que les corps isomères donnent des séries parallèles de dérivés également isomères. Il y a cependant des exceptions, et l'on peut observer des transpositions. Si, par exemple, on vient à chauffer, vers 300°, du chlorure de propyle, après refroidissement on trouve du chlorure d'isopropyle. La molécule  $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$  s'est dissociée, sous l'influence de cette chaleur intense, en propylène et en acide chlorhydrique,



et par le refroidissement, ces deux corps se sont combinés de

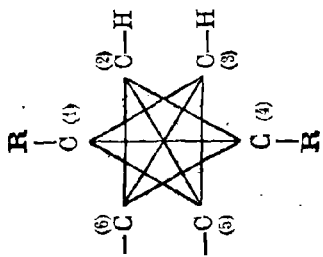
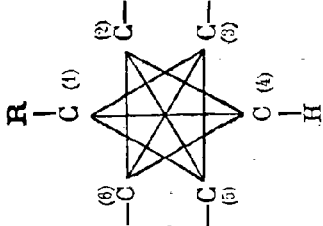
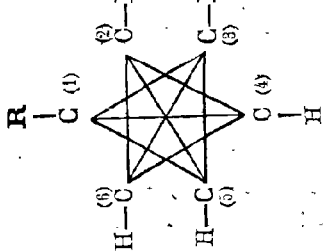
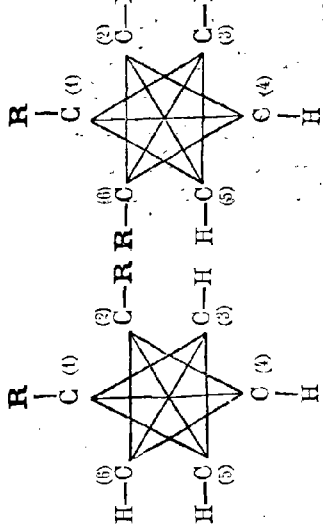
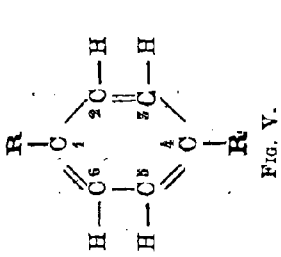
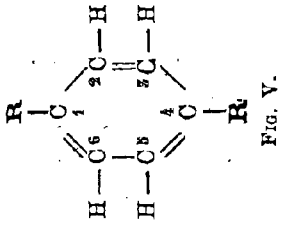
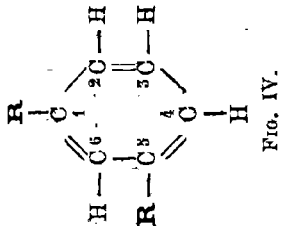
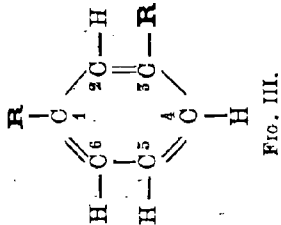
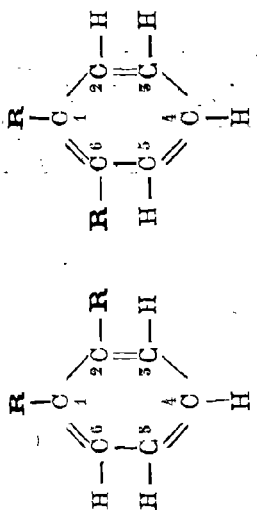
nouveau, non pour reformer du chlorure de propyle, mais bien pour produire du chlorure d'isopropyle, son isomère.

On appelle *migrations d'atomes* ces phénomènes de transposition, qui reconnaissent pour cause des décompositions auxquelles succèdent des recompositions.

## XXI

On a vu plus haut que les dérivés bisubstitués de la benzine ont 3 isomères ; il est utile de faire connaître le principe de ces isoméries, qui sont dites *isoméries de position*.

Soient 2 radicaux univalents, simples ou composés, identiques ou différents, que nous désignons par les lettres RR. Mettons-les à la place de l'hydrogène dans les positions indiquées par des chiffres situés en regard des 6 atomes de carbone de la benzine, nous formerons les schémas suivants :



A

ORTHODÉRIVÉS.

B

MÉTADÉRIVÉS.

C

PARADÉRIVÉS.

Le dérivé représenté par la fig. I ou I' est évidemment identique avec celui de la fig. II ou II' ; on le comprend aisément, si l'on se souvient de l'équivalence absolue des 6 atomes d'hydrogène de la benzine. Cette équivalence est mieux indiquée par la formule étoilée que par l'hexagone de Kékulé ; aussi donnons-nous les deux schémas à la fois. La figure III ou III' se rapporte à un corps qui se confond avec celui de la figure IV ou IV'. Quant à la figure V ou V', elle symbolise un troisième isomère qui ne peut être formulé schématiquement que d'une seule façon.

On voit que la substitution de 2 radicaux univalents, identiques ou dissemblables, à 2 atomes d'hydrogène de la benzine, a lieu suivant trois positions relatives différentes, qui entraînent la formation de 3 dérivés bisubstitués isomères. Ces isomères se distinguent par le nombre de groupes CH qui séparent les 2 groupes CR. En A, ce nombre est nul, en B, il est égal à 1, et en C, il est égal à 2.

On désigne les trois séries isomériques ainsi engendrées sous les noms de :

ORTHO-SÉRIE — (A) — Elle est caractérisée par la substitution à H, en 1 et 2 ou en 1 et 6. (fig. I, I', II, II').

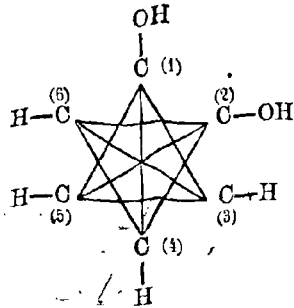
MÉTASÉRIE — (B) — Elle est caractérisée par la substitution à H, en 1 et 3 ou en 1 et 5 (fig. III, III' IV, IV').

PARASÉRIE — (C) — Elle est caractérisée par la substitution à H, en 1 et 4 (fig. V, V').

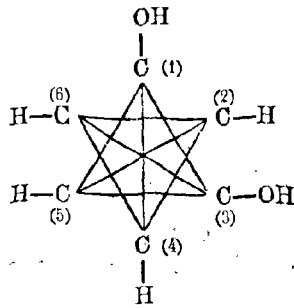
Les corps, compris dans chacune de ces séries, s'appellent respectivement : *orthodérivés*, *métadérivés*, *paradérivés*.

C'est ainsi, qu'en substituant à H de la benzine deux radicaux identiques l'oxyhydyle (OH)', par exemple, on a les 3 dérivés suivants formulés avec le schéma étoilé :

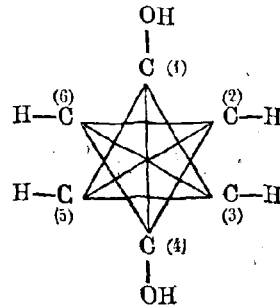




Orthodiphénol  
(pyrocatechine).

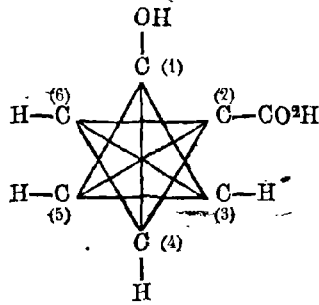


Métadiphénol  
(résorcine).

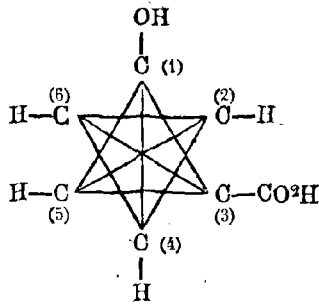


Paradiphénol  
(hydroquinone).

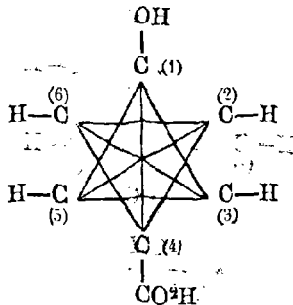
En substituant à H deux radicaux dissemblables tels que l'oxyhydre (OH)' et le carboxyle (CO<sup>2</sup>H)', on obtient les 3 dérivés :



Acide ortho-oxybenzoïque  
(acide salicylique).



Acide méta-oxybenzoïque  
ou oxybenzoïque.



Acide para-oxybenzoïque.

Il va sans dire que, dans ces formules, nous pourrions mettre les radicaux dans les positions 1 et 6, au lieu de 1 et 2, pour les orthodérivés, et dans les positions 1 et 5, au lieu de 1 et 3 pour les métadérivés. Les radicaux ne peuvent jamais occuper que les positions 1 et 4, pour les paradérivés.

Quand on veut caractériser, dans les formules ordinaires, le mode d'isomérisie des corps, on écrit, à côté des radicaux substitués, les chiffres qui indiquent leurs positions dans le noyau benzénique. C'est ainsi qu'on formulera comme suit les *acides phtaliques*, qui résultent de la substitution de 2 carboxyles ( $\text{CO}^2\text{H}$ ) à 2 atomes H de la benzine :

Acide orthophtalique. . . . .	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2_{1.2.}$
Acide métaphtalique. . . . .	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2_{1.3.}$
ou isophtalique.	
Acide paraphtalique . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2_{1.4.}$
ou téréphtalique.	

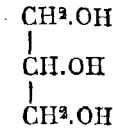
La théorie fait prévoir et l'expérience a vérifié l'existence d'isomérisies plus nombreuses pour les dérivés trisubstitués et quadrisubstitués de la benzine ; mais nous n'écrivons pas ici un traité de chimie, et nous devons nous en tenir à ces exemples, qui suffisent pour montrer au lecteur comment la doctrine atomique permet d'interpréter les phénomènes de ce genre.

## XXII

La glycérine a pour formule brute  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$  ; ses relations avec l'alcool isopropylique et le propylglycol lui ont fait attribuer la constitution exprimée par la formule (1) :

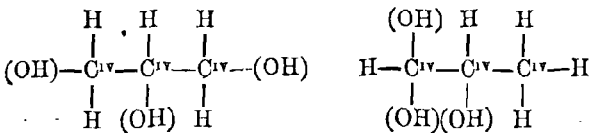
(1) MM. Friedel et Silva ont fait la synthèse totale de la glycérine, en partant de l'acétone, corps dont la synthèse totale a pu être réalisée. L'acétone a été convertie en alcool isopropylique par l'hydrogène naissant ; cet alcool, traité par l'acide iodhydrique, s'est changé en iodure d'isopropyle  $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$ . Celui-ci, par l'action du chlore, a fourni du chlorure de propylène qui, chauffé avec du trichlorure d'iode en vase clos, s'est transformé en trichlorhydrine. Enfin, la trichlorhydrine, saponifiée, a donné la glycérine.

Antérieurement, Wurtz avait obtenu synthétiquement la glycérine, au moyen du tribromure d'allyle ; mais ce corps étant préparé avec la glycérine elle-même, la synthèse n'était pas totale.

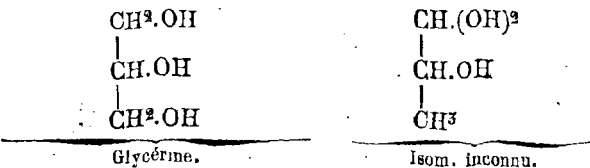


Cette structure explique les propriétés de la glycérine et permet d'interpréter ses réactions et ses métamorphoses. Il serait facile de le démontrer, mais ce n'est pas précisément le point que nous voulons mettre en lumière ici. En choisissant ce corps comme exemple, nous avons pour but de faire voir comment on peut établir théoriquement les isomères possibles d'un composé de cette nature.

Nous avons une chaîne de 3 atomes de carbone, soudés par l'échange d'une atomécité émanant de chacun d'eux, chaîne qui forme le noyau de la molécule : il s'agit de répartir, entre ces 3 atomes de carbone, les 3 atomes d'oxygène et les 8 atomes d'hydrogène (du corps  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ ), de manière à satisfaire les valences de chacun de ces corps (4 valences pour le carbone, 2 pour l'oxygène, 1 pour l'hydrogène); puis il faut épuiser tous les arrangements réalisables dans ces conditions. La doctrine des liens atomiques conduit ainsi à concevoir 5 isomères, et seulement 5, pour le corps  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ . Les voici, en formules très développées d'abord, puis en formules plus condensées :

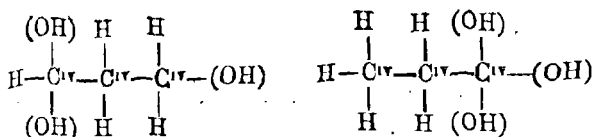


ou

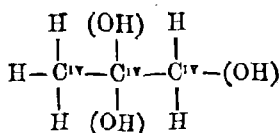
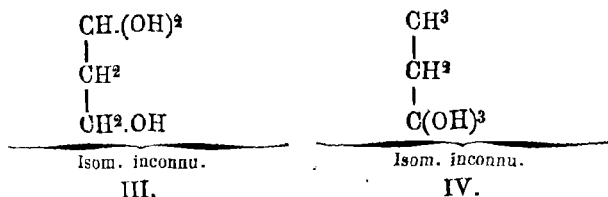


I.

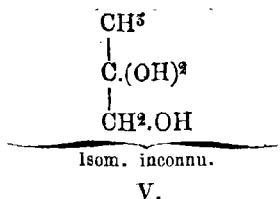
II.



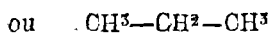
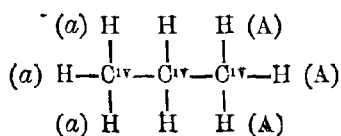
ou



ou



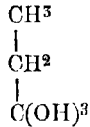
Pour se rendre compte de la limite à 5 isomères dans le cas qui nous occupe, il faut considérer que le carbure fondamental de ces corps est le *propane* C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>, dont nous avons déjà donné la formule développée, mais qu'il importe de répéter ici :



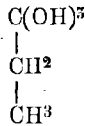
La molécule de ce corps est telle, qu'elle présente 2 groupes CH<sup>3</sup> placés symétriquement par rapport à un groupe CH<sup>2</sup>. Il

en résulte que si l'on fait une, deux ou trois substitutions de (OH) à un, deux ou trois atomes d'hydrogène du groupe CH<sup>3</sup>, qui est à droite sur la figure, c'est-à-dire en (A), on obtient des corps identiques à ceux qu'engendrent les mêmes substitutions dans le groupe CH<sup>3</sup>, qui est à gauche, en (a).

Ainsi, par exemple, le composé :

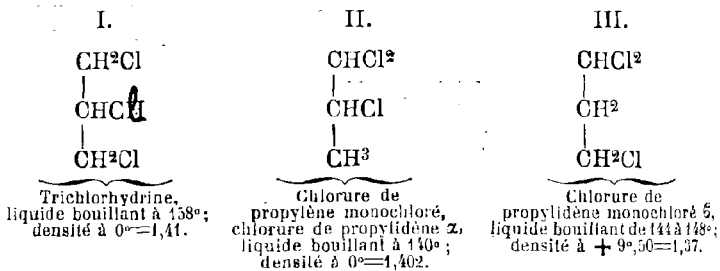


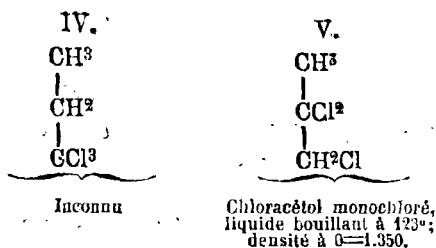
est le même que



Des 5 isomères formulés plus haut, un seul est connu : c'est le premier, qui représente, on l'a déjà dit, la glycérine ordinaire. Quant aux autres, peut-être les obtiendra-t-on ; dans tous les cas, on peut prévoir que ce sont des corps instables ; car il est d'observation, en chimie organique, que les composés, qui renferment un atome de carbone uni à plus d'un oxhydryle, se décomposent facilement.

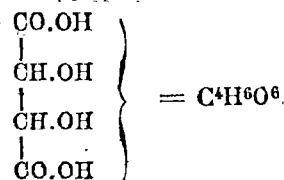
Mais, si l'on ne connaît pas les 4 isomères de la glycérine, on a obtenu 4 dérivés trichlorés sur 5 que la théorie avait prévus. Voici ces composés avec leurs noms et les propriétés qui les distinguent :





XXIII

Il nous reste à dire quelques mots d'un genre d'isomérisie, qui est indépendant des liens atomiques et auquel on a donné le nom d'*isomérisie physique* : Les acides tartriques nous offrent un bel exemple de ce phénomène. On sait qu'il existe cinq acides tartriques isomères, ayant pour constitution :



Ces diverses variétés d'acides présentent, en général, les mêmes caractères chimiques ; la seule distinction à établir entre ces corps réside dans la forme de leurs cristaux, dans leur degré de solubilité et surtout dans l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée.

L'un d'eux tourne à droite le plan de polarisation : c'est l'*acide tartrique droit*.

Le second le dévie à gauche : c'est l'*acide tartrique gauche*.

Le troisième, *acide racémique* ou *paratartrique*, est sans action sur la lumière polarisée. Il est dédoublable en acide droit et en acide gauche, à parties égales.

Le quatrième, *acide tartrique inactif* ou *mésotartrique*, n'est pas dédoublable directement en acide droit et en acide gauche (1).

(1) Nous disons qu'il n'est pas dédoublable « *directement* », parce qu'on peut lui faire subir une transformation qui le rend dédoublable. Ainsi, en chauffant ses sels pendant longtemps à 175°, on les change en *racémates* dont l'acide peut être dédoublé en acide droit et en acide gauche.

Enfin, le cinquième, acide *métatartrique*, est un acide gommeux, obtenu en fondant l'acide tartrique et le maintenant pendant quelque temps à 170°. Cet acide dévie à droite le plan de polarisation, *quand il est fondu et chaud*, mais par le refroidissement, ce pouvoir rotatoire diminue et change de signe ; il passe à gauche de quelques degrés.

Il y a longtemps que Biot a montré que le déplacement du plan de polarisation peut donner sur l'état chimique de certains composés, autrement dit, sur leur état moléculaire, des indications que l'analyse chimique est impuissante à fournir.

On connaît aussi les travaux de J. Herschell, de Delafosse et de M. Pasteur sur les relations entre le pouvoir rotatoire des corps et leur dissymétrie cristalline. Mais ces considérations ne pouvaient s'appliquer aux substances liquides ou dissoutes.

M. Le Bel et plus tard M. Van't Hoff, admettant que la dissymétrie existait dans l'arrangement des atomes des molécules elles-mêmes, ont essayé de préciser davantage les relations qui existent entre l'activité optique et la structure intime des composés organiques, dissous ou liquides. D'après ces chimistes, tous ceux de ces composés, qui possèdent le pouvoir rotatoire, renfermeraient au moins un atome de carbone qu'ils nomment *asymétrique*. Voici ce qu'ils entendent par carbone asymétrique :

Considérons le gaz des marais ou méthane  $\text{CH}_4$  : nous savons que ses 4 atomes d'hydrogène sont équivalents, identiques ; car on ne peut obtenir qu'un seul dérivé monosubstitué de cet hydrocarbure. Nous pouvons donc regarder sa molécule comme représentant un tétraèdre régulier dans lequel l'atome de carbone serait au centre, tandis que les 4 atomes d'hydrogène occuperaient chacun un sommet (1).

Si l'on fait passer un plan par l'une des arêtes du tétraèdre et par le centre géométrique où se trouve l'atome de carbone, les deux parties de la molécule ainsi coupée seront parfaitement égales et symétriques. Remplaçons chaque atome d'hydrogène par un groupe monovalent  $\text{CH}_3$  : le plan mené, comme il vient

(1) Il est évident que l'on ne préjuge rien ici de la position réelle des atomes dans l'espace, que ce n'est là qu'une hypothèse destinée à rendre plus concrète l'explication qui va suivre.

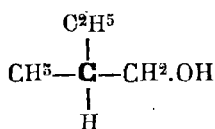


d'être dit, divisera de même la molécule en deux moitiés symétriques.

Admettons maintenant que, dans la molécule tétraédrique  $\text{CH}_4$ , les 2 atomes d'hydrogène, situés dans le plan dont on a parlé, soient remplacés par deux groupes ou radicaux monovalents  $\text{R}, \text{R}_1$ , il y aura encore un plan de symétrie : ce sera précisément celui comprenant les 2 groupes substitués, et les deux autres atomes d'hydrogène se trouveront de chaque côté et à égale distance de ce plan.

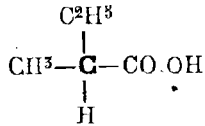
Mais, si l'on fait une troisième substitution, de façon qu'il y ait dans la molécule, indépendamment de l'atome de carbone, 1 atome H et 3 groupes différents entre eux  $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2$ , il n'existera plus de plan de symétrie. Le plan, passant par l'une quelconque des 6 arêtes et par le centre, laissera constamment, de chaque côté, des éléments ou groupes disparates : ainsi, en passant par l'arête aux extrémités de laquelle se trouvent H et R, il laissera d'un côté  $\text{R}_1$  et de l'autre  $\text{R}_2$  ; en passant par H et  $\text{R}_1$ , il laissera d'un côté R et de l'autre  $\text{R}_2$  ; en passant par R et  $\text{R}_1$ , il laissera d'un côté H et de l'autre  $\text{R}_2$ , et ainsi de suite. La molécule sera donc, dans tous les cas, partagée en deux parties dissemblables ; il y aura dissymétrie. C'est dans ces conditions que l'atome de carbone est dit *asymétrique*.

Ainsi, par exemple, la molécule suivante est celle d'un dérivé trisubstitué du méthane :

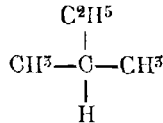


Elle est dissymétrique ; un plan passant par  $\text{CH}^3, \mathbf{C}$  et  $\text{CH}^2\text{OH}$ , ou bien par  $\text{C}^2\text{H}^5, \mathbf{C}$  et H la divisera en deux parties dissemblables ; dans le premier cas, il y aura d'un côté du plan  $\text{C}^2\text{H}^5$  et de l'autre côté H ; dans le deuxième cas, il y aura d'un côté du plan  $\text{CH}^2.\text{OH}$  et de l'autre côté  $\text{CH}^3$ . L'atome de carbone (en caractère gras) —  $\mathbf{C}$  — est asymétrique, et la molécule jouira du pouvoir rotatoire : cette molécule représente l'*alcool amylique actif*.  $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$ .

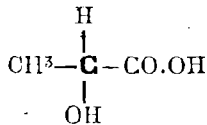
L'acide *valérique*  $C^8H^{10}O^2$ , qui en dérive, est également dissymétrique et possède le pouvoir rotatoire ; sa formule développée montre qu'il contient 1 atome de carbone asymétrique :



L'*hydrure d'amyle*  $C^8H^{11}H=C^3H^{12}$  *pentané*, au contraire, présente un plan de symétrie et n'est plus, par conséquent, dans les conditions voulues pour l'activité optique, comme on peut s'en convaincre en examinant sa formule développée :

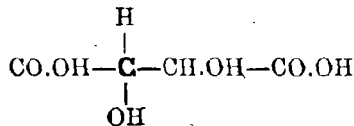


L'*acide lactique*  $C^3H^5O^3$  est encore un dérivé trisubstitué du méthane, qui présente un carbone asymétrique :



Il doit donc agir sur la lumière polarisée. Wislicénus a retiré, en effet, de la viande, du suc musculaire, un acide lactique, l'*acide paralactique*, qui dévie à droite le plan de la lumière polarisée : c'est un isomère physique de l'acide lactique de fermentation qui, lui, est inactif.

L'*acide tartrique*  $C^4H^6O^6$  a pour formule de constitution :



On voit que, dans cet acide, un atome de carbone (celui qui est en caractère gras), est en rapport avec trois groupes différents

entre eux, et avec un atome d'hydrogène; la molécule est, par suite, dissymétrique et douée de l'activité optique.

Nous avons fait connaître plus haut qu'il existe, en effet, des acides tartriques jouissant du pouvoir rotatoire.

Jusqu'ici on n'a rencontré l'activité optique que dans les corps renfermant au moins 1 atome de carbone asymétrique; s'il n'y en a pas, le corps est inactif. Mais la réciproque est-elle vraie? En d'autres termes, l'existence d'un ou de plusieurs atomes de carbone asymétriques dans un composé doit-elle faire conclure nécessairement à son pouvoir rotatoire? — D'après les travaux de M. Le Bel, il semble que l'on peut répondre affirmativement à cette question. Ce chimiste admet que, dans des dérivés trisubstitués du méthane, tels que l'acide tartrique, l'acide lactique, etc. la troisième substitution a pu se faire à gauche ou à droite, d'un côté ou de l'autre, et si les corps dissymétriques qui en résultent sont *neutres*, c'est par compensation; ils sont analogues à l'acide racémique, c'est-à-dire qu'ils sont des mélanges à parties égales du corps *dextrogyre* et du corps *lévogyre*. De fait, M. Le Bel, s'appuyant sur sa théorie, est parvenu à dédoubler en corps actifs des corps qui paraissaient dépourvus du pouvoir rotatoire: c'est ainsi qu'il a pu obtenir un alcool amylique *dextrogyre*, un propylglycol *lévogyre*, etc.

Nous ne pouvons entrer ici dans de plus longs développements sur les principes formulés par MM. Le Bel et Van't Hoff; mais ce que nous avons dit permet de se faire une idée suffisante de leur théorie. On comprend d'ailleurs combien une tentative de ce genre est intéressante par le but élevé qu'elle se propose, et l'on peut dire que c'est un pas vers la solution de l'un des problèmes les plus importants de la chimie: la connaissance de l'orientation des atomes dans les molécules.

---

## CHAPITRE XV

### FONCTIONS ORGANIQUES

#### GROUPES ATOMIQUES QUI CARACTÉRISENT CES FONCTIONS

---

##### I

Les formules de constitution, pour être acceptables, ne doivent pas être établies arbitrairement, avec la seule préoccupation de satisfaire aux règles de l'atonicité. Il faut qu'elles soient conformes aux faits, dont elles sont en quelque sorte la représentation graphique; elles doivent rendre compte de la synthèse des composés, dans la plupart des cas, de leur mode de dédoublement, de leurs propriétés fondamentales, de leurs fonctions, sans quoi elles n'auraient aucune raison d'être. On a pu voir que ces conditions sont remplies dans les exemples du chapitre précédent; on a remarqué aussi que la présence de certains groupes atomiques imprime aux molécules leurs caractères fonctionnels: ce côté de la notation atomique est d'une trop grande utilité pratique pour ne pas le faire ressortir davantage. Nous sommes donc naturellement amené à consacrer quelques pages à la notion capitale des *fonctions organiques* et aux schémas qui permettent de les représenter dans la notation développée.

On ne doit pas s'attendre à trouver ici une étude complète des fonctions organiques, étude qui ne peut prendre place que dans un traité de chimie. Nous voulons seulement, dans ce chapitre, initier le lecteur aux grandes divisions que l'on a établies parmi les innombrables composés du carbone. Dans une classification générale en *fonctions*, sans laquelle on ne peut étudier fructueusement la chimie organique, il est utile, il est même nécessaire de faire des subdivisions, correspondant à des caractères plus spéciaux d'origine et d'allure des composés. Toutefois, nous

ne nous engagerons pas bien en avant dans cette voie, qui nous entraînerait forcément à des développements hors de proportion avec la nature de cet ouvrage. Dans ce qui va être dit sur chaque fonction, on reconnaîtra bien des subdivisions indiquées, mais cette partie ne sera guère qu'ébauchée. Notre but est uniquement, nous le répétons, de faire connaître la physionomie générale de chacune des fonctions et de mettre en évidence, quand il y aura lieu, le groupe atomique qui la caractérise. Les idées théoriques modernes se prêtent merveilleusement à l'interprétation des faits qui ont servi de base aux classifications, et leur application aux propriétés générales de chaque série de corps constitue un travail fort utile, fort intéressant, et dont l'un des avantages les plus précieux est de façonner l'esprit aux considérations d'ensemble. Ce point de vue a son importance. Souvent, en effet, on voit des personnes qui, dans l'étude de la chimie, se confinent dans l'examen des propriétés des corps en particulier, sans chercher à se rendre compte des relations générales qui rapprochent ces corps les uns des autres. C'est là une tendance regrettable et nous croyons bon de réagir contre cette manière étroite et mesquine d'envisager l'étude d'une science, où l'on doit s'efforcer de synthétiser les faits, si l'on ne veut être débordé par leur immensité.

## II

1<sup>o</sup> HYDROCARBURES. — Les hydrocarbures ou carbures d'hydrogène sont des composés neutres, formés de carbone et d'hydrogène; ce sont les plus simples des composés organiques, puisqu'ils ne renferment que deux éléments. On a souvent dit, depuis Laurent, qu'ils sont la base des principes organiques; la fonction *hydrocarbure* est, en effet, fondamentale et peut servir à former toutes les autres fonctions organiques.

Il existe des hydrocarbures saturés et des hydrocarbures qui ne le sont pas. Quand ils sont saturés, ils ne peuvent fixer aucun élément par addition; car les atomicités libres du noyau *carbone* sont entièrement satisfaites par de l'hydrogène. On ne peut les modifier que par substitution; ils se laissent facilement attaquer par le chlore, le brome, etc.

Les hydrocarbures non saturés dérivent des précédents par perte d'un nombre pair d'atomes d'hydrogène. Contrairement à ceux-ci, ils ont la faculté d'accroître leur molécule par fixation directe de certains éléments.

Les hydrocarbures ont été rangés en séries homologues, répondant aux formules générales :  $C^nH^{2n+2}$ ,  $C^nH^{2n}$ ,  $C^nH^{2n-2}$ ,  $C^nH^{2n-4}$ ,  $C^nH^{2n-6}$ ,  $C^nH^{2n-8}$ , etc.

Mais, si cette classification est régulière, algébriquement parlant, elle laisse absolument de côté les analogies chimiques.

On a dit plus haut que l'on distingue les hydrocarbures en *acycliques* ou à *chaînes ouvertes* et en *cycliques* ou à *chaînes fermées*. Nous avons donné des exemples de ces constitutions différentes, mises en lumière par la théorie atomique. (V. p. 256 et suiv.). La forme graphique, sous laquelle on représente les hydrocarbures acycliques, leur a fait encore donner le nom d'*hydrocarbures arborescents*. Pour les hydrocarbures cycliques, le groupement hypothétique, que l'on attribue à leurs atomes, rend compte de leurs propriétés différentes de celles des précédents.

M. Schützenberger divise ainsi les hydrocarbures en deux grandes familles, partagées elles-mêmes en plusieurs groupes :

#### PREMIÈRE FAMILLE

**Carbures acycliques ou à chaînes ouvertes, C. arborescents.**

1<sup>er</sup> groupe — *Carbures forméniques*  $C^nH^{2n+2}$ .

2<sup>e</sup> groupe — *Carbures éthyléniques*  $(C^nH^{2n})^n - C^nH^{2n+2} - H^2$ .

3<sup>e</sup> groupe — *Carbures acétyléniques*  $(C^nH^{2n-2})^n = C^nH^{2n+2} - H^4$ .

#### DEUXIÈME FAMILLE

**Carbures cycliques ou à chaînes fermées.**

1<sup>er</sup> groupe — *Paraffènes*  $C^nH^{2n}$ .

2<sup>e</sup> groupe — *Carbures benzéniques*  $C^nH^{2n-6}$ .

3<sup>e</sup> groupe — *Naphtaline*  $C^{10}H^8$  et *carbures dérivés*.

4<sup>e</sup> groupe — *Anthracène*  $C^{14}H^{10}$ , *isomères et carbures dérivés*.

5<sup>e</sup> groupe — *Carbures térébéniques*  $C^{10}H^{16}$ , *isomères et polymères*.

Les carbures benzïniques sont, en outre, subdivisés en 10 sections. (1)

On a déjà vu (chapitre XIV) comment des composés, tels que les alcools, les aldéhydes, les acides, les amines, etc., peuvent être formés en partant des hydrocarbures ; ce qui va suivre montrera encore comment les autres fonctions organiques se rattachent à ces composés simples du carbone.

### III

2° ALCOOLS. — Les alcools sont des composés ternaires, neutres, qui dérivent des hydrocarbures par substitution d'un ou de plusieurs oxhydyles (OH) à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Ils jouissent tous de la propriété de s'unir aux acides avec élimination d'eau pour former des éthers : cette propriété est caractéristique pour la *fonction alcool*. Les corps qui la possèdent sont donc de véritables hydrates de radicaux organiques, qui remplissent, en chimie organique, le même rôle que les hydrates métalliques salifiables, en chimie minérale.

La constitution des hydrates des métaux monovalents étant



celle des alcools monoatomiques sera

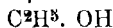


formule dans laquelle R' représente un radical alcoolique ou résidu univalent de carbure.

Ainsi, l'hydrate de sodium est



L'hydrate d'éthyle ou alcool éthylique est



On peut donc dire que le groupe OH (oxhydyle), uni à un radical hydrocarboné, est caractéristique de la fonction alcool.

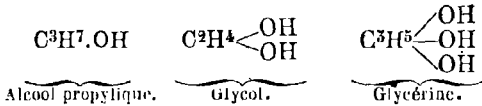
Mais allons plus loin :

Un alcool peut se combiner avec 1, 2, 3..... n molécules d'un acide monobasique, avec élimination de 1, 2, 3..... n molécules

(1) Voir le *Traité de chimie générale*, de M. Schützenberger, t. III, p. 46.

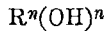
d'eau ; cela dépend du radical de l'alcool. Le nombre de molécules d'acide réagissant ou, ce qui revient au même, le nombre de molécules d'eau éliminées indique l'atomicité de l'alcool.

Dans un monalcool ou alcool monoatomique, il y a un groupe OH lié au radical ; dans un bialcool ou alcool biatomique il y a 2 groupes OH liés au radical ; dans un trialcool ou alcool triatomique, il y a 3 groupes OH liés au radical, et ainsi de suite. Ainsi, les composés suivants :



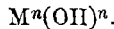
représentent : le premier, un monalcool, dans lequel le radical  $\text{C}^3\text{H}^7$  (*propyle*) est monovalent ; le deuxième un bialcool, (le radical *éthylène*  $\text{C}^2\text{H}^4$  étant bivalent) ; et le troisième un trialcool, (le radical  $\text{C}^3\text{H}^5$  *glycéryle* étant trivalent).

La formule générale des alcools est donc



R représentant un radical alcoolique de valence =  $n$ .

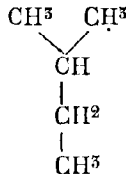
Les hydrates métalliques basiques ont de même pour formule générale :



On sait que les alcools se divisent encore en *primaires, secondaires et tertiaires*.

Or, chacune de ces familles est caractérisée atomiquement par un groupe spécial.

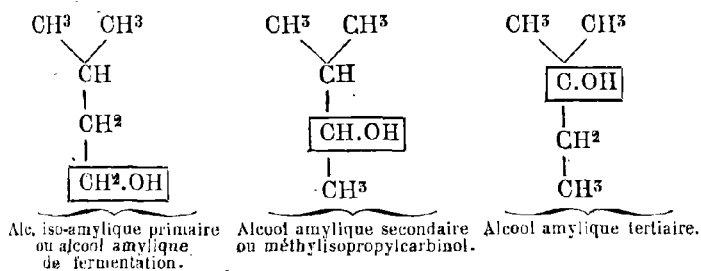
Pour fixer les idées sur ce point, considérons un hydrocarbure l'*isopentane*  $\text{C}^5\text{H}^{12}$ , qui se laisse partager en groupes  $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^2$  et  $\text{CH}$  (1). Sa formule développée est, en effet :



(1) Quelle que soit la complexité d'un carbure, on peut toujours le diviser en groupes renfermant un atome de carbone plus ou moins hydrogéné, et soudés les uns aux autres par l'échange d'une atomicité.

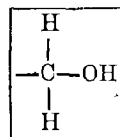


L'expérience démontre que l'on obtient avec cet hydrocarbure des alcools différents, selon que la substitution de OH a lieu dans l'un des groupes CH<sup>3</sup> ou CH<sup>2</sup> ou CH. Effectuons successivement ces substitutions dans l'hydrocarbure, nous aurons :

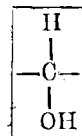


On voit que chacun de ces alcools est caractérisé comme suit :

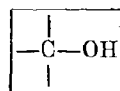
Le premier, *alcool primaire*, par le groupe CH<sup>2</sup>.OH, uni à 1 atome de carbone.....



Le deuxième, *alcool secondaire*, par le groupe CH.OH, uni à 2 atomes de carbone.....



Le troisième, *alcool tertiaire*, par le groupe C.OH, uni à 3 atomes de carbone.....



A ces trois genres d'alcools il faut en ajouter un autre qui n'offre qu'un seul terme, l'alcool dérivé du méthane CH<sup>4</sup> ou alcool méthylique CH<sup>3</sup>O, qui est nécessairement caractérisé par le groupe CH<sup>3</sup>.OH. Cet alcool se rapproche des alcools primaires.

Les trois genres d'alcools (*primaires, secondaires et tertiaires*) se distinguent par leurs produits d'oxydation :

Les alcools primaires, seuls, donnent en s'oxydant des aldéhydes et des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool initial, et cette propriété, ils la doivent au groupe CH<sup>2</sup>.OH. Par une oxydation ménagée, ce groupe perd H<sup>2</sup>,

qui s'élimine sous forme d'eau, et devient alors —CHO caractéristique des aldéhydes, puis l'oxydation continuant, O se substitue à H<sup>2</sup> qui vient de disparaître, et l'on a le nouveau groupe —CO.OH qui caractérise les acides.

Les alcools secondaires se convertissent, par oxydation, en *acétones*, qui contiennent autant de carbone que les alcools d'où l'on est parti, et si l'on pousse plus loin l'action oxydante, on change l'acétone en acides renfermant moins de carbone que l'alcool générateur. La présence du groupe CH.OH, dans ces alcools explique leur transformation en acétones. En perdant H<sup>2</sup>, qui s'en va sous forme d'eau, ce groupe devient =CO caractéristique des acétones.

Enfin, les alcools tertiaires (Boutlerow) sont détruits par l'oxydation sans donner ni aldéhydes, ni acétones, ni acides contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux-mêmes. Il se forme, dans ce cas, un mélange de divers acides provenant de l'oxydation des radicaux unis au groupe C.OH.

On comprend que les polyalcools ou alcools polyatomiques puissent être à la fois primaires secondaires, primaires tertiaires, secondaires tertiaires.

La glycérine, par exemple, CH<sup>2</sup>(OH).CH(OH).CH<sup>2</sup>(OH) est un trialcool biprimaire secondaire.

Les alcools peuvent être *saturés* ou *non saturés*. Lorsqu'ils sont saturés, on ne peut les modifier que par soustraction ou par substitution, mais jamais par addition d'éléments. Ainsi, les monalcools ou alcools monoatomiques dérivés des carbures saturés C<sup>n</sup>H<sup>2n+2</sup>, par substitution de OH à 1 atome d'hydrogène, sont saturés au même titre que les carbures correspondants; leur formule générale est C<sup>n</sup>H<sup>2n+1</sup>(OH).

Mais on conçoit la possibilité de substituer OH à H dans des carbures non saturés, tels que les carbures éthyléniques C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup> ou acétyléniques C<sup>n</sup>H<sup>2n-2</sup>. Il se formera alors des monalcools et même des polyalcools non saturés ou incomplets comme les hydrocarbures dont ils dérivent. C'est ainsi que l'éthylène, le propylène, etc., pourront donner les alcools incomplets C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>(OH), C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>(OH), etc.

Le nombre de ces alcools connus jusqu'ici est très limité. Nous pouvons citer : l'*alcool propargylique* C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>(OH)=C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>O;

l'alcool allylique  $C^3H^5(OH)=C^3H^6O$ ; le menthol  $C^{10}H^{19}(OH)=C^{10}H^{20}O$ ; l'acétylglycol ?  $C^2H^2(OH)^2=C^2H^4O^2$ ; l'hexoylglycol  $C^6H^{13}(OH)^2=C^6H^{12}O^2$ ; la pinite et la quercite  $C^6H^7(OH)^5=C^6H^{12}O^5$ .

Les hydrocarbures de la série aromatique, à chaînes latérales acycliques, peuvent donner des alcools par substitution de OH à l'hydrogène de ces chaînons à constitution grasse. Les alcools, ainsi produits, prennent le nom d'alcools aromatiques.

Dans la série aromatique, de même que dans la série grasse (1), il existe des alcools mono-, bi-, triatomiques....., c'est-à-dire capables de s'unir successivement à 1, 2, 3..... molécules d'un acide monobasique pour fournir 1, 2, 3.... éthers. Exemples :

L'alcool benzylïque  $C^6H^5.CH^2.OH$  est un alcool monoatomique; le glycol phtalique et son isomère le tolylène-glycol découvert par M. E. Grimaux,  $C^6H^4 \begin{matrix} < CH^2.OH \\ < CH^2.OH \end{matrix}$ , sont des alcools biatomiques; la stycérine ou phénylglycérine  $C^9H^9(OH)^3$ , dont la découverte est due également à M. E. Grimaux, est un alcool triatomique.

Les alcools aromatiques peuvent aussi être primaires; secondaires ou tertiaires.

Lorsque les alcools polyatomiques sont modifiés par des réactions incomplètes, il en résulte des dérivés à fonction mixte. Tels sont les alcools-éthers, les alcools-aldéhydes, les alcools-acides et les alcools amines. On comprend également l'exis-

(1) Depuis longtemps on a établi dans la chimie organique deux séries distinctes : la série des composés dits gras et celle des composés aromatiques. La série grasse a été ainsi appelée, parce que les corps gras et leurs dérivés en font partie; mais elle comprend aussi beaucoup de composés qui ne se rattachent nullement aux matières grasses; c'est donc une dénomination qui n'a rien d'absolu. Quant à la deuxième série, on lui a donné le nom d'aromatique, à cause de l'odeur forte, aromatique, de beaucoup de composés qui lui appartiennent (Essences naturelles, etc.).

Cette distinction des substances organiques en composés gras et composés aromatiques qui, au début, ne reposait guère que sur des différences dans les propriétés physiques, et qui, par suite, était assez vague, a été précisée depuis, et elle a acquis une grande importance.

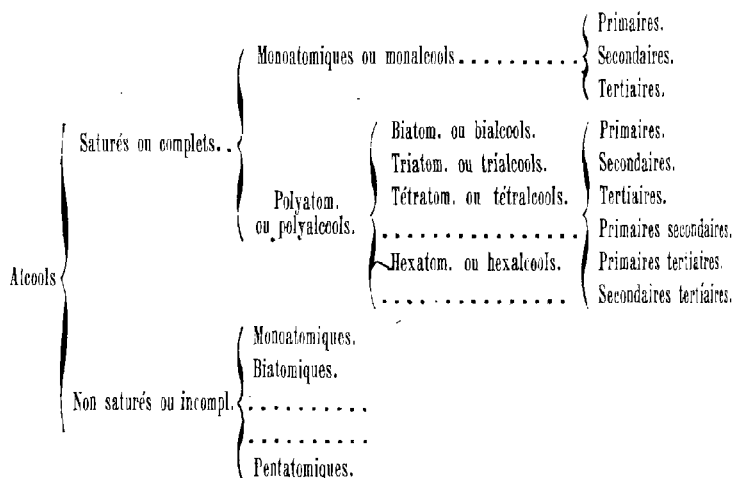
La série grasse comprend tous les hydrocarbures  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ , etc., c'est-à-dire les carbures arborescents ou acycliques, ainsi que leurs nombreux dérivés.

Dans la série aromatique, on range les hydrocarbures cycliques ou à chaînes fermées, tels que  $C_nH_{2n-6}$ ,  $C_nH_{2n-8}$ ,  $C_nH_{2n-12}$ , etc., ainsi que tous les corps qui en dérivent.

tence des *alcools-phénols*, corps qui réunissent les deux fonctions dans leur molécule.

En traitant des fonctions qui n'ont pas encore été étudiées, nous citerons des exemples de ces divers composés.

Voici, en résumé, comment on divise les alcools :

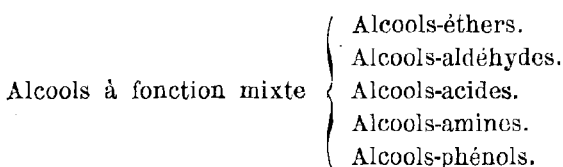


Il faut considérer que les alcools peuvent être aussi partagés en 2 groupes :

1° Alcools de la série grasse.

2° Alcools aromatiques,

Enfin, qu'il existe des alcools à fonction mixte :

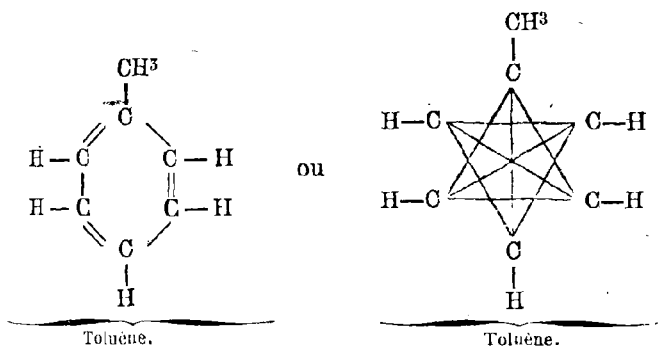


IV

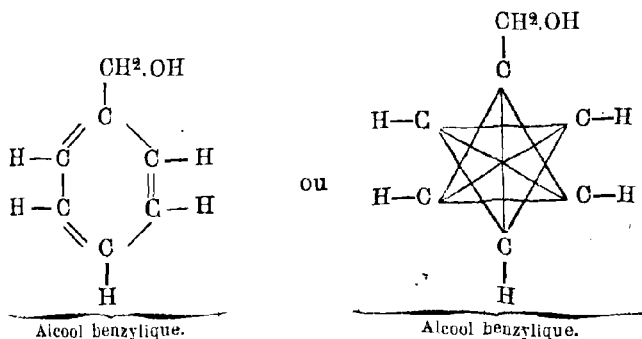
3° PHÉNOLS. — Ces composés possèdent des propriétés qui les ont fait confondre, tantôt avec les acides, tantôt avec les alcools. Leur fonction est, effectivement, intermédiaire entre

celles de ces deux classes de corps : c'est M. Berthelot qui, en 1860, en a fait une classe à part.

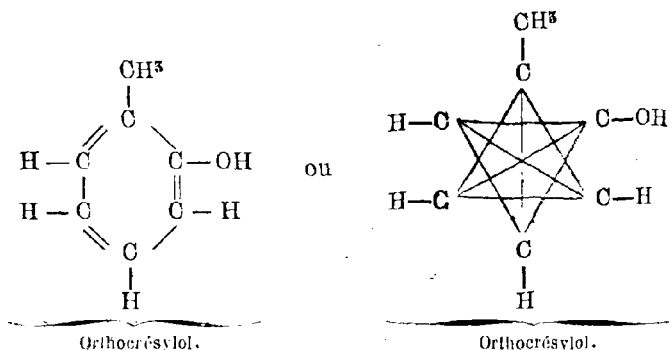
Les phénols sont des dérivés hydroxylés des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels l'hydroxyle a été substitué à l'hydrogène du noyau benzinique. Ce dernier membre de phrase est indispensable pour définir exactement les phénols. En effet, les composés diffèrent suivant que la substitution de l'oxhydryle porte sur l'hydrogène d'une chaîne latérale d'un carbure ou sur l'hydrogène du noyau. Ainsi, par exemple, le *toluène* a pour formule :



Si la substitution de OH porte sur l'hydrogène de la chaîne latérale  $\text{CH}^3$ , ce n'est pas un phénol que l'on obtient, mais bien un *alcool*, exactement comme si la substitution avait lieu dans un carbure à chaîne longue. Dans l'exemple choisi, c'est l'*alcool benzylique* qui prend naissance :



Au contraire, la substitution de l'oxhydryle à l'hydrogène du noyau cyclique du toluène donne un phénol, le *crésylole*, qui est isomère de l'alcool benzylique :



S'il y a des points de contact entre les phénols et les alcools, il y a aussi des différences profondes, différences qui tiennent à la manière dont l'oxhydryle s'est introduit dans la molécule du carbure, et partant, à la place qu'il y occupe. En jetant les yeux sur les formules de l'alcool benzylique et du crésylole, on voit que le premier renferme le groupe  $\text{—CH}^2\text{.OH}$  des alcools primaires et le second le groupe  $\begin{array}{c} | \\ \text{—C—OH} \\ | \end{array}$  qui est caractéristique pour la fonction *phénol*.

L'action comparée des réactifs sur les alcools et les phénols permet d'apprécier les différences qui séparent ces deux classes de composés. Nous ne pouvons énumérer ici toutes ces actions; nous nous contenterons d'indiquer celle des oxydants. Tandis que les alcools monoatomiques primaires se transforment aisément par oxydation en aldéhydes, puis en acides monoatomiques correspondants, les phénols s'oxydent difficilement et ne fournissent jamais ni aldéhydes ni acides; ils ne donnent pas non plus d'acétone, comme le font les alcools secondaires. Ce sont là des différences capitales qui distinguent nettement les alcools primaires et les alcools secondaires des phénols. Il n'y a qu'à se reporter aux constitutions respectives de ces composés pour avoir l'explication de ces résultats expérimentaux.

Dans les alcools primaires, la formation des acides est due à la substitution de O à 2 atomes d'hydrogène voisins de l'oxyhydryle alcoolique, ce qui amène rationnellement la formation du groupe CO.OH, caractéristique des acides.

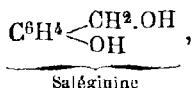
De même, dans les alcools secondaires, la production des acétones provient du remplacement de H<sup>2</sup> par O dans le groupe CH.OH qui devient =CO, caractéristique des acétones.

Or, de telles substitutions ne sauraient être réalisées dans les phénols, l'oxyhydryle y étant uni à un atome de carbone, dont les 3 autres valences sont saturées par du carbone. Notons pourtant que l'oxyhydryle des phénols jouit de certaines propriétés qu'on lui reconnaît partout, particulièrement dans les alcools, c'est celle de se laisser remplacer par un élément halogène Cl, Br, etc., et d'échanger son hydrogène contre des métaux, des radicaux d'acides ou des radicaux alcooliques. Il faut ajouter toutefois que l'oxyhydryle phénolique est beaucoup plus stable et se prête moins facilement aux doubles décompositions que l'oxyhydryle alcoolique. Il s'ensuit que l'action des réactifs se manifeste en général de préférence sur les atomes d'hydrogène du noyau.

Les phénols se rapprochent des alcools tertiaires par l'ensemble de leurs caractères physiques et chimiques, bien qu'ils en diffèrent à certains points de vue. On s'explique l'analogie qui existe entre ces deux ordres de composés par la présence chez les uns et chez les autres du groupe —C.OH.

Les phénols peuvent renfermer deux ou plusieurs groupes phénoliques : ce sont alors des phénols polyatomiques, capables d'exercer successivement la fonction phénolique autant de fois qu'il y a d'unités dans le chiffre qui exprime leur atomicité.

Certains corps contiennent à la fois des groupes alcooliques et des groupes phénoliques ; on les nomme *alphenols*, pour rappeler qu'ils participent des propriétés des alcools et des phénols. Tel est, par exemple, la *saligénine*



composé qui représente l'*alphéno*l salicylique. Par oxydation, il se change en *acide salicylique* :

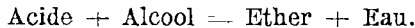


Cet acide conserve encore, comme on voit, son oxhydroyle phénolique : c'est un *acide-phéno*l.

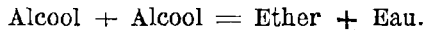
V

4<sup>e</sup> ETHERS. — On comprend, sous ce nom, deux ordres de composés différents : les uns renfermant des radicaux d'acides, les autres n'en contenant pas.

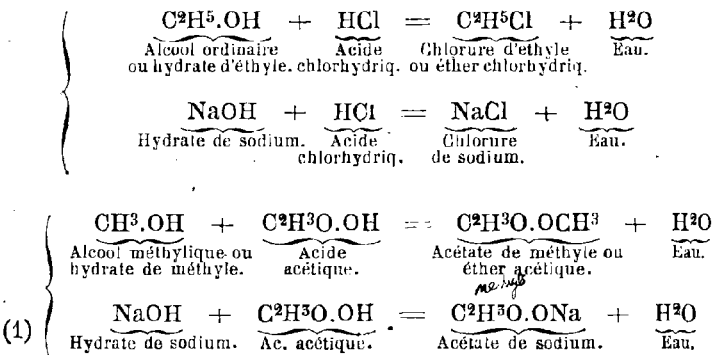
Les premiers résultent de l'union d'un acide à un alcool, avec élimination d'eau :



Les seconds résultent de la combinaison d'un alcool à un alcool identique ou différent, avec élimination d'eau :



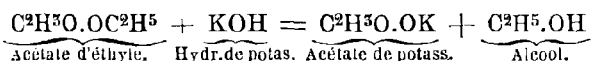
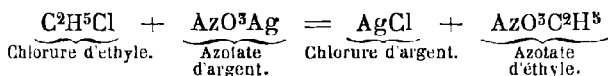
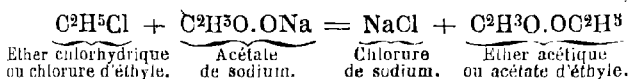
L'action d'un acide sur un alcool est comparable à celle de ce même acide sur un hydrate métallique :



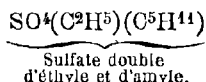
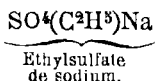
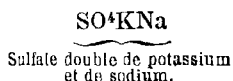
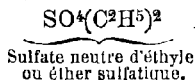
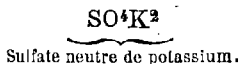
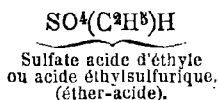
(1) Il y a cependant une différence entre ces deux réactions, c'est que l'eau et l'acétate de sodium formés dans la seconde n'ont pas d'action sensible l'un sur l'autre, tandis que l'eau et l'éther produits dans la première peuvent réagir



On peut donc considérer les éthers renfermant des radicaux d'acides comme des sels dans lesquels le radical alcoolique joue le rôle d'un métal. Ce sont les sels des hydrates basiques organiques (*alcools*), comme les sels minéraux sont les sels des hydrates métalliques. Il faut remarquer d'ailleurs que, comme ces derniers, les éthers renfermant des radicaux d'acides ont la faculté de réagir sur les sels et les hydrates métalliques en faisant la double décomposition. Exemples :



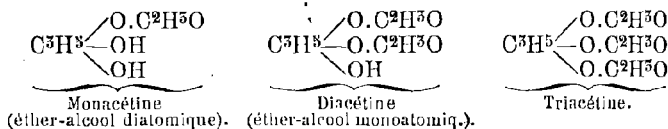
Les acides polybasiques fournissent avec les bases des sels neutres et des sels acides ; ils peuvent de même former, avec les alcools, des éthers neutres et des éthers acides. L'acide sulfurique, par exemple, qui est bibasique, donnera les composés suivants :



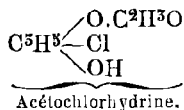
l'un sur l'autre et régénérer l'alcool et l'acide. Toutefois la différence signalée ne s'étend pas à tous les sels ; il en est qui sont décomposés par l'eau : tels sont les sels de bismuth, certains sels d'antimoine, etc. Il faut noter, en outre, que les éthers exigent le concours du temps et de la chaleur, tant pour leur formation que pour les échanges et les décompositions auxquels ils peuvent donner lieu ; il n'en est pas de même pour les sels minéraux : leur production et les échanges que l'on peut effectuer avec eux s'accroissent pour ainsi dire instantanément.

En raison de leur mode de formation et de leurs propriétés, les éthers contenant des radicaux d'acides ont reçu le nom d'*éthers salins*; on les divise en *simples* ou *composés*, suivant qu'ils sont à hydracides ou à oxacides.

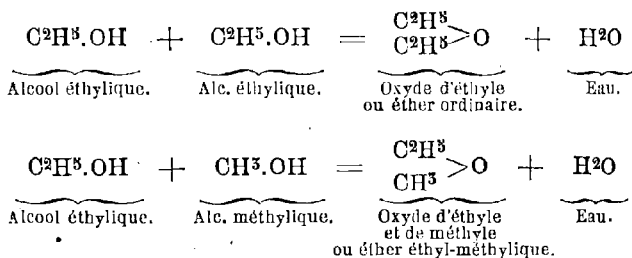
L'action successive de 1, 2, 3..... molécules d'un acide monobasique sur une molécule d'un alcool polyatomique donne lieu à la formation d'autant d'éthers qu'il y a d'unités dans le chiffre exprimant l'atomicité de l'alcool; on conçoit donc l'existence des *éthers-alcools*. C'est ainsi que l'acide acétique fournit avec la glycérine (alcool triatomique) les trois éthers suivants :



On connaît aussi des éthers salins *mixtes*, résultant de l'union des polyalcools à deux acides à la fois. Exemple : l'*acétochlorhydrine*

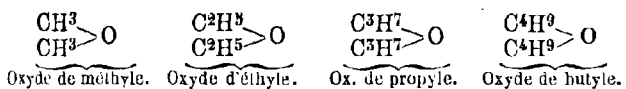


Les éthers de la deuxième classe, ceux qui ne renferment pas de radicaux d'acides, résultent, comme on l'a déjà dit, de l'union d'un alcool à un alcool identique ou différent. Ainsi :

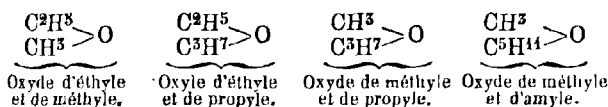


On voit que les éthers ainsi formés sont comparables aux oxydes métalliques; aussi les nomme-t-on *éthers-oxydes*.

Si les deux radicaux sont identiques, ce sont les *éthers oxydes proprement dits*: tels sont les composés ci-dessous :



Si les deux radicaux sont différents entre eux, on a les *éthers mixtes*. Exemples :



Tous ces composés sont bien différents des éthers salins. Tandis que ces derniers sont facilement saponifiés par les alcalis, les éthers oxydes ne sont pas attaqués par ces corps, au moins dans les conditions ordinaires. Mais l'acide chlorhydrique et surtout l'acide iodhydrique les décomposent facilement en donnant un chlorure ou un iodure alcoolique

## VI

5° ALDÉHYDES. — Le nom d'*aldéhyde* ou alcool déshydrogéné (*alcool de hydrogenatum*) fut donné par Liebig à un composé que Dœbereiner obtint le premier par l'oxydation de l'alcool ordinaire et qui n'en diffère que par 2 atomes d'hydrogène en moins. Ce composé devint plus tard le type de toute une série de dérivés analogues des autres alcools : ces dérivés ont reçu le nom générique d'*aldéhydes*.

Les aldéhydes, représentant des alcools primaires qui ont perdu 2 atomes d'hydrogène, constituent les premiers termes de l'oxydation de ces alcools ; leurs principaux caractères sont :

1° De reproduire par fixation de H<sup>2</sup> les alcools primaires dont elles dérivent ;

2° De donner naissance, en fixant O, à l'acide correspondant à l'alcool qui a servi à les former ;

Leur facile oxydabilité en fait des corps réducteurs énergiques ; c'est ainsi que beaucoup de sels métalliques sont ramenés par les aldéhydes à un état inférieur d'oxydation, ou même à l'état de métal. La liqueur cupro-potassique, par exemple, est transformée en oxyde cuivreux ; l'azotate d'argent ammo-

niacal est réduit à l'état d'argent métallique. Les aldéhydes aromatiques ne possèdent pas cette propriété ou du moins ne la possèdent qu'à un bien moindre degré (1);

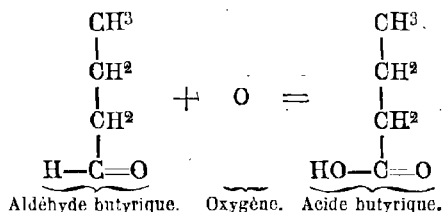
3° De former avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisées, bien définies, solubles dans l'eau, mais peu solubles dans les solutions concentrées des bisulfites.

La *fonction aldéhyde* est caractérisée atomiquement par le groupe monovalent  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$  ou  $-\text{CO.H}$ , qui provient du groupe caractéristique des alcools primaires  $\text{CH}^2.\text{OH}$  par perte de  $\text{H}^2$ .

Dans les aldéhydes,  $\text{CO.H}$  est donc associé avec le résidu monovalent d'un hydrocarbure. Que ce résidu monovalent soit forménique, benzénique ou benzofornénique, cela est indifférent, le corps ainsi formé sera doué des propriétés spécifiques que lui imprime le groupe fonctionnel  $\text{CO.H}$ ; de sorte que si  $\text{R}'$  représente ce résidu ou radical monovalent, la formule générale des aldéhydes sera :



Lorsque l'oxygène se fixe sur une aldéhyde pour la changer en acide, c'est à l'hydrogène du groupement  $\text{COH}$  qu'il s'attache. Ainsi, lorsque l'aldéhyde butyrique est transformée en acide butyrique, on a :



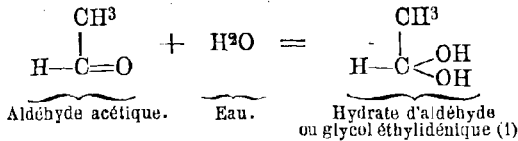
On peut envisager les aldéhydes comme les hydrures des radicaux d'acides :



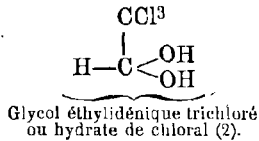
Pour se rendre compte de toutes les propriétés des aldéhydes,

(1) La solution cupro-potassique est employée par M. Tollens pour distinguer une aldéhyde grasse d'une aldéhyde aromatique. Avec la première, il y a réduction; avec la seconde, rien ne se produit.

on doit les considérer comme les anhydrides de glycols très instables, glycols dans lesquels les deux oxhydryles seraient fixés au même atome de carbone. Dans ces conditions, le glycol correspondant à l'aldéhyde ordinaire ou aldéhyde acétique  $C^2H^4O$ , serait :



qui a la même constitution que le chloral hydraté



D'après cette hypothèse, développée par M. A. Gautier (3), les hydrates aldéhydiques constituent des glycols ou alcools biatomiques, dans lesquels chaque atome d'hydrogène des deux oxhydryles peut être remplacé par divers radicaux. Cette constitution permet d'expliquer très facilement les diverses réactions des aldéhydes.

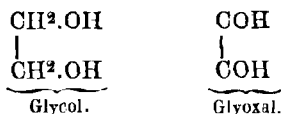
Les alcools polyatomiques d'une atomicité =  $n$  peuvent donner des aldéhydes remplissant  $n$  fois la fonction aldéhyde. Ils peuvent également fournir des composés jouissant tout à la fois de la fonction aldéhyde et de la fonction alcool ; ces derniers sont les *aldéhydes-alcools*. Il existe de même des *aldéhydes-phénols*, renfermant en même temps de l'oxhydryle phénolique et le groupement aldéhydique.

(1) Il faut se rappeler que l'éthylidène isomère de l'éthylène est  $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ =\text{CH} \end{array}$

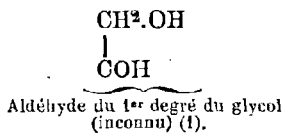
(2) Nous avons déjà fait remarquer que généralement les composés dans lesquels 2 ou plusieurs oxhydryles sont fixés à un seul atome de carbone sont instables. On connaît pourtant quelques corps, ayant une pareille constitution, qui sont relativement stables. Tels sont les *carbérines* de M. Grimaux ou hydrates des acides gras : celui de l'acide acétique, par exemple, qui peut exister en solution à la température ordinaire. L'hydrate de chloral lui-même ne perd son eau qu'à 100°.

(3) *Leçons de chimie*, t. II, p. 181.

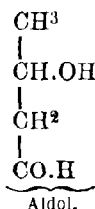
Le *glyoxal* est l'aldéhyde du deuxième degré du glycol :



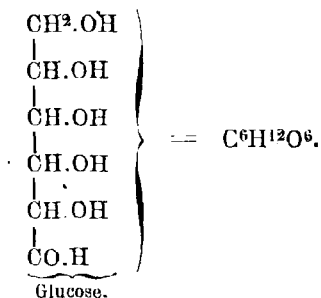
La théorie fait prévoir l'existence d'une *aldéhyde-alcool* du glycol ou aldéhyde du premier degré de cet alcool qui aurait pour formule :



L'*aldol*  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$  est une aldéhyde mixte découverte par Wurtz : ce corps est à la fois aldéhyde par le groupe COH et alcool secondaire par le groupe CH.OH, comme le montre la formule

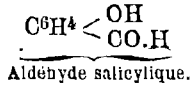


Mais les aldéhydes-alcools les plus remarquables sont celles des alcools hexatomiques, les *glucoses*. Ce sont des composés qui sont en même temps alcools pentatomiques et aldéhydes. La glucose ordinaire renferme un groupe d'alcool primaire, auquel se lie une chaîne de quatre groupes d'alcool secondaire et enfin, un groupe aldéhydique.

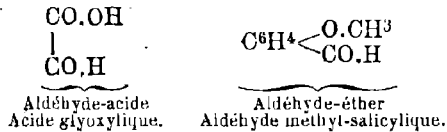


(1) Ce corps n'a pas encore été isolé à l'état de pureté.

L'*aldéhyde salicylique* est une *aldéhyde-phénol*; elle renferme un oxhydrile phénolique et le groupe aldéhydique :



Enfin, on connaît des *aldéhydes-acides* et des *aldéhydes-éthers* :



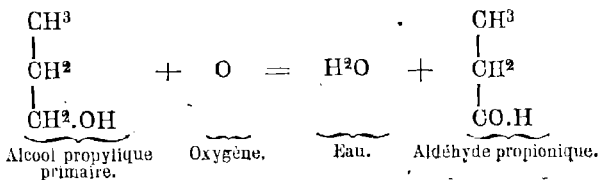
Ajoutons que les *aldéhydes* peuvent être complètes ou saturées, ou incomplètes, c'est-à-dire non saturées.

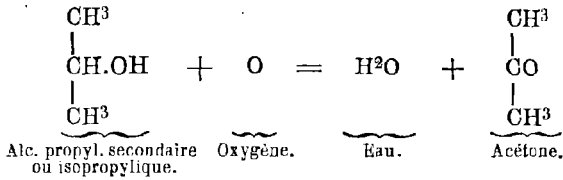
## VII

6° ACÉTONES. — Les acétones sont les aldéhydes des alcools secondaires. Leur origine et leurs propriétés générales les rapprochent beaucoup des aldéhydes ordinaires : ce sont, en réalité, deux sections d'une même famille.

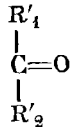
Les alcools secondaires possèdent le groupe CH.OH qui, en perdant H<sup>2</sup>, devient  $\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \end{array}$  (carbonyle), groupe qui caractérise les *acétones*.

L'*aldéhyde propionique* et l'acétone ordinaire, *diméthylacétone*, sont isomères et répondent toutes les deux à la formule brute C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>O; mais, tandis que la première dérive de l'alcool propylique primaire, la seconde dérive de l'alcool propylique secondaire :





Les acétones sont donc constituées par un groupe  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ , auquel sont attachés deux résidus monovalents de carbures forméniques, éthyléniques, benziniques ou benzoforméniques. Ces deux radicaux peuvent être identiques ou différents entre eux. Soient  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_2$  ces radicaux, la formule générale des acétones est alors :



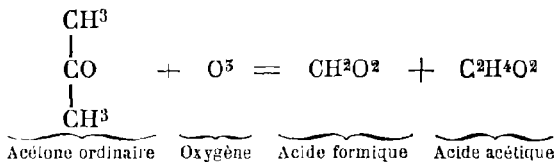
Si l'on a  $\text{R}'_1=\text{R}'_2$ , les acétones sont dites *normales*; au cas contraire, elles sont *mixtes*.

Il peut arriver que les radicaux hydrocarbonés soient polyvalents, on a, dans ce cas, une acétone non saturée, composé incomplet.

Au point de vue de leurs propriétés, les acétones se distinguent des aldéhydes, surtout par la façon dont elles se comportent sous l'action des agents oxydants.

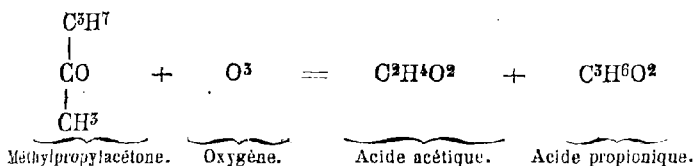
M. Popoff a étudié la marche de l'oxydation des acétones et en a fait connaître la loi.

1° Par oxydation, les acétones normales se dédoublent en deux acides gras :

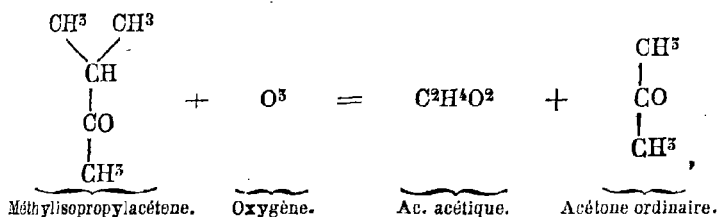


2° Lorsque l'acétone est mixte et que ses radicaux correspondent à des alcools primaires, le groupe CO reste fixé sur le radical le plus simple :



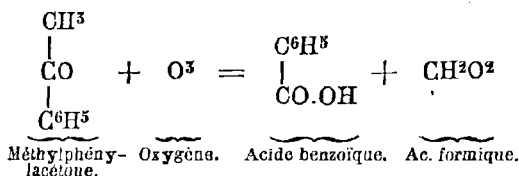


3° Mais si l'un des radicaux correspond à un alcool secondaire comme dans la *méthylisopropylacétone*, il se forme d'abord, par oxydation, de l'acide acétique et de l'acétone ordinaire :



puis l'acétone normale ainsi formée se scinde à son tour, suivant la règle précédente, en acide formique et en acide acétique.

4° Dans le cas où l'acétone renferme un radical aromatique, le groupe CO se fixe sur lui et donne un acide, le radical gras s'oxydant de son côté pour fournir l'acide correspondant :



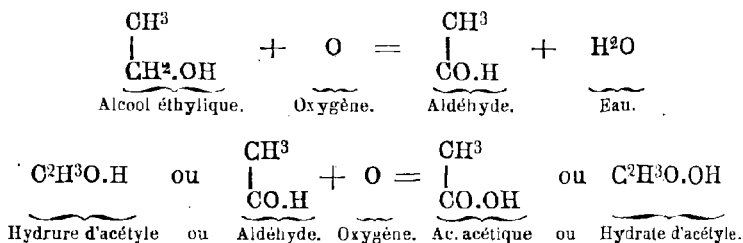
## VIII

7° ACIDES. — Les acides organiques sont des composés capables de réagir sur les bases en donnant des sels, et sur les alcools en formant des éthers composés.

Ils doivent ces propriétés spécifiques à la présence dans leurs molécules de 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène remplaçables, soit par des métaux, soit par des radicaux.

Les aldéhydes étant le premier degré d'oxydation des alcools, les acides représentent le deuxième degré ; les aldéhydes sont les

hydrures des radicaux d'acides, les acides sont les hydrates de ces radicaux (1) :



Dans la formation d'un acide, il y a donc remplacement de H<sup>2</sup> du groupe CH<sup>2</sup>.OH d'un alcool par 1 atome d'oxygène : d'où le groupe HO—C=O ou —CO.OH ou encore —CO<sup>2</sup>H, auquel on a donné le nom de *carboxyle*, et qui caractérise la *fonction acide*.

Si l'on a affaire à un alcool polyatomique renfermant deux ou plusieurs fois le groupe CH<sup>2</sup>.OH, la substitution de O à H<sup>2</sup> pourra s'effectuer en égal nombre et amènera dans l'acide formé la présence d'autant de groupes carboxyles CO.OH.

Ce groupe carboxyle peut être uni à un résidu quelconque d'hydrocarbure. Mais nous devons faire remarquer qu'il manque quelquefois dans des composés qui possèdent des propriétés acides bien tranchées : c'est ce qu'on observe dans les dérivés nitrés du phénol. Les propriétés acides, dans ce cas, doivent être attribuées à un ou plusieurs groupes fortement électro-négatifs AzO<sup>2</sup> (*azotyle*). Exemple : l'*acide picrique* C<sup>6</sup>H<sup>2</sup>(AzO<sup>2</sup>)<sup>3</sup>.OH.

Seul, l'hydrogène du carboxyle d'un acide peut être échangé contre une quantité équivalente d'un métal ; aussi l'appelle-t-on *hydrogène basique*. Par suite, la basicité d'un acide se trouve déterminée par le nombre de carboxyles qu'il renferme.

Nous avons déjà dit que, dans l'oxydation d'un alcool polyatomique, la substitution de O à H<sup>2</sup>, dans les groupes CH<sup>2</sup>.OH, pourra s'effectuer autant de fois que le nombre exprimant l'atonicité de l'alcool représente d'unités. Il se formera, par conséquent, autant de groupes CO.OH ; on s'explique donc ainsi l'existence des *acides polybasiques*. On comprend aussi que la subs-

(1) Il vaudrait mieux dire *oxyhydrates*.

tion pourra ne porter que sur une partie des groupes  $\text{CH}^2.\text{OH}$  ; la molécule, contenant, dans ce cas, tout à la fois des groupes  $\text{CH}^2.\text{OH}$  et  $\text{CO.OH}$ , sera un *acide-alcool*. L'oxydation peut déterminer, dans un alcool polyatomique, la formation simultanée de groupes aldéhydiques et carboxyliques : le corps, engendré dans ces conditions, sera un *acide-aldéhyde*. Enfin, l'on conçoit aussi la production des *acides-phénols*, etc.

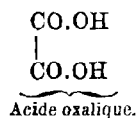
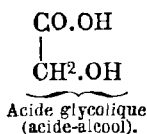
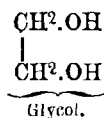
D'après ce qui vient d'être dit, un acide monobasique ne contient qu'un seul groupe  $\text{CO.OH}$  : tel est l'*acide acétique*  $\text{CH}^3.\text{CO.OH}$  ; un acide bibasique en renferme deux ; exemple : l'*acide succinique*  $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$  ; un acide tribasique, trois ;

exemple : l'*acide aconitique*  $\text{C}^5\text{H}^3 \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$ , etc.

Il ne faut pas confondre la basicité d'un acide avec son atomi-  
cité. La basicité peut être égale à l'atomicité ; mais elle lui est  
souvent inférieure. Un acide monoatomique sera nécessairement  
monobasique, mais un acide diatomique peut être, ou monobasi-  
que, ou bibasique ; un acide triatomique peut être, ou monoba-  
sique, ou bibasique, ou enfin, tribasique, etc...

Prenons des exemples :

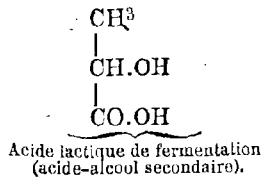
Les acides *glycolique* et *oxalique* dérivent tous les deux du  
*glycol*.



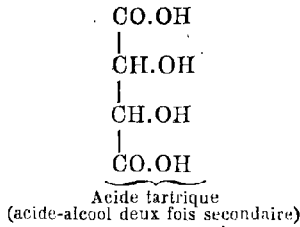
Ces acides sont diatomiques tous les deux ; mais le premier  
n'est que monobasique, tandis que le second est bibasique. Ils  
sont diatomiques, parce qu'ils renferment chacun deux atomes  
d'hydrogène typique, c'est-à-dire de l'hydrogène qui n'est uni  
au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Le glycol, d'où  
dérivent ces deux acides, est également diatomique, car il ren-  
ferme 2 atomes d'hydrogène typique. Mais cet hydrogène typi-  
que est de l'hydrogène alcoolique, et pour le rendre basique, il  
faut que 1 atome de O vienne se substituer à  $\text{H}^2$ , dans son voi-  
sinage. Or, dans l'acide glycolique, un seul atome d'hydrogène

typique est devenu basique ; cet acide ne contient qu'un seul groupe carboxyle, il est donc monobasique. Dans l'acide oxalique, les deux hydrogènes typiques ont été changés en hydrogènes basiques ; cet acide renferme deux groupes carboxyles ; il est bibasique.

L'*acide lactique* est, comme l'acide glycolique, diatomique et monobasique :



L'*acide tartrique* :



qui renferme 4 hydrogènes typiques, dont deux alcooliques et deux basiques, est un acide *tétratomique* et *bibasique*. Comme acide bibasique, il donne deux sels de potassium, de sodium, etc. ; mais en raison de sa tétratomicité, il est capable de fournir un plus grand nombre d'éthers que les acides bibasiques et biatomiques, ce qui s'explique aisément si l'on considère que non seulement ses groupes acides, mais encore ses groupes alcooliques peuvent être étherifiés.

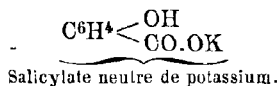
On voit, en résumé, que tandis que la *basicité* d'un acide est indiquée par le nombre des groupes CO.OH qu'il renferme, son *atomicité* est égale au nombre des atomes d'hydrogène typique, ou au nombre des groupes OH (oxyhydre) qu'on y observe.

Les *acides-phénols* renferment à la fois un ou plusieurs carboxyles et un ou plusieurs oxyhydyles phénoliques. Ils peuvent être *monobasiques-monophénoliques*, exemple : l'*acide salicylique*  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO.OH} \end{array}$  ; *monobasiques-diphénoliques*, exem-

ple : l'acide *protocatéchique*  $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup (OH)^2 \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$ , *monobasiques-triphénoliques*, on n'en connaît qu'un seul, l'acide *gallique*  $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup (OH)^3 \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$ , *phénoliques-polybasiques*, exemple : l'acide *oxytrimésique*  $C^6H^2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (CO.OH)^3 \end{matrix}$ .

Une particularité des acides phénols mérite d'être signalée. Considérons l'acide salicylique  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$ .

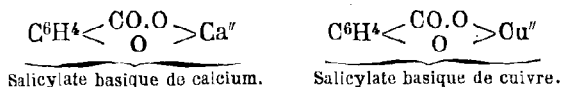
L'oxhydyle phénolique de ce corps jouit de la propriété acide, car son hydrogène peut être remplacé par un métal; de sorte que l'acide salicylique peut donner deux sortes de sels. Traité par les carbonates neutres, il fournit un salicylate où l'hydrogène du carboxyle seul est remplacé, tandis que l'oxhydyle phénolique persiste. On a alors un salicylate *neutre* ou *ordinaire*, tel que :



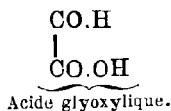
Mais, si au lieu de carbonate de potassium, c'est l'hydrate de potassium que l'on fait agir, l'hydrogène de l'oxhydyle est également remplacé et l'on a :



C'est le salicylate *basique* de potassium. On connaît aussi des salicylates basiques de calcium, de cuivre, etc. :

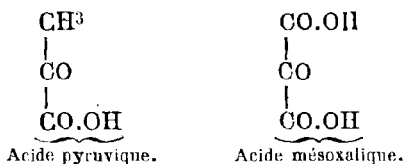


L'acide *glyoxylique*  $C^2H^2O^3$ , cité plus haut, est un *acide-aldéhyde* :



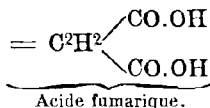
Les acides *pyruvique*  $C^3H^4O^3$  et *mésosalique*  $C^3H^2O^5$  sont

des *acides-acétones*, comme le montrent leurs formules de constitution :

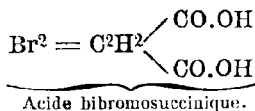


Nous avons dit à propos des éthers qu'il existe aussi des *acides-éthers*. Enfin, nous verrons en parlant de la fonction *amide* qu'il y a des *acides-amidés*, c'est-à-dire des composés renfermant le groupe CO.OH, lié à un résidu de carbure amidé.

Il peut se faire qu'un acide soit formé par un hydrocarbure non saturé, dont la valence est supérieure aux groupes carboxyles qui lui sont unis. On a, dans ce cas, un acide non saturé, qui fonctionne comme les corps incomplets. Tel est, par exemple, l'*acide fumarique* C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup> :

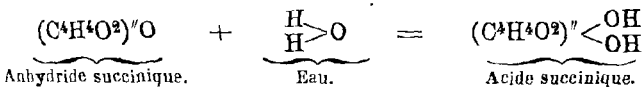
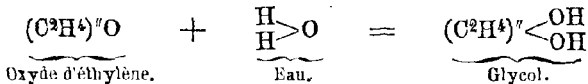
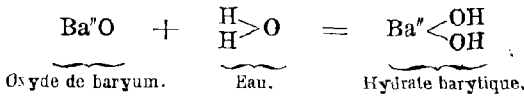
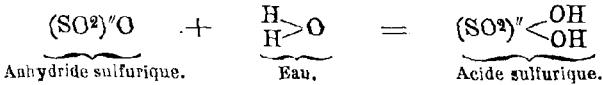
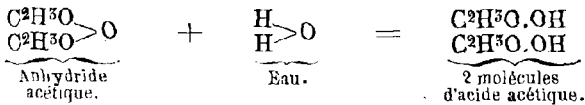
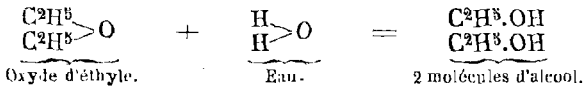
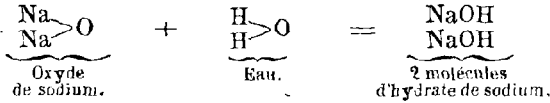
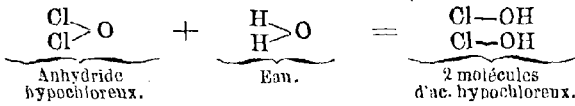


Cet acide peut fixer par addition 2 atomes de brome qui viennent combler les deux lacunes, et il en résulte de l'*acide dibromosuccinique* :



*Anhydrides.* — Aux acides organiques aussi bien qu'aux acides minéraux, se rattachent les *anhydrides* (acides anhydres), qui ne doivent pas être confondus avec les acides eux-mêmes. Les anhydrides sont constitués par des radicaux électro-négatifs, simples ou composés, unis à l'oxygène. En s'assimilant de l'eau, ces oxydes de radicaux d'acides se changent en acides véritables (hydrates de radicaux d'acides), comme les oxydes métalliques, en fixant de l'eau, donnent des hydrates et comme les oxydes de radicaux alcooliques, dans les mêmes circonstances, produisent des alcools.

Les formules et les équations suivantes établissent ces comparaisons et montrent en même temps la constitution des anhydrides :



Etc. . .

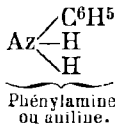
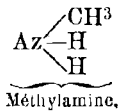
IX

8° AMINES OU AMMONIAQUES COMPOSÉES. — Wurtz, qui a découvert cette classe de corps, en 1849, les obtint en saponi-

fiant les éthers *pseudo-cyaniques* (anciens *éthers cyaniques*) par la potasse. Ce sont des composés qui proviennent de la substitution de radicaux alcooliques ou phénoliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque : c'est ce qui fait qu'on donne encore aux *amines* le nom d'*ammoniaques composées*.

Si les radicaux sont univalents, la substitution peut s'effectuer à 1, 2, 3 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, et les composés successivement obtenus s'appellent *monamines primaires, secondaires, tertiaires*. Il faut remarquer d'ailleurs que les radicaux substitués peuvent être semblables ou différents. Voici des exemples :

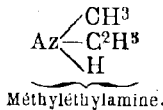
Monamines primaires



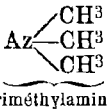
FORMULES GÉNÉRALES  
(R' = radical alcoolique ou  
phénolique univalent) :



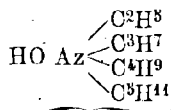
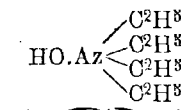
Monamines secondaires



Monamines tertiaires



Il existe aussi des composés qui correspondent, non à l'azote d'hydrogène ou ammoniaque, mais au chlorure d'ammonium  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  ou à l'hydrate d'ammonium  $\text{AzH}^4.\text{OH}$ , par substitution de 4 radicaux à 4 H ; ce sont les *bases ammoniées* ou *hydrates d'ammonium quaternaires*.

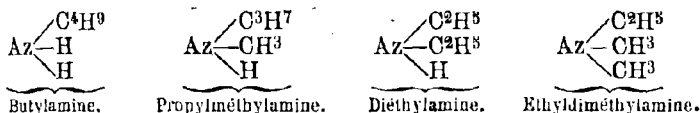


FORMULE GÉNÉRALE :

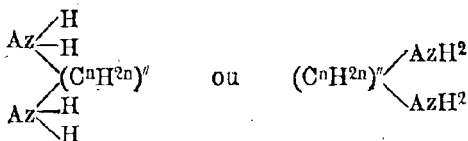




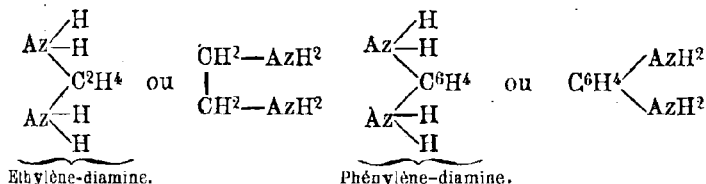
Dans les amines, il y a de nombreuses isoméries, produites par la diversité des radicaux introduits dans la molécule. Soit, par exemple, la formule brute  $C^4H^{14}Az$ ; elle s'applique aux 4 amines suivantes, qui sont isomères par *métamérie* :



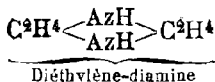
Lorsque les radicaux sont polyvalents, c'est habituellement l'hydrogène de deux ou plusieurs molécules d'ammoniaque réunies, qui est remplacé. Dans le cas d'un composé de ce genre, résultant de la substitution d'un radical bivalent, dans deux molécules d'ammoniaque condensées en une seule, on a une *diamine*, répondant à la formule générale :



Telles sont l'*éthylène-diamine* et la *phénylène-diamine* :

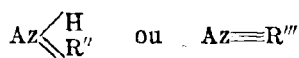


Ce sont là des diamines primaires, mais on conçoit, comme pour les monamines, la possibilité de former des diamines secondaires, tertiaires et les hydrates des diammoniums quaternaires. Ainsi, le composé suivant est une diamine secondaire :



La production des *triamines*, des *tétramines*, etc., se comprend également bien sans qu'il soit utile d'entrer dans de plus amples détails

On peut imaginer le cas d'un radical bi ou trivalent qui se substituerait à deux ou à trois atomes d'hydrogène dans une seule molécule d'ammoniaque, de manière à avoir :



On ne connaît jusqu'ici aucun composé appartenant à la première formule. Les corps, qui répondent à la seconde, ne sont autres que les *nitriles*, dont il sera question plus loin.

Les amines remplissent la même fonction que l'ammoniaque. Ce sont des bases qui bleussent facilement le papier de tournesol et qui forment, en s'unissant aux acides minéraux et organiques, des sels bien définis, souvent isomorphes avec les sels ammoniacaux. Elles possèdent, surtout les premiers termes de la série, qui sont gazeux ou très volatils, une odeur forte, rappelant à s'y méprendre celle de l'ammoniaque. Comme cette dernière, elles précipitent les solutions métalliques et forment des chlorures doubles, particulièrement des chloroplatinates, composés qui permettent de déterminer les poids moléculaires des amines.

Les *amines phénoliques* se rattachent théoriquement aux phénols, comme les *amines alcooliques* aux alcools. Mais il faut remarquer que, s'il est facile de passer d'un alcool à une amine, il est impossible, au contraire, de passer directement d'un phénol à une amine ; il faut recourir à des voies détournées.

Les *amines phénoliques* possèdent les propriétés fondamentales des *amines grasses* ; cependant elles en diffèrent par quelques caractères :

Elles sont moins solubles dans l'eau que celles de la série grasse ; elles ne bleussent pas le tournesol d'une manière sensible, et leur pouvoir basique est moins prononcé que celui des amines grasses. Il en résulte que leurs sels sont plus instables : ainsi la *diméthylamine* étant une base énergique, la *diphénylamine* s'unit difficilement aux acides et ses sels sont dissociés par l'eau ; la *triméthylamine* a une puissance fortement basique, tandis que la *triphénylamine* ne peut plus se combiner avec les acides.

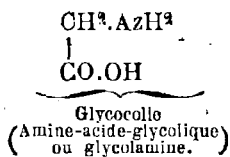
La fonction *amine* est caractérisée d'une manière différente, suivant l'espèce d'amine.

Les amines primaires présentent une ou plusieurs fois le groupe fonctionnel  $AzH^2$ , résidu de l'ammoniaque ( $AzH^3-H=AzH^2$ );

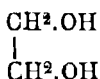
Les amines secondaires contiennent une ou plusieurs fois le groupe  $AzH$ , reste de l'ammoniaque ( $AzH^3-H^2=AzH$ );

Enfin, les amines tertiaires offrent le symbole  $Az'''$ , qui provient également de l'ammoniaque par soustraction de  $3H$  ( $AzH^3-H^3=Az'''$ ); ces résidus de l'ammoniaque étant en relation directe avec des restes de carbures.

Les amines à fonctions mixtes sont nombreuses. Il en est qui sont douées tout à la fois de la fonction amine et de la fonction acide : ce sont les *amines-acides*. Exemple, le *glycocolle*  $C^2H^3(AzH^2)O^2$

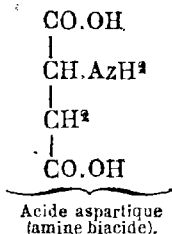


Ce composé se rattache au glycol ordinaire

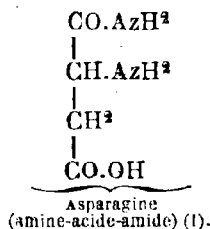


L'un des chaînons de ce dernier est devenu acide par sa transformation en carboxyle  $CO.OH$ , l'autre est devenu alcalin.

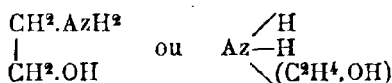
L'*acide aspartique*  $C^4H^5(AzH^2)O^4$  est une *amine biacide* :



L'*asparagine* est en même temps *amine, acide et amide*; cette triple fonction est traduite par la formule développée suivante :

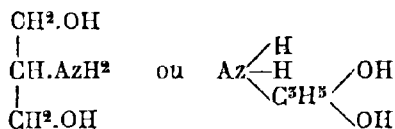


L'hydroxéthylénamine :



est une *amine-alcool*, que l'on obtient à l'état de chlorhydrate, en faisant réagir l'ammoniaque sur la monochlorhydrine du glycol.

La *glycéramine* de MM. Berthelot et de Luca

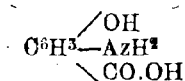


est encore une *amine-alcool*.

Les trois amidophénols isomères (*ortho*, *méta* et *para*) sont des *amines-phénols* :

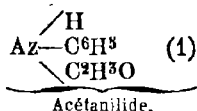


Nous avons déjà donné des exemples d'*amines-acides* dans la série grasse ; il en existe aussi dans la série aromatique. Tels sont les *acides amidosalicyliques* qui ont pour formule :



La *phénylacétamide* ou *acétanilide* est une *amine-amide* :

(1) Voir plus loin la fonction *amide*.



On connaît, enfin, des *amines-aldéhydes*, des *amines-acétones*, des *nitramines*, des *nitrosamines*, etc.

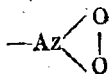
Nous renvoyons aux traités de chimie organique pour l'étude complète de la classe importante et très nombreuse des amines ; nous n'avons voulu donner ici qu'une idée de leur constitution parfois très complexe.

L'hydrogène phosphoré  $\text{PhH}^3$ , l'hydrogène arsénié  $\text{AsH}^3$  et l'hydrogène antimonié  $\text{SbH}^3$  peuvent, comme l'ammoniaque, donner des combinaisons du genre des amines : ce sont les *phosphines*, les *arsines* et les *stibines*. Nous nous contentons de signaler l'existence de ces composés.

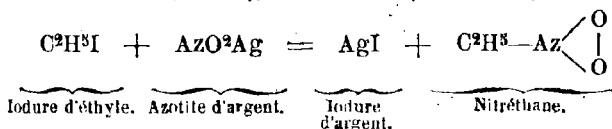
## X

**9° COMPOSÉS NITRÉS.** — Par l'action de l'acide azotique, les composés organiques peuvent s'oxyder ou échanger 1, 2, 3... atomes d'hydrogène contre 1, 2, 3... groupes  $\text{AzO}^2$  (*azotyle*). Les corps, qui résultent de cette substitution, sont dits *composés nitrés*. La substitution se fait toujours dans le radical hydrocarboné lié au groupement fonctionnel du composé.

Le groupe  $\text{AzO}^2$  est univalent comme le montre sa constitution atomique :

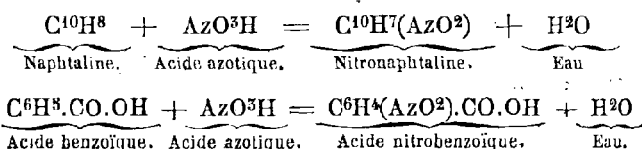


En général, on obtient les dérivés nitrés de la série grasse en faisant agir l'azotite d'argent sur les iodures alcooliques :



(1) C'est l'*antifébrine* du commerce.

La substitution de  $AzO^2$  à l'hydrogène des composés aromatiques se fait très facilement par l'action directe de l'acide azotique fumant, seul, ou mélangé à de l'acide sulfurique :

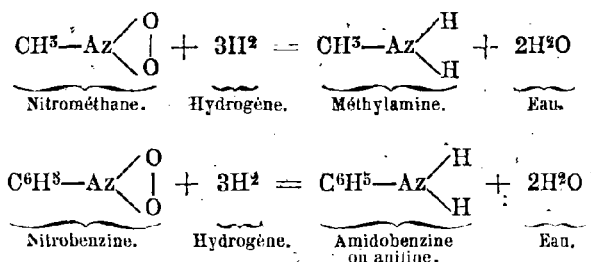


Les corps nitrés de la série grasse, qui dérivent d'un iodure d'alcool primaire ou secondaire, fonctionnent comme des acides. Au contraire, ceux qui correspondent à l'iodure d'un alcool tertiaire sont neutres.

Dans la série aromatique, il y a également des dérivés nitrés qui sont de véritables acides. Exemple : l'acide picrique ou trinitrophénique  $C^6H^2(AzO^2)^3.OH$ .

Le groupe  $AzO^2$ , introduit dans les molécules, tend donc à communiquer à l'hydrogène placé dans son voisinage immédiat la propriété de pouvoir être remplacé par un métal.

L'hydrogène naissant réduit les composés nitrés et les change en amines :



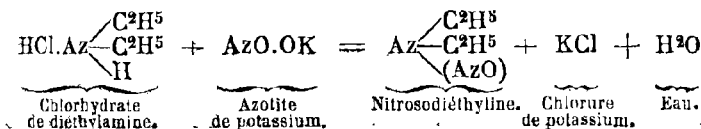
## XI

10° COMPOSÉS NITROSÉS. — On appelle ainsi les composés dans lesquels un atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe  $(AzO)$  ou  $-Az=O$  (*nitrosyle*, résidu univalent de l'acide azoteux  $AzO.OH$ ), la substitution ayant lieu de telle sorte que l'azote du radical se soude au carbone ou à l'azote de la molécule organique.

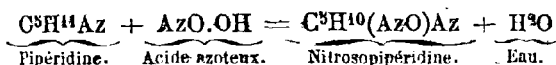
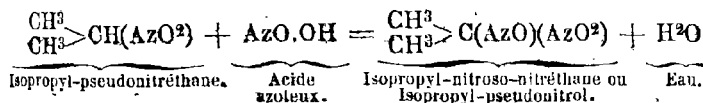
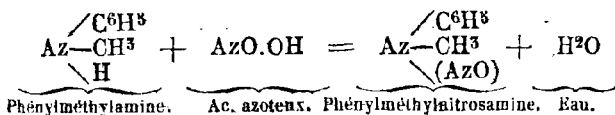
Les composés, qui renferment le groupe *imidogène* AzH, se prêtent particulièrement à la formation des corps nitrosés, l'atome d'hydrogène de ce radical étant facilement remplacé par AzO (Baeyer).

Des réactions variées donnent d'ailleurs naissance aux corps nitrosés. On les produit :

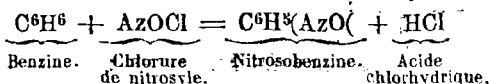
1° Par double échange, au moyen des azotites alcalins :



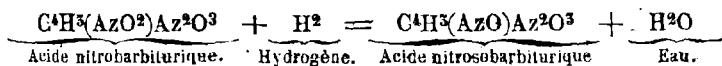
2° A l'aide de l'acide azoteux :



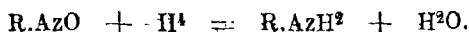
3° Par l'action du chlorure de nitrosyle :



4° Par la réduction incomplète des corps nitrés :

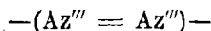


La réduction des composés nitrosés donne généralement de composés amidés :



XII

11° COMPOSÉS AZOÏQUES. — On désigne sous ce nom des composés aromatiques, qui sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'un groupe de 2 atomes d'azote unis par une double liaison :



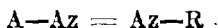
Chacune des valences libres peut être satisfaite par un résidu ou radical benzinique : on a alors un *composé azoïque* :

Si nous appelons A le résidu aromatique, la formule générale des azoïques est :



Mais, des deux valences libres du groupe  $-(Az = Az)-$ , une seule peut être satisfaite par un résidu aromatique, qui peut être lui-même plus ou moins modifié par substitution, l'autre valence étant saturée par un oxhydryle, un atome de chlore ou de brome, un reste d'acide, un radical amidogène ou par tout autre radical analogue.

Les composés, ainsi constitués, sont dits *diazoïques*. Leur formule générale devient alors, en représentant par R l'un des radicaux indiqués ci-dessus et non aromatiques :



Voici des exemples :

COMPOSÉS AZOÏQUES :

Azobenzol.....	$C^6H^5-Az=Az-C^6H^5.$
Azobenzonaphtaline.....	$C^6H^5-Az=Az-C^{10}H^7.$
Azodiphénol.....	$OII.C^6H^4-Az=Az-C^6H^4.OH.$
Acide azobenzoïque.....	$CO^2H.C^6H^4-Az=Az-C^6H^4.CO^2H$
Amidoazobenzol.....	$C^6H^5-Az=Az-C^6H^4(AzH^2).$

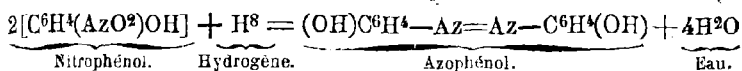
COMPOSÉS DIAZOÏQUES :

Hydrate de diazobenzol.....	$C^6H^5-Az = Az-OH.$
Chlorure de diazobenzol....	$C^6H^5-Az = Az-Cl.$
Azotate de diazobenzol.....	$C^6H^5-Az = Az-AzO^3$

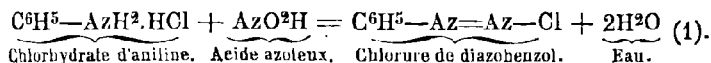


Chlorure de diazonaphtaline  $C^{10}H^7-Az = Az-Cl$ .  
 Diazoamidobenzol.....  $C^6H^5-Az = Az-AzHC^6H^5$ .

Les composés azoïques s'obtiennent généralement par la réduction ménagée des dérivés nitrés :

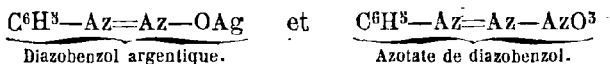


Les composés diazoïques se forment le plus souvent en traitant par l'acide nitreux, ou par le nitrite de sodium en présence d'un excès d'acide nitrique, les sels d'amines, les phénols amidés et les acides amidés, c'est-à-dire tous les corps aromatiques renfermant le groupe amidogène  $AzH^2$  :



Les azoïques sont des corps généralement assez stables, cristallisés, de couleur rouge ou jaune, peu solubles dans l'eau, mais solubles dans la benzine.

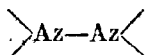
Les diazoïques sont remarquables par leur grande instabilité ; ils peuvent se transformer spontanément en composés azoïques ; presque tous détonent par le choc ou quand on les chauffe. Ils jouent tantôt le rôle d'acide, tantôt le rôle de base ; ainsi l'on connaît les combinaisons suivantes :



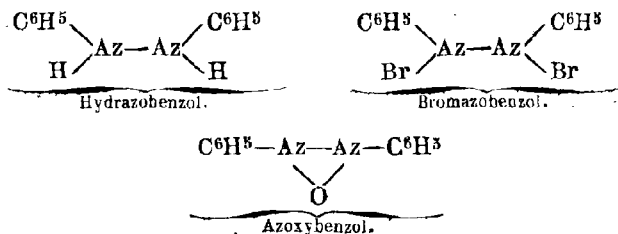
La série des azoïques et des diazoïques, qui est assez nombreuse, a acquis depuis quelque temps une très grande importance industrielle.

Il est facile de voir, à l'inspection des formules de constitution de ces composés, qu'ils ne sont pas saturés, ou du moins qu'ils peuvent fonctionner comme tels ; car la double liaison, qui unit les deux atomes d'azote, se transforme aisément en liaison simple. Le groupe fonctionnel devient alors :

(1) Voir dans les ouvrages de chimie organique les autres modes d'obtention des corps azoïques et diazoïques.

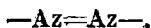


Les deux valences, devenues libres, peuvent fixer de l'hydrogène, du brome, de l'oxygène, etc. Il en résulte des dérivés *hydrazoïques*, *bromazoïques*, *oxyazoïques*, etc. Exemples :

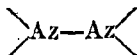


### XIII

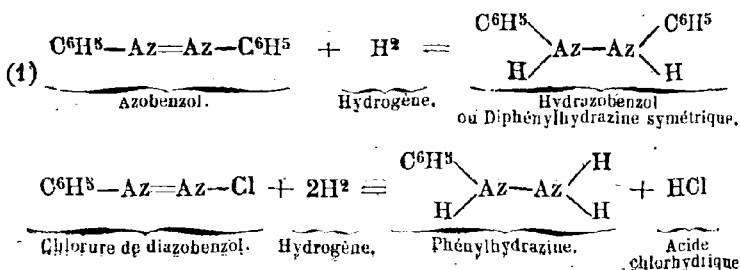
12° **HYDRAZINES.** — Les *hydrazines* appartiennent théoriquement au type *diamidogène*  $\text{H}^2\text{Az}-\text{AzH}^2$ , dont elles dérivent par la substitution de radicaux gras ou aromatiques (alcooliques, phénoliques ou acides), à 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène. Le groupement diamidogène dérive lui-même du groupe azoïque :



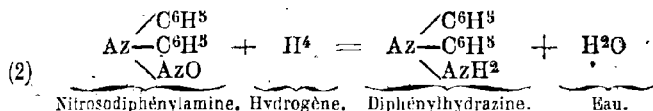
dans lequel la double liaison réciproque des 2 atomes d'azote peut facilement se délier, comme nous l'avons déjà indiqué, pour donner le schéma :



Les hydrazines se rattachent donc aux composés azoïques, d'où l'on peut, en effet, les dériver par hydrogénation :



Dans la diphenylhydrazine symétrique et les corps analogues, les radicaux  $C^6H^5$  sont attachés chacun à un atome d'azote différent; mais, par la réduction des amines secondaires nitrosées, on peut former des hydrazines qui ont deux radicaux hydrocarbonés fixés au même atome d'azote; ces composés sont des isomères des précédents :

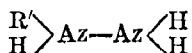


Nous avons dit qu'il y a des hydrazines à radicaux gras; l'éthylhydrazine est un composé de cette nature :



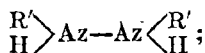
Il peut exister des hydrazines *primaires, secondaires, tertiaires* ou *quaternaires*, selon que la substitution des radicaux porte sur un, deux, trois ou sur les quatre atomes d'hydrogène du groupement  $H^2Az-AzH^2$ .

Les hydrazines primaires ont pour formule générale :



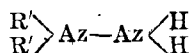
Exemples : la phenylhydrazine, l'éthylhydrazine.

Les hydrazines secondaires sont *symétriques* ou *dissymétriques*. Les premières répondent à la formule générale :



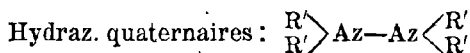
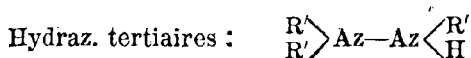
Exemple : la diphenylhydrazine symétrique ou hydrazobenzol (équation 1).

Les hydrazines secondaires dissymétriques sont représentées par la formule générale :



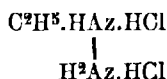
Exemple : la diphenylhydrazine (équation 2).

Quant aux hydrazines tertiaires et quaternaires, elles répondraient aux formules suivantes :



Jusqu'ici, aucun de ces composés n'a été obtenu.

Comme dans les ammoniacques composées, l'azote, dans les hydrazines, peut devenir quintivalent et donner par addition des produits d'un ordre plus élevé. On conçoit dès lors la formation de dérivés analogues aux sels d'ammonium quaternaires. Il existe, en effet, des composés de cette nature : ce sont les sels d'*hydrazonium*, ou plus simplement d'*azonium*, dans lesquels l'un des atomes d'azote seulement est devenu quintivalent. Exemple : le *bromure de diéthylphénylazonium*  $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot (\text{C}^2\text{H}_5)_2 \cdot \text{BrAz—AzH}^2$ . On ne connaît jusqu'ici qu'un seul dérivé dans lequel les deux atomes d'azote sont quintivalents : c'est le *dichlorhydrate d'éthylhydrazine*



Les hydrazines présentent donc, en somme, une grande analogie de constitution avec les amines, dont elles possèdent d'ailleurs les propriétés fondamentales.

#### XIV

13° BASES PYRIDIQUES ET QUINOLÉIQUES. — Les bases *pyridiques* et *quinoléiques* se rencontrent le plus souvent dans les produits de décomposition pyrogénée de beaucoup de composés azotés. Elles constituent deux séries qui se rattachent l'une à l'autre et qui sont voisines de la série aromatique. L'étude de ces corps est loin d'être complète, bien qu'elle ait donné lieu, dans ces dernières années, à de nombreux et importants travaux.

Les bases pyridiques ont été découvertes, en 1851, par M. Au-

derson, dans l'*huile animale de Dippel*, produit de la distillation sèche des os.

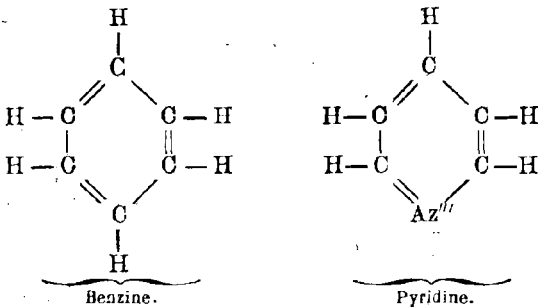
La plus simple de ces bases est la *pyridine*  $C^5H^5Az$ . Sa constitution, ainsi que celle de ses homologues supérieurs, la *picoline*,  $C^6H^7Az$ , la *lutidine*  $C^7H^9Az$ , la *collidine*  $C^8H^{11}Az$ , la *parvoline*  $C^9H^{13}Az$ , etc., ne sont connues que depuis 1876, époque à laquelle M. Ramsay démontra que la pyridine peut être obtenue au moyen de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique, dirigés dans un tube rouge :



En s'appuyant sur cette remarquable synthèse, connaissant d'ailleurs la constitution de l'acétylène, et se basant sur ce fait qu'une triple molécule de ce corps se condense en une seule pour former la benzine, on a été conduit à envisager la pyridine comme de la benzine, dans laquelle l'un des  $(CH)^{''}$  a été remplacé par un atome d'azote  $Az^{''}$ .

Déjà Dewar et Kørner, considérant que la pyridine présente un certain degré de saturation comme la benzine, qu'en outre, sa formule brute ne diffère de celle de ce dernier corps que par  $CH$  en moins et  $Az$  en plus, avaient admis hypothétiquement cette constitution, que la synthèse de M. Ramsay vint confirmer peu de temps après.

Voici les formules de la benzine et de la pyridine :



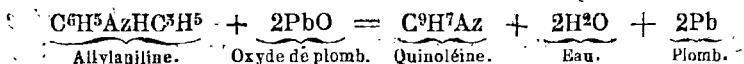
Les homologues de la pyridine se forment par substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène du noyau pyridique. Ainsi, la *picoline*, par exemple, représente de la *méthylpyridine*  $C^6H^4Az-CH^3$ ; mais, tandis qu'il n'existe qu'une méthylbenzine,

il y a trois méthylpyridines ou picolines isomères, suivant la position occupée par le groupe méthyle. Il en est ici de même que dans le cas des dérivés bisubstitués de la benzine. En effet, la pyridine peut elle-même être considérée comme de la benzine monosubstituée (Az à la place de CH); par conséquent, ses dérivés monosubstitués doivent être assimilés aux dérivés benzéniques bisubstitués à deux radicaux différents, ils doivent donc exister sous trois formes isomériques. On verrait de même que, pour les dérivés pyridiques bisubstitués, il y a un plus grand nombre d'isomères que pour les dérivés correspondants de la benzine. En somme, l'isomérisie est plus compliquée dans la série pyridique que dans la série benzénique.

Les bases *quinoléiques* se trouvent parmi les produits de la distillation sèche de la quinine, de la cinchonine, de la strychnine, etc. Elles ont été depuis quelque temps l'objet de l'attention particulière des chimistes; car elles paraissent constituer le noyau de la plupart des alcaloïdes naturels. Ainsi s'explique le grand intérêt que présente l'étude de leur constitution.

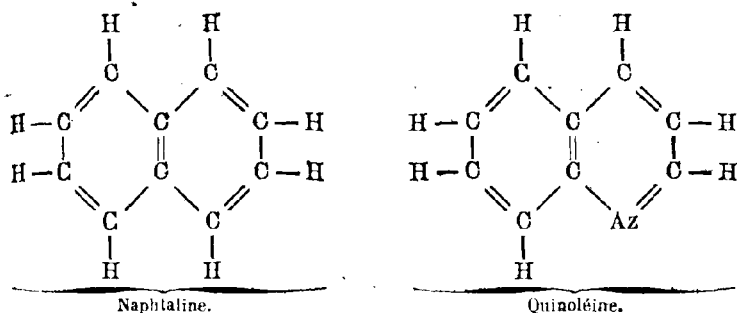
La *quinoléine*  $C^9H^7Az$  est le premier terme de cette série; elle fut découverte, en 1845, par Gerhardt, qui l'obtint en distillant la quinine ou la cinchonine avec de la potasse. Deux ans avant (en 1843), Runge avait retiré du goudron de houille une base à laquelle il avait donné le nom de *leucol* ou *leucoline*. Laurent, en étudiant le chloroplatinate de quinoléine, reconnut que ce sel n'était pas un produit homogène, et il soupçonna que la quinoléine était un mélange. Cette hypothèse fut confirmée plus tard par M. Greville Williams, qui fit voir que la quinoléine de Gerhardt et le leucol de Runge ne sont pas des produits purs, mais des mélanges de quinoléine avec plusieurs autres bases tertiaires homologues, parmi lesquelles on distingue: les *lépidines*  $C^{10}H^9Az$ , les *cryptidines* ou *dispolines*  $C^{11}H^{11}Az$ , les *tétrahirolines*  $C^{12}H^{13}Az$ , les *pentahirolines*  $C^{13}H^{15}Az$ , les *isolines*  $C^{14}H^{17}Az$ , etc.

M. Kœnigs, le premier, réalisa la synthèse de la quinoléine, en faisant passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge :



Plusieurs chimistes ont fait connaître ensuite d'autres méthodes synthétiques. Tous ces travaux ont conduit à adopter l'hypothèse de M. Kœrner sur la constitution de la quinoléine.

Cette base renferme deux noyaux, l'un benzinique, l'autre pyridique, ayant deux atomes de carbone communs, c'est-à-dire qu'elle peut être regardée comme de la *naphthaline*, dont un groupe CH serait remplacé par un atome d'azote :

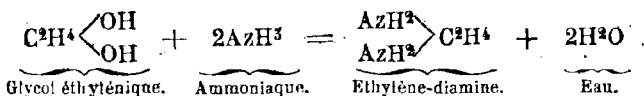
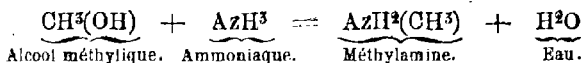


Les homologues de la quinoléine se forment par substitution de groupes  $\text{CH}^3$ ,  $\text{C}^2\text{H}^5$ , etc., aux divers atomes d'hydrogène de la molécule fondamentale.

### XV.

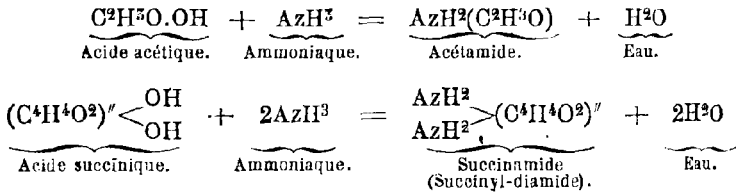
14° AMIDES. — Leur constitution est analogue à celle des amines; seulement elles renferment des radicaux d'acides au lieu de radicaux alcooliques ou phénoliques.

Les amines résultent de l'union d'une ou plusieurs molécules d'alcool à une ou plusieurs molécules d'ammoniaque, avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau :



Les amides peuvent de même être envisagées comme prove-

nant de la combinaison d'une ou plusieurs molécules d'*acide* avec une ou plusieurs molécules d'ammoniaque ; en même temps s'éliminent une ou plusieurs molécules d'eau :



On peut aussi regarder les amides comme dérivant de l'ammoniaque par substitution de radicaux oxygénés d'acides à l'hydrogène.

Elles se divisent en :

Monamides, qui sont *monoazotées*,

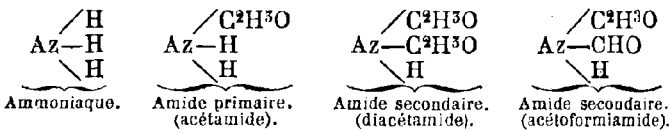
Diamides, qui sont *biazotées*,

Triamides, qui sont *triasotées*.

Etc.....

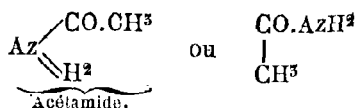
Chacun de ces groupes se subdivise à son tour en *primaires*, *secondaires* et *tertiaires*. On n'a jamais obtenu d'amides *quaternaires* qui correspondraient aux *ammoniums*.

Dans les monamides, on ne connaît jusqu'ici que les primaires et les secondaires :



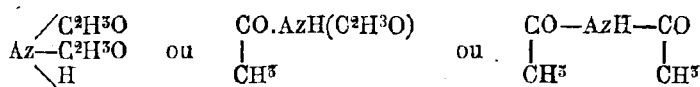
On voit que les amides, de même que les amines, contiennent des résidus de l'ammoniaque. On trouve le groupe  $\text{AzH}^2$  dans les amides primaires, le groupe  $\text{AzH}$  dans les amides secondaires, et enfin on rencontrerait dans les amides tertiaires le symbole  $\text{Az}'''$ , résidu trivalent de l'ammoniaque. Mais, tandis que dans les amines ces résidus sont en relation directe avec des groupes hydrocarbonés, dans les amides ils sont liés avec le reste  $\text{CO}$  du groupe des acides. En effet, dans l'acétamide, par exemple, le radical *acétyle*  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$  se décompose en  $\text{CO.CH}^3$  ; on a alors la formule :



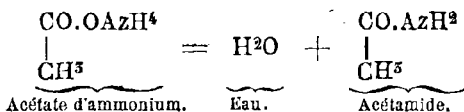


Les monamides primaires renferment donc le groupe  $\text{CO.AzH}^2$ , qui est caractéristique de la *fonction amide*. Ce groupe provient de la substitution de  $\text{AzH}^2$  (*Amidogène*) à l'oxydyle  $\text{OH}$  du groupe  $\text{CO.OH}$  (carboxyle) des acides. Dans les monamides secondaires, un atome d'hydrogène du groupe  $\text{CO.AzH}^2$  est lui-même remplacé par un radical d'acide.

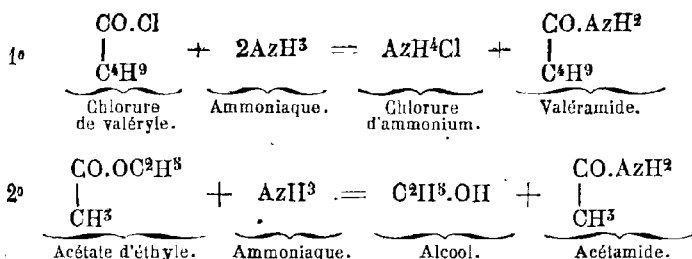
Ainsi l'on a pour la *diacétamide* :



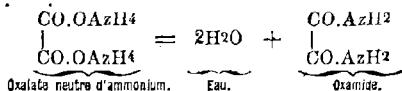
Les amides primaires représentent un sel ammoniacal moins une molécule d'eau. On peut, en effet, les obtenir par la déshydratation des sels ammoniacaux (1) :

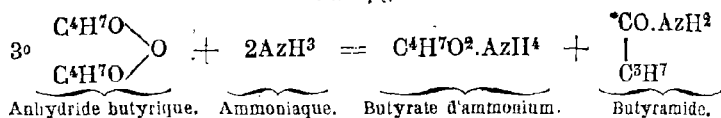


Elles se forment également par l'action d'un chlorure d'acide ou d'un éther composé, ou encore d'un anhydride acide sur l'ammoniaque :

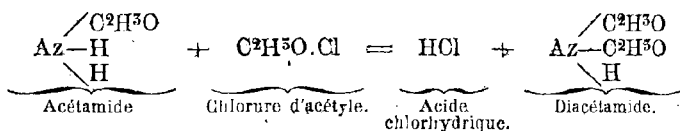


(1) C'est d'ailleurs ainsi que Dumas découvrit, en 1840 la classe des amides ; en déshydratant par la chaleur l'oxalate d'ammonium, il obtint l'*oxamide* qui est une *diamide* :





Si l'on fait réagir un chlorure d'acide sur une amide primaire, on obtient une amide secondaire :



Les amides primaires sont des corps neutres, ce qui s'explique par l'introduction de radicaux acides dans la molécule ammoniaque ; elles peuvent cependant se combiner avec les acides, mais elles s'unissent aussi aux bases, en donnant toutefois des composés très peu stables.

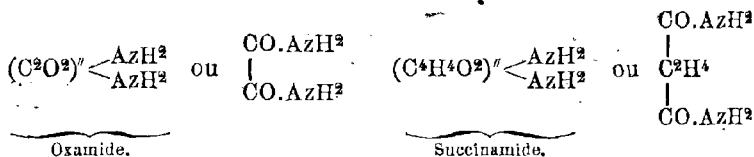
Les amides secondaires sont franchement acides et peuvent remplacer leur dernier atome d'hydrogène par des métaux.

Si les amides se forment par la déshydratation des sels ammoniacaux, elles peuvent réciproquement régénérer ces sels en s'hydratant : c'est là une de leurs propriétés principales.

On comprend que la déshydratation des sels ammoniacaux puisse être poussée plus loin que jusqu'à la production d'une amide. Il se forme, dans ce cas, une nouvelle classe de composés dont nous allons bientôt parler, les *nitriles*, classe découverte également par Dumas, en 1847.

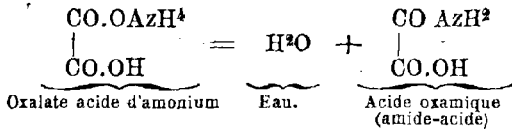
Les diamides dérivent d'un sel ammoniacal neutre à acide bibasique par élimination de 2 molécules d'eau (v. note de la page précédente) ; on peut aussi les obtenir en faisant réagir un éther composé neutre à acide bibasique, ou un chlorure de radical d'acide bibasique sur l'ammoniaque.

Parmi ces diamides, citons les suivantes :



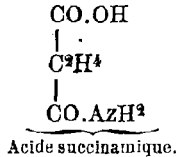
Mais si, au lieu de déshydrater un sel neutre d'ammonium,

on opère sur un sel acide, on a une *monamide-acide*. Avec l'oxalate acide d'ammonium, on obtiendra l'*acide oxamique* :

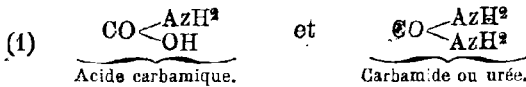


Ce composé jouit de la fonction amide par son groupe CO.AzH<sup>2</sup> et de la fonction acide par le groupe carboxyle CO.OH. Les corps, qui ont une pareille constitution, s'appellent *acides amidés* ou *acides amiques*.

L'acide succinique donne aussi un acide amidé, l'*acide succinamique* :

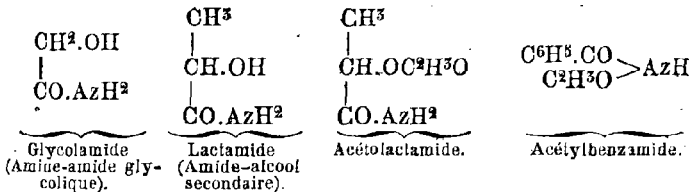


L'acide carbonique CO <  $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ , de même que les acides précédents, fournit deux amides :



On conçoit l'existence d'autres amides mixtes complexes, où l'on trouvera des groupements acides, alcooliques, phénoliques, etc.

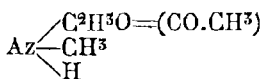
Mentionnons les corps suivants :



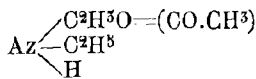
(1) Cet acide n'est pas connu à l'état libre ; mais on prépare facilement son sel ammoniacal et plusieurs de ses éthers.

Nous avons déjà cité l'asparagine (voir p. 324), qui est en même temps amine, amide et acide.

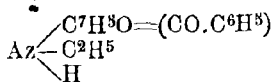
Signalons, enfin, des amides renfermant simultanément des radicaux d'acides et des radicaux d'alcools. Les corps ainsi constitués sont moitié amines, moitié amides : on les nomme *alcalamides* ou *amides alcalis*. Tels sont les composés ci-dessous :



Méthylacétamide.



Ethylacétamide.



Ethylbenzamide.

## XVI

15<sup>e</sup> IMIDES. — On vient de voir que les amides secondaires présentent le groupe AzH (*imidogène*), associé à deux radicaux d'acides, comme dans la diacétamide  $\text{Az} \begin{cases} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \end{cases}$ .

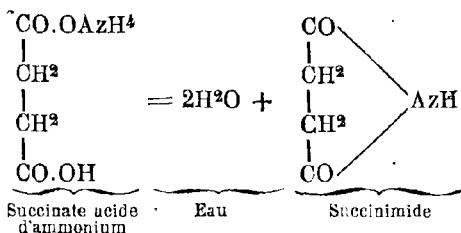
On donne le nom d'*imides* aux composés dans lesquels ce groupe AzH est uni à un radical acide *bivalent*, lequel radical remplace nécessairement deux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque (1). Soit R'' ce radical, les imides auront pour expression générale :



Il suit de là que les acides polybasiques, seuls, pourront donner naissance à des imides.

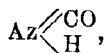
On peut encore envisager les imides comme des sels d'ammonium acides, dérivés d'acides bibasiques ou polybasiques, qui ont perdu deux molécules d'eau :

(1) On pourrait considérer les imides comme des *amides secondaires* particulières, c'est-à-dire comme des corps dérivant de l'ammoniaque, dans laquelle 2H ont été remplacés par le résidu d'un acide polybasique auquel on a enlevé 2 oxyhydrogènes.



Les imides sont de véritables acides et, chose remarquable, c'est l'hydrogène du ou des groupes AzH qui devient acide à cause du voisinage du groupe acide, et qui, par suite, fonctionne comme hydrogène basique.

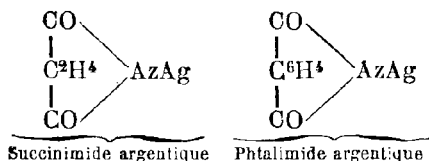
Ainsi, l'une des imides les mieux étudiées, la *carbimide*



que l'on appelle encore *acide isocyanique* ou *pseudocyanique* (1), donne des dérivés métalliques, tels que la carbimide sodique ou isocyanate de sodium.

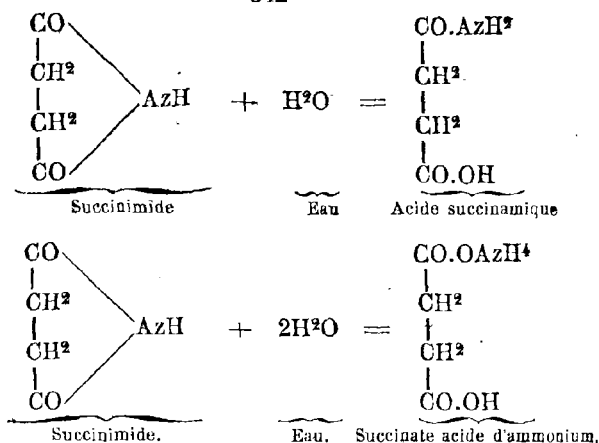


On connaît encore la *succinimide argentique* et la *phtalimide argentique*:

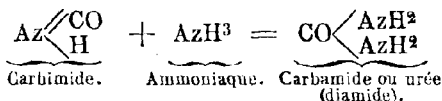


L'action de l'eau et des réactifs hydratants peut servir à caractériser les imides. Ces composés fixent une ou deux molécules d'eau en reproduisant l'acide amidé ou l'acide hydraté auxquels ils se rattachent :

(1) On l'avait d'abord appelée *acide cyanique*, mais on donne aujourd'hui ce dernier nom au composé CAz.OH, isomère de la carbimide,



Les imides s'unissent à l'ammoniaque en formant des diamides :



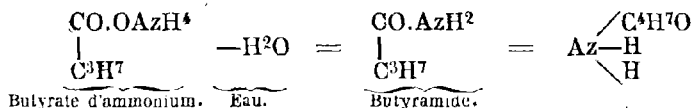
Les réactions, que nous venons d'indiquer, rendent compte du mode de formation des imides.

Elles s'obtiennent par l'action de la chaleur sur les diamides qui perdent ainsi de l'ammoniaque, ou bien en chauffant les acides amidés, ou encore les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques, qui se déshydratent, ou enfin, en faisant agir l'ammoniaque sur les anhydrides des acides polybasiques.

L'existence des diamides et des triamides secondaires fait prévoir la formation de corps imidés analogues, les *diimides* et les *triamides* (1).

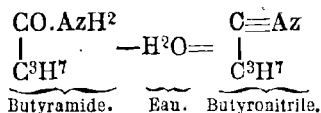
## XVII

16° NITRILES. — Par perte d'une molécule d'eau, les sels ammoniacaux donnent une amide, nous l'avons vu précédemment.

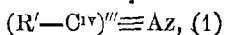


(1) Voir, pour l'étude complète des imides, la thèse d'agrégation de M. le professeur Blarez. Paris, 1883.

L'amide ainsi formée peut encore perdre une molécule d'eau en la distillant avec un corps déshydratant tel que l'anhydride phosphorique, ou même simplement par l'action de la chaleur ; elle fournit alors un *nitrile*.

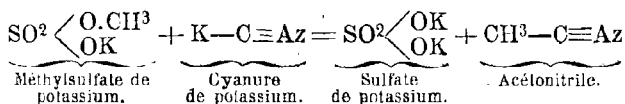


Les nitriles sont donc des anhydrides d'amides ; leur formule générale est

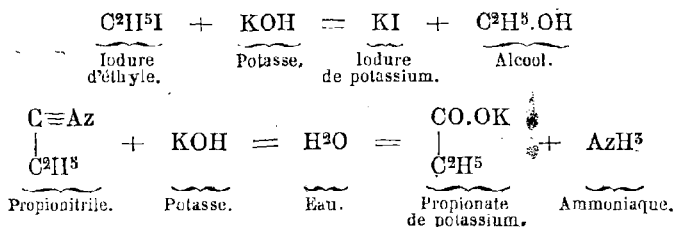


formule dans laquelle R' représente un radical alcoolique uni-valent.

On obtient encore les nitriles en distillant un mélange de cyanure de potassium (dérivé potassique du nitrile formique) avec un chlorure, bromure ou iodure alcoolique, ou bien avec le sel de potassium d'un éther sulfurique acide :

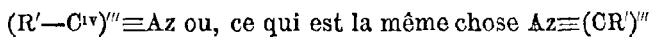


Cette réaction, qui a servi à produire les premiers nitriles, a conduit les chimistes à désigner primitivement ces composés sous le nom d'*ethers cyanhydriques*. Mais ces prétendus éthers ne se comportent pas comme les éthers proprement dits ; car, en les saponifiant par la potasse, ils ne régénèrent pas un cyanure et l'alcool initial, comme cela arrive pour les chlorures, bromures et iodures alcooliques : ils donnent dans ce cas de l'ammoniaque et le sel d'un acide organique.

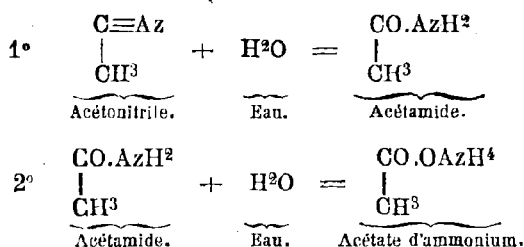


(1) Les nitriles pourraient être considérés comme des amines tertiaires de la forme  $\text{Az}\equiv\text{R}^{\text{v}}$  ; car on a  $(\text{C}^{\text{v}}-\text{R})=\text{R}^{\text{v}}$ .

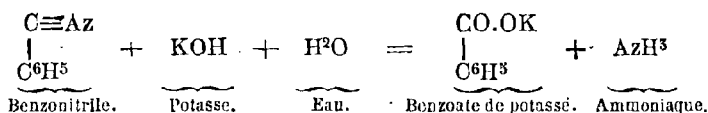
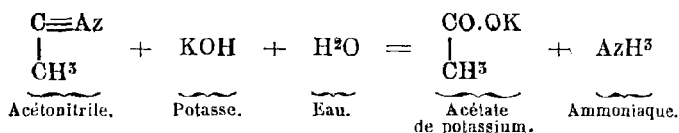
M. A. Gautier, on s'appuyant sur leur mode de dédoublement, sur les combinaisons qu'ils contractent avec les hydracides et les relations qu'ils présentent avec les *carbylamines*, a montré que la constitution des nitriles répond bien à la formule générale déjà donnée plus haut :



Le caractère principal des nitriles est de pouvoir fixer successivement une, puis deux molécules d'eau, en reproduisant d'abord une amide et ensuite le sel ammoniacal correspondants :



Cette hydratation se fait lentement en présence de l'eau seule; elle a lieu plus rapidement par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique ou azotique, ou encore avec la potasse. Dans ce dernier cas, il se forme un sel de potassium et l'ammoniaque se dégage.



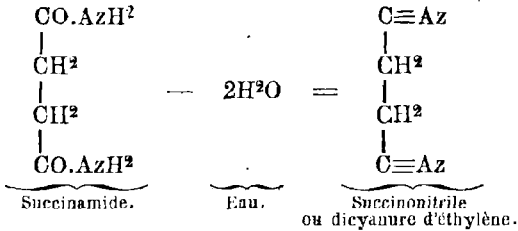
C'est avec raison que l'on attache une grande importance à cette réaction; car elle permet d'obtenir synthétiquement beaucoup d'acides organiques, à l'aide des nitriles, qui peuvent être préparés eux-mêmes par voie de synthèse.

L'un des nitriles les plus remarquables est le nitrile formique  $H-C \equiv Az$ , composé que l'on étudie habituellement sous le nom

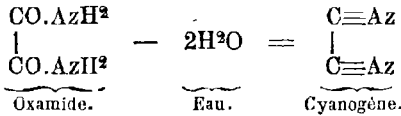


d'*acide cyanhydrique*, mais qui n'est pas un acide à proprement parler ; nous savons d'ailleurs que les cyanures alcooliques ne présentent pas les réactions des éthers véritables.

En déshydratant les amides des acides bibasiques, on obtient les *dinitriles* ou nitriles à deux atomes d'azote. Exemple :

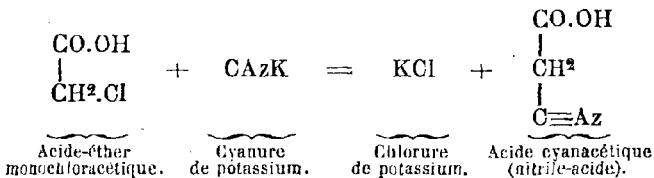


Le *cyanogène libre* (CAz)<sup>2</sup> n'est autre que le dinitrile de l'acide oxalique ; on peut l'obtenir par la déshydratation de l'oxalate d'ammonium ou de l'oxamide :

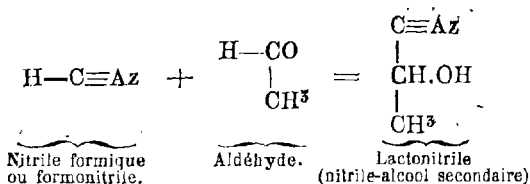


Il est facile de comprendre aussi la possibilité de former des *trinitriles* qui correspondent aux acides tribasiques.

On a préparé des nitriles renfermant un groupe *carboxyle* : ce sont des *nitriles-acides*. Tel est, par exemple, l'*acide cyanacétique*, obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'acide monochloracétique ou monobromacétique :

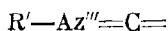


Enfin, l'on obtient aussi des *nitriles-alcools* en traitant les aldéhydes ou les acétones par l'acide cyanhydrique ou nitrile formique, en présence de l'acide chlorhydrique :



XVIII

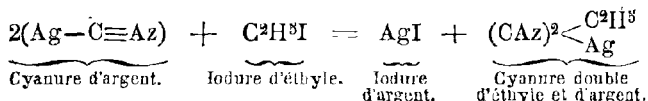
17° CARBYLAMINES. — Les *carbylamines*, qui sont des isomères des nitriles, ont été découvertes, en 1866, par M. A. Gautier. On leur attribue la constitution exprimée par la formule suivante :



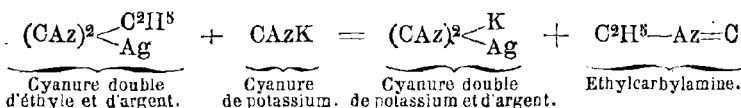
dans laquelle R' est un radical alcoolique monovalent (le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc.).

On voit que l'atome de carbone du cyanogène ne serait pas fixé au carbone du radical alcoolique. Il échangerait deux atomicités seulement avec l'azote ; il serait donc bivalent dans la molécule comme il l'est dans CO et, par suite, non saturé.

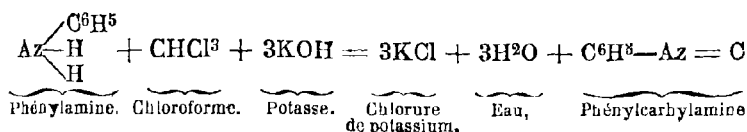
Les carbylamines se préparent en faisant réagir le cyanure d'argent sec, à 100°, sur les iodures alcooliques. On obtient d'abord un cyanure double :



Le cyanure double, traité par une solution de cyanure de potassium, donne l'éthylcarbylamine :



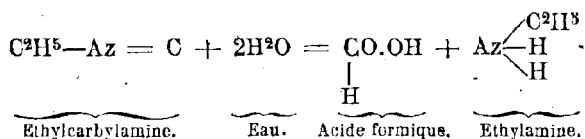
M. W. Hoffmann a fait connaître, en 1867, un autre mode d'obtention des carbylamines, qui consiste à faire agir les amines primaires sur une solution alcoolique de chloroforme, en présence d'un excès de potasse. Mais cette réaction ne réussit bien qu'avec les amines de la série aromatique :



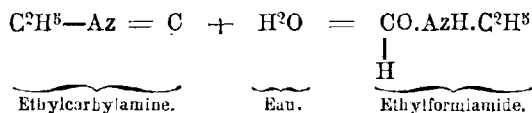
Les carbylamines sont des liquides doués d'une odeur fort désagréable et dont le point d'ébullition est plus bas de 19 à 20° que celui de leurs isomères, les nitriles.

Mais leur propriété caractéristique réside dans la manière dont elles se comportent sous l'influence des agents d'hydratation (acides ou bases étendus).

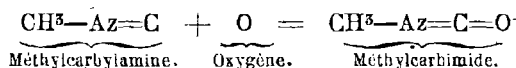
Leur molécule se dédouble de telle sorte que l'atome de carbone du cyanogène se sépare à l'état d'acide formique, et le reste des éléments constitue une amine primaire du radical alcoolique.



Avant d'arriver à ce degré avancé d'hydratation, elles fournissent, par fixation d'une molécule d'eau, une amide formique :



Elles peuvent se combiner directement avec les acides, avec deux atomes de brome, ou avec un atome d'oxygène. Leur oxydation s'effectue facilement au moyen de l'oxyde mercurique ou de l'oxyde d'argent, ou tout simplement par l'action de l'air à 200 ou 250° ; elles se transforment alors en carbimides substituées :



Le schéma moléculaire, donné plus haut, permet d'interpréter ces réactions : c'est sur l'atome de carbone présentant deux affinités libres, que portent exclusivement les additions effectuelles.

XIX

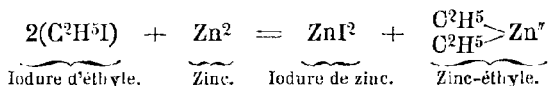
18° RADICAUX COMPOSÉS. — Un chapitre entier ayant été consacré à l'étude des radicaux simples et composés, inorganiques et organiques, nous n'avons rien à y ajouter ici. (Voir chap. XIII, page 219.)

XX

19° COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES. — On nomme ainsi des composés fort intéressants qui résultent de l'union des métaux avec les radicaux alcooliques.

C'est en 1849 que M. Frankland découvrit les premières combinaisons de ce genre, le *zinc-éthyle* et le *zinc-méthyle* (1).

Le premier de ces corps se prépare en chauffant vers 140° dans des tubes scellés à la lampe, du zinc en limaille et de l'iodure d'éthyle :



Depuis les travaux de M. Frankland, la chimie s'est enrichie de beaucoup d'autres composés organo-métalliques. On les obtient généralement :

1° Par le procédé que nous venons d'indiquer, c'est-à-dire par l'action d'un métal sur l'iodure d'un radical alcoolique ;

2° En traitant le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle par un autre métal qui déplace le zinc.

Les composés organo-métalliques sont en général liquides, neutres, volatils, très inflammables, décomposables par l'eau et par l'oxygène de l'air.

A côté des composés organo-zinciques déjà cités, mentionnons le *magnésium-méthyle*, le *magnésium-éthyle*, l'*alumi-*

(1) Dès 1842, Bunsen avait déjà obtenu une combinaison organo-métalloïdique, le *cacodyle* ou *arsen-diméthyle*  $\text{As}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2$ , qu'il avait isolé de la *liqueur fumante de Cadet*,  $\text{As}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2$ .

nium-méthyle et l'aluminium-éthyle, le mercure méthyle et le mercure-éthyle, obtenus par MM. Cahours, Odling et Buckton, Frankland et Duppa; les nombreuses combinaisons d'étain et d'éthyle, les *stannéthyles*, dont la découverte est due à M. Lœwig et dont l'histoire chimique a reçu des développements de la part de MM. Frankland, Cahours et Riche; le *plomb-méthyle* et le *plomb-éthyle* (M. Buckton), etc.

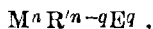
Habituellement, les métaux manifestent, à l'égard des radicaux alcooliques, la même valence que vis-à-vis des éléments halogènes. Le plomb fait exception cependant; il est quadrivalent dans le *plomb-tétréthyle*  $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$ , tandis que l'on ne connaît pas jusqu'ici de chlorure de plomb renfermant une quantité de chlore supérieure à celle du chlorure  $\text{PbCl}_2$ .

Un composé organo-métallique complet a pour expression :



(M = métal;  $n$  = valence du métal; R' = radical alcoolique univalent.)

Mais on peut substituer à un ou plusieurs radicaux R' des quantités correspondantes des éléments halogènes Cl, Br, I. Soit E l'élément halogène et  $q$  le nombre de radicaux substitués, les composés produits seront de la forme :



expression dans laquelle la valeur de  $q$  peut varier de 1 à  $n$ .

C'est ainsi que l'on connaît :

*Le chlorure de plombo-diéthyle* . . . . .  $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{Cl}_2$ .

*Le chlorure de plombo-triéthyle* . . . . .  $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{Cl}$ .

*L'iodure de stanno-diéthyle* . . . . .  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{I}_2$ .

*L'iodure de stanno-triéthyle* . . . . .  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{I}$ .

*Le chlorure de mercure-monoéthyle*  $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Cl}$ .

Etc.

## XXI

20° ALCALIS NATURELS (ALCALOÏDES). — Certains végétaux, traités par des dissolvants appropriés, fournissent des composés azotés qui, de même que l'ammoniaque et les alcalis organiques

artificiels (*amines*), peuvent s'unir aux acides pour former des sels. Ces bases ont reçu le nom d'*alcalis naturels* ou simplement d'*alcaloïdes*.

Il n'y a pas que les végétaux qui soient doués de la faculté d'élaborer des produits de cette nature. L'organisme animal renferme normalement et dans l'état pathologique des alcaloïdes, que M. A. Gautier a appelés *leucomaines*.

Dans la fermentation putride des matières animales se forment encore des produits alcalins : les *ptomaines* ou *alcaloïdes cadavériques*. Les noms de deux savants sont attachés à ces belles découvertes : Ce sont ceux de MM. A. Gautier et Selmi.

L'étude de la constitution des alcaloïdes est encore peu avancée. Parmi ces produits, les uns sont de véritables amines, les autres sont des dérivés aromatiques, pyridiques ou quinoléiques.

Les remarquables travaux accomplis, ces dernières années, dans le but de dévoiler la structure intime de ces corps importants, nous font espérer qu'on arrivera bientôt à leur reproduction synthétique.

## CHAPITRE XVI

### CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

---

#### I

Il y a environ 70 corps simples ou éléments dont l'existence est aujourd'hui démontrée. On sait que ces corps sont partagés en deux grandes classes : les *métalloïdes* et les *métaux*. Cette division est basée principalement sur les fonctions que remplissent les combinaisons oxygénées des éléments ; mais, comme toutes les classifications que l'on cherche à établir dans les choses de la nature, cette distinction est loin d'être rigoureuse. Il n'y a pas, entre ces deux classes de corps, une ligne de démarcation bien nette, une délimitation bien tranchée ; un certain nombre de corps, participant des propriétés assignées à chacune des classes, servent, pour ainsi dire, de termes de transition de l'une à l'autre. Au point de vue théorique, cette division n'a donc qu'une valeur toute relative ; elle doit être considérée surtout comme un artifice destiné à faciliter l'étude et l'enseignement. Chaque classe de corps a été divisée ensuite en familles.

#### II

MÉTALLOÏDES. — Depuis longtemps déjà Dumas, guidé par certaines analogies chimiques, a rangé les métalloïdes en cinq familles :

- 1<sup>o</sup> Famille de l'hydrogène. . Ce corps, par ses caractères chimiques, se rapproche des métaux et forme à lui seul une famille.

- 2<sup>o</sup> Famille du chlore... . . . Fluor, chlore, brome, iode.
- 3<sup>o</sup> Famille de l'oxygène.... Oxygène, soufre, sélénium, tellure.
- 4<sup>o</sup> Famille du phosphore.... Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth.
- 5<sup>o</sup> Famille du carbone..... Bore, silicium, carbone.

Cette classification, à une petite modification près, a pris dans la science une place définitive. Le grand nom de son auteur l'a d'abord imposée, puis le temps l'a respectée et consacrée, parce qu'elle est, pour ainsi dire, naturelle. Née avant la notion de l'atomicité, nous l'avons déjà fait remarquer (voir p. 224), elle s'est trouvée établie précisément sur les principes mêmes de cette théorie. On peut donc dire qu'elle a constitué les premiers jalons posés vers la valence ou atomicité des corps. Le seul changement qu'on lui ait fait subir consiste dans la séparation du bore de la cinquième famille ; on fait aujourd'hui de ce métalloïde une section dans la quatrième famille, le bore étant trivalent et ne se rapprochant du carbone et du silicium que par des caractères d'ordre physique.

Voici, d'ailleurs, la classification en usage actuellement chez les atomistes :

- MÉTALLOÏDES
- Univalents { 1<sup>re</sup> Famille : Hydrogène.  
2<sup>o</sup> Famille : Fluor, chlore, brome, iode.
  - Bivalents. 3<sup>o</sup> Famille : Oxygène, soufre, sélénium, tellure.
  - Trivalents-  
quintivalents { 1<sup>re</sup> section : Azote, phosphore, arse-  
nic, antimoine, bis-  
(le bore n'est 4<sup>o</sup> Famille { muth.  
que trivalent) { 2<sup>e</sup> section : Bore.
  - Quadrivalents. 5<sup>o</sup> Famille : Carbone, silicium.

### III

MÉTAUX. — Jusqu'à ces dernières années on ne trouvait, dans les livres de chimie, que la classification de Thénard, qui est établie sur l'ordre de l'affinité des métaux pour l'oxygène.



Mais cette classification est insuffisante, et aujourd'hui on tend à ranger les métaux suivant leur atomicité. Ce serait, sans contredit, la méthode la plus rationnelle ; malheureusement, la chose est ici plus compliquée que pour les métalloïdes. Il existe une grande incertitude sur la place qu'il convient d'assigner à certains métaux, eu égard à leur atomicité. Pour le plomb, par exemple, prendra-t-on pour mesure de sa valence sa puissance de combinaison avec le chlore, ou son pouvoir de saturation vis-à-vis du groupe éthyle ? — Dans le premier cas, on le considèrera comme bivalent ( $\text{PbCl}_2$ ) ; dans le second cas, comme quadrivalent [ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ]. On l'a dit plus haut, c'est en vain que l'on chercherait à établir l'atomicité absolue des éléments ; elle n'existe pas. Ce qu'il importe donc surtout de connaître ici, c'est la valence habituelle des métaux, celle qu'ils manifestent le plus souvent. Tenant compte, en outre, de l'ensemble de leurs caractères principaux, on peut les réunir en familles par ordre d'atomicité. Rien n'empêche ensuite de grouper, par sections, dans chaque famille, ceux qui présentent entre eux le maximum d'analogies chimiques. Même en procédant ainsi, on n'arrive pas, il est vrai, à une classification irréprochable, tant s'en faut ; mais nos connaissances sur l'atomicité sont encore trop restreintes pour exiger davantage. Dans tous les cas, il existe de cette façon une certaine unité dans la classification de l'ensemble des corps ; ce qui n'est pas sans intérêt. Il n'est guère admissible que l'on puisse, sans inconvénients, ranger les métalloïdes d'après un principe et les métaux d'après un autre. Voici l'une des classifications que l'on pourrait adopter :

## CLASSIFICATION DES PRINCIPAUX MÉTAUX

### 1<sup>re</sup> FAMILLE

#### Métaux univalents.

1<sup>re</sup> Section. — Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, thallium (1).

2<sup>e</sup> Section. — Argent.

### 2<sup>e</sup> FAMILLE

#### Métaux bivalents.

1<sup>re</sup> Section. — Calcium, strontium, baryum.

2<sup>e</sup> Section. — Plomb (2).

3<sup>e</sup> Section. — Magnésium, zinc, cadmium.

4<sup>e</sup> Section. — Cuivre, mercure.

5<sup>e</sup> Section. — Manganèse, fer, chrome, cobalt, nickel (3).

### 3<sup>e</sup> FAMILLE

#### Métaux trivalents.

Or (4).

### 4<sup>e</sup> FAMILLE

#### 1<sup>er</sup> GROUPE

#### Métaux quadrivalents.

1<sup>re</sup> Section. — Etain, titane, zirconium.

2<sup>e</sup> Section. — Platine, palladium.

#### 2<sup>e</sup> GROUPE

**Métaux dont l'atome double (groupe M<sup>2</sup>)  
fonctionne comme sexvalent et dont l'atome simple est,  
par suite, quadrivalent.**

1<sup>re</sup> Section. — Aluminium, gallium (5).

2<sup>e</sup> Section. — Manganèse, fer, chrome (6).

### 5<sup>e</sup> FAMILLE

#### Métaux quintivalents.

Vanadium, niobium, tantale (7).

### 6<sup>e</sup> FAMILLE

#### Métaux sexvalents.

1<sup>re</sup> Section. — Molybdène, tungstène.

2<sup>e</sup> Section. — Osmium, etc.

(1) Le thallium est aussi trivalent; mais les combinaisons, dans lesquelles il fonctionne comme tel, sont moins stables que celles où il est univalent.

(2) La quadrivalence du plomb ne s'observant que dans le plus petit nombre des combinaisons de ce métal, nous le considérons surtout comme bivalent.

(3) L'atome double des trois premiers métaux de cette section fonctionne comme sexvalent dans certaines combinaisons; l'atome simple de chacun d'eux y est donc quadrivalent. En effet, le groupe M<sub>2</sub> étant sexvalent, et les deux atomes qui le constituent étant unis par l'échange d'une atomicité, l'un et l'autre doivent être quadrivalents; de telle sorte qu'on a :  $(\equiv M^{IV} - M^{IV} \equiv) = (M_2)^{VI}$ . L'atome simple de manganèse est d'ailleurs quadrivalent dans les composés : MnCl<sub>3</sub> et MnF<sub>4</sub>. On pourrait admettre aussi que l'atome simple de fer est quadrivalent dans la pyrite FeS<sub>2</sub>; mais il peut se faire que les deux atomes bivalents de soufre soient unis

entre eux, comme l'indique la formule  $Fe \begin{matrix} S \\ < \\ S \end{matrix}$ , où l'on voit que le fer est biva-

lent, comme il l'est du reste dans plusieurs de ses combinaisons. La tétratomicité de cet élément est démontrée par l'existence des composés Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, etc. Pour le cobalt, on ne connaît guère que le composé Co<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> dans lequel le couple Co<sub>2</sub> fonctionne comme sexvalent, et encore ce perchlorure, que l'on n'a obtenu qu'en dissolution, est-il très instable. Il y a bien le sesquioxyde Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mais l'existence de ce corps ne peut prouver la quadrivalence du cobalt, étant donnée la diatomicité de l'oxygène, en vertu de laquelle cet élément peut s'accumuler dans les combinaisons en se soudant à lui-même. Quant au nickel, il ne fonctionne jamais comme atome double sexvalent.

(4) L'or joue aussi le rôle d'élément univalent; mais ses combinaisons les plus importantes et les plus stables sont celles où il fonctionne comme trivalent : c'est le contraire de ce qui a lieu pour le thallium.

(5) Il n'existe aucun composé où l'aluminium entre pour un seul atome bivalent. Pour le gallium, au contraire, on connaît le chlorure GaCl<sub>2</sub>.

(6) La note (3) fait connaître les raisons qui nous ont amené à faire figurer les 3 éléments manganèse, fer et chrome dans deux familles différentes.

(7) M. Naquet range ces corps parmi les métalloïdes quintivalents; mais la plupart des chimistes les classent dans les métaux. Ce sont des substances rares, que nous ne citons ici que pour combler une place qui resterait vide dans notre tableau, aucun autre métal plus commun n'étant considéré comme quintivalent.

IV

**Relations numériques entre les poids atomiques des éléments chimiquement analogues.**

Plusieurs chimistes se sont occupés de chercher ces relations ; Dumas les a particulièrement fait ressortir. Ce savant a montré que pour les éléments des familles de l'oxygène, du lithium et du magnésium, les poids atomiques diffèrent suivant des progressions arithmétiques dont la raison est 16 ou  $n$  fois 16 (1). Les nombres qui représentent ces poids atomiques appartiennent donc à des progressions arithmétiques  $a+nd$  :

$a=16$ $d=16$	{	$a$	Oxygène	16.....	= 16
		$a+d$	Soufre	$16+16$ .....	= 32
		$a+4d$	Sélénium	$16+(4\times 16)$ .....	= 80
		$a+7d$	Tellure	$16+(7\times 16)$ .....	= 128
$a=7$ $d=16$	{	$a$	Lithium	7.....	= 7
		$a+d$	Sodium	$7+16$ .....	= 23
		$a+2d$	Potassium	$7+(2\times 16)$ .....	= 39
		$a+5d$	Rubidium	$7+(5\times 16)$ .....	= 87
		$a+7d$	Césium	$7+(8\times 16)$ .....	= 135
$a=24$ $d=16$	{	$a$	Magnésium	24.....	= 24
		$a+d$	Calcium	$24+16$ .....	= 40
		$a+4d$	Strontium	$24+(4\times 16)$ .....	= 88
		$a+7d$	Baryum	$24+(7\times 16)$ .....	= 136

Dans la famille du fluor les relations sont moins simples :

$a=19$ $d=16,5$ $d'=28$	{	$a$	Fluor	19.....	= 19
		$a+d$	Chlore	$19+16,5$ .....	= 35,5
		$a+2d+d'$	Brome	$19+(2\times 16,5)+28$ .....	= 80
		$2a+2d+2d'$	Iode	$(2\times 19)+(2\times 16,5)+(2\times 28)$	= 127

On a de même pour la famille de l'azote :

$a=14$ $d=17$ $d'=44$	{	$a$	Azote	14.....	= 14
		$a+d$	Phosphore	$14+17$ .....	= 31
		$a+d+d'$	Arsenic	$14+17+44$ .....	= 75
		$a+d+2d'$	Antimoine	$14+17+(2\times 44)$ .....	= 119
		$a+d+4d'$	Bismuth	$14+17+(4\times 44)$ .....	= 207

(1) Il est évident qu'elle est 8 ou  $n$  fois 8, en prenant les équivalents comme l'a fait Dumas.

Si maintenant nous comparons deux à deux les termes de la famille du magnésium avec ceux de la famille de l'oxygène, nous reconnaitrons qu'ils présentent une différence commune égale à 8.

Magnésium=24	Calcium=40	Strontium=88	Baryum=136
Oxygène =16	Soufre =32	Sélénium =80	Tellure=128
Différence = 8	Différence = 8	Différence = 8	Différence = 8

En comparant également les éléments de la famille du fluor avec ceux de la famille de l'azote, voici les différences :

Fluor=19	Chlore =35,5	Brome =80	Iode =127
Azote=14	Phosphore=31	Arsenic=75	Antimoine=120
Différence=5	Différence=4,5	Différence=5	Différence=7

Mentionnons encore les relations suivantes :

La demi-somme des poids atomiques du chlore et de l'iode est sensiblement égale au poids atomique du brome :

$$\frac{35,5+127}{2} = 81,25, \text{ au lieu de } 80, \text{ qui est le poids atomique du brome.}$$

Le poids atomique du sodium est la moitié de la somme des poids atomiques du lithium et du potassium :

$$\frac{7+39}{2} = 23$$

Le poids atomique du strontium est égal à la demi-somme des poids atomiques du calcium et du baryum :

$$\frac{40+136}{2} = 88$$

Enfin, le poids atomique du sélénium est égal à la demi-somme des poids atomiques du soufre et du tellure :

$$\frac{32+128}{2} = 80$$

Dumas fait remarquer que les éléments d'une même famille naturelle, rangés par ordre d'accroissement de leurs poids atomiques, présentent des modifications progressives et quelquefois régulières dans leurs propriétés physiques et chimiques. Pour

ne parler que des premières, on observe, par exemple, ce qui suit : les termes qui sont à la tête du groupe étant gazeux, on rencontre ensuite un liquide, puis un solide ; c'est ce qui arrive pour la famille du fluor : ce corps est gazeux, il en est ainsi du chlore, le brome est liquide et l'iode solide. Les points de fusion et d'ébullition s'élèvent à mesure que les poids atomiques augmentent. Il en est de même des densités, et il arrive souvent que celles-ci s'accroissent dans le même rapport que les poids atomiques : d'où cette conséquence que les volumes atomiques des éléments d'une même famille sont sensiblement égaux (1). Cette considération a servi de point de départ à Dumas pour calculer théoriquement la densité de l'oxygène liquide, densité que M. Pictet a pu déterminer approximativement, ces derniers temps. Le volume atomique du soufre est  $\frac{32}{2} = 16$  ; celui de l'oxygène, élément qui appartient au même groupe naturel, doit avoir sensiblement la même valeur et, par suite, la densité de l'oxygène liquide sera  $\frac{16}{16}$ , c'est-à-dire égale à l'unité ou voisine de l'unité. Or, M. Pictet a trouvé que cette densité est, en effet, à peu près égale à l'unité, ainsi que Dumas l'avait prévu, il y a plus de soixante ans.

Les rapprochements ci-dessus ne manquent donc pas d'intérêt, quoi qu'on en ait dit, et il est facile de voir qu'il y avait dans ce qui précède l'ébauche d'une idée plus générale, qui a conduit un savant chimiste russe, M. Mendéléjeff, à établir entre tous les éléments des relations que nous allons étudier.

## V

### Classification de M. Mendéléjeff

La science est redevable à M. Mendéléjeff d'une classification fort remarquable, conduisant à la notion des rapports qui existent entre les propriétés des corps simples et leurs poids atomiques. Il ne s'agit plus ici de comparaisons restreintes à cer-

(1) On a vu plus haut (p. 128) que les volumes atomiques sont les quotients des poids atomiques par les densités.

tains groupes ou familles, mais de rapprochements d'une application beaucoup plus générale, puisqu'ils s'étendent à tous les éléments. Ceux-ci ayant été rangés suivant l'ordre de leurs poids atomiques croissants, le chimiste russe a reconnu que *les propriétés des éléments sont FONCTION des poids atomiques et que cette fonction est PÉRIODIQUE.*

On veut dire par là que les modifications observées dans les propriétés physiques et chimiques des corps ne suivent pas régulièrement et sans interruption la même marche progressive que les poids atomiques, mais qu'elles évoluent par périodes ou cycles. M. Mendelèjeff a donc formulé le principe suivant : *Les propriétés des corps simples sont en relations périodiques avec leurs poids atomiques.*

Dès 1864, un chimiste anglais, M. Newlands (1) et, la même année, un chimiste allemand, M. Lothar Meyer (2), avaient déjà proposé une classification analogue ; mais le travail de M. Mendelèjeff (3), beaucoup plus complet que les précédents, est appelé à prendre place dans tous les livres de chimie, et c'est le seul dont il sera question ici.

Voici d'abord le tableau de la classification :

(1) *The Periodic law.*

(2) *Die modernen theorien der chemie* ; 1<sup>re</sup> édition, 1864 ; 2<sup>me</sup> édition, 1876.

(3) *Russ. Chem. Gesellsch.*, t. I, p. 60 ; *Zeitschr. für Chem.*, 1869, p. 405 ; *Ann der Chem. und Pharm.*, 1871, t. VIII, supplément, p. 135.

CLASSIFICATION DE M. MENDELÉEFF.

	1	2	3	4	5	6	7	8		
SÉRIE I.....	H=1	»	»	»	»	»	»	»	»	»
SÉRIE II.....	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Poids atomiques.....	7.02	9.3	11.1	12.0	14.04	15.96	19.06			
Densités.....	0.59	2.1	2.68	3.3	»	»	»			
Volumes atomiques.....	11.9	4.4	4.1	3.6	»	»	»			
SÉRIE III.....	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl			
Poids atomiques.....	23.0	24.0	27.3	28.0	31.0	32.0	35.5			
Densités.....	0.97	1.71	2.49	2.56	2.3	2.04	1.38			
Volumes atomiques.....	23.7	13.8	10.97	11.2	13.5	15.7	25.7			
SÉRIE IV.....	K	Ca	Sc	Ti	Va	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
Poids atomiques.....	39.1	39.9	44.0	48.0	51.2	52.4	54.8	55.9	58.6	58.6
Densités.....	0.86	1.57	»	»	5.5	6.8	8	7.8	8.5	8.8
Volumes atomiques.....	45.4	25.4	»	»	9.3	7.7	6.9	7.2	6.9	6.7
SÉRIE V.....	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
Poids atomiques.....	63.3	64.9	69.9	72.3	74.9	78	79.75			
Densités.....	8.8	7.15	5.96	»	5.67	4.6	2.97			
Volumes atomiques.....	7.2	9.1	11.7	»	13.2	16.9	26.9			
SÉRIE VI.....	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Poids atomiques.....	85.2	87.2	89.6	90	94	95.8	»	103.5	104.2	106.2
Densités.....	1.52	2.5	»	4.15	6.27	8.6	»	11.3	12.1	11.5
Volumes atomiques.....	56.1	34.9	»	21.7	15.0	11.1	»	9.2	8.6	9.2
SÉRIE VII.....	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Poids atomiques.....	108.0	111.6	113.4	117.8	122.0	128.0	127.0			
Densités.....	10.5	8.05	7.42	7.29	6.7	6.25	4.95			
Volumes atomiques.....	10.3	12.9	15.3	16.1	18.2	20.5	25.6			
SÉRIE VIII.....	Cs	Ba	Ce	La	?	Di	?	?	?	?
Poids atomiques.....	132.15	136.8	137.0	139.0	142.0	147.0	148.0	»	»	»
Densités.....	»	3.75	»	»	»	»	»	»	»	»
Volumes atomiques.....	»	36.5	»	»	»	»	»	»	»	»
SÉRIE IX.....	?	?	?	?	?	?	?			
Poids atomiques.....	»	»	»	»	»	»	»			
Densités.....	»	»	»	»	»	»	»			
Volumes atomiques.....	»	»	»	»	»	»	»			
SÉRIE X.....	?	?	Er	?	Ta	Wou Tu	?	Os	Ir	Pt
Poids atomiques.....	»	»	170.6	»	182.0	184.0	»	198.6	196.7	196.7
Densités.....	»	»	»	»	10.87	19.13	»	21.4	21.15	21.15
Volumes atomiques.....	»	»	»	»	16.9	9.6	»	9.3	9.3	9.3
SÉRIE XI.....	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	?	?			
Poids atomiques.....	196.2	200.0	203.6	206.4	210.0	»	»			
Densités.....	19.3	13.59	11.86	11.83	9.82	»	»			
Volumes atomiques.....	10.2	14.7	17.17	17.45	21.4	»	»			
SÉRIE XII.....	?	?	?	Th	?	U	?	?	?	?
Poids atomiques.....	»	»	»	233.9	»	240.0	»	»	»	»
Densités.....	»	»	»	7.7	»	18.3	»	»	»	»
Volumes atomiques.....	»	»	»	30.4	»	13.1	»	»	»	»



## VI

On voit que tous les corps sont rangés dans l'ordre progressif de leurs poids atomiques et disposés en deux systèmes de séries : les unes horizontales, les autres verticales ; il en résulte une table à double entrée.

Dans les séries horizontales sont rassemblés les éléments de ce que M. Mendéléjeff appelle une *période*. Les poids atomiques s'y succèdent avec des différences, en général, peu élevées d'un terme à l'autre, et les propriétés physiques et chimiques s'y modifient graduellement d'un corps au suivant, de manière à parcourir la période.

Ainsi, par exemple, mettant de côté l'hydrogène, qui forme une série à lui tout seul, considérons les 14 éléments suivants, qui sont rangés en deux séries. On remarque d'abord des modifications graduelles dans les propriétés physiques :

Les densités augmentent régulièrement du lithium au carbone et du sodium au silicium ; c'est-à-dire jusqu'au milieu de chaque série ; elles vont ensuite en décroissant (1). Les volumes atomiques varient nécessairement dans un ordre inverse des densités. Dans la première série, ils vont en diminuant du premier terme au carbone ; dans la deuxième série, du sodium au silicium, puis ils croissent jusqu'à la fin de cette série. La fusibilité et la volatilité diminuent aussi dans les deux séries du premier au quatrième corps ; à partir de là, la volatilité augmente considérablement et tout d'un coup dans la première série, puisque les trois éléments qui la terminent sont gazeux. Pour les trois derniers termes de la deuxième série, on observe que, le chlore étant gazeux, le phosphore fond et se volatilise à des températures moins élevées que le soufre. Il y a donc ici moins de régularité que précédemment.

D'autres propriétés physiques, telles que la dilatabilité, la malléabilité, la ductilité, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, etc., paraissent également subir l'influence des poids atomiques et présenter, avec la marche ascendante de

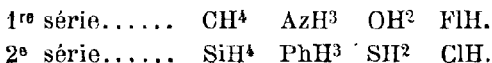
(1) Dans la 1<sup>re</sup> série, les autres termes sont gazeux et nécessairement moins denses.

ceux-ci, une périodicité dans les variations, comparable à celle qui vient d'être indiquée.

## VII

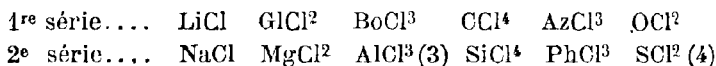
Du côté des caractères chimiques des éléments, on rencontre aussi des variations périodiques. Examinons, comme l'a fait M. Mendéléjeff, les combinaisons, que les différents corps des deux séries, déjà étudiées au point de vue physique, contractent avec l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Dans la première série, aucun des 3 premiers termes (lithium, glucinium, bore), ne se combine avec l'hydrogène (1). Dans la deuxième série, le premier terme, le sodium s'unit à ce métalloïde (2); les deux suivants (magnésium, aluminium) ne s'y combinent pas. Tous les autres corps des deux séries donnent les composés suivants :



où l'on remarque que l'hydrogène va en diminuant régulièrement de 4 atomes à 1 atome.

A l'exception du fluor, tous les termes des deux séries donnent des combinaisons avec le chlore :



On voit que la quantité de chlore présente une augmentation régulière du premier au quatrième terme, et une diminution également régulière du quatrième terme au dernier.

Avec l'oxygène, les éléments des deux séries forment les combinaisons suivantes :

(1) Il faut sans doute en excepter le lithium qui, d'après les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, absorbe 17 fois son volume d'hydrogène à 500°.

(2) Le sodium, chauffé vers 300° dans une atmosphère d'hydrogène, s'unit à ce corps et forme un hydruure  $\text{Na}^2\text{H}$ . (Troost et Hautefeuille).

(3) On a dédoublé la formule du chlorure d'aluminium  $\text{Al}^2\text{Cl}^6$  pour mieux montrer l'analogie de composition avec le chlorure de bore.

(4) L'existence de ce corps n'est pas absolument prouvée,

1 <sup>re</sup> Série..	Li <sup>2</sup> O	Gl <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	Bo <sup>3</sup> O <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	»	»
2 <sup>me</sup> Série..	Na <sup>2</sup> O	Mg <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Si <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	Cl <sup>2</sup> O <sup>7</sup> (1).

Ici, la teneur en oxygène des composés va en croissant régulièrement du premier au dernier terme de chaque série.

Il est à peine utile de dire que l'on a doublé certaines formules (celles de la glucine, de la magnésie, de l'anhydride carbonique, de la silice et de l'anhydride sulfurique) pour mettre mieux en évidence la régularité dans l'accroissement de la quantité d'oxygène.

Remarquons, en outre, les changements graduels et progressifs dans les fonctions chimiques de ces combinaisons oxygénées. Les deux premiers composés de chacune des séries constituent des bases puissantes ; le troisième corps de la première série, l'acide borique, est un acide faible ; celui de la deuxième série, l'alumine, est un oxyde indifférent ; les composés suivants des deux séries deviennent des acides et même des acides forts.

## VIII

Les deux périodes, que nous venons de passer en revue, sont donc assez nettement caractérisées, et en étudiant les suivantes, on pourrait faire des rapprochements de même nature.

Passons aux séries verticales. Elles comprennent les corps doués de propriétés similaires, surtout au point de vue de la forme des combinaisons. Elles constitueraient donc les familles naturelles.

En général, on peut dire que l'on y remarque, en effet, un certain nombre d'éléments qui présentent entre eux de grandes analogies ; mais on en trouve aussi qui, d'après ce que l'on sait actuellement de leurs propriétés, paraissent mal placés. Il arrive même que c'est dans le sens horizontal et non dans le sens vertical que l'analogie chimique est accentuée. Nous allons d'ailleurs parcourir rapidement chacune des familles de la classification Mendélévienne.

La première comprend les métaux alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium) : c'est là une famille naturelle, à

(1) L'anhydride perchlorique Cl<sup>2</sup>O<sup>7</sup> n'a pas été isolé.

laquelle vient se joindre l'argent. Tous ces corps sont univalents ; mais des éléments, que nous sommes habitués à envisager comme tels (fluor, chlore, brome, iode), ne figurent pas dans cette série. En revanche, on y voit le cuivre et l'or ; le premier de ces métaux est bivalent et se sépare difficilement du mercure, avec lequel il offre les plus grandes analogies ; quant à l'or, il est regardé comme trivalent. Cependant ce rapprochement devient moins choquant si l'on considère l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}^2\text{O}$  (1) comparable à  $\text{K}^2\text{O}$ , ou mieux à  $\text{Ag}^2\text{O}$  ; le chlorure cuivreux  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  ou  $\text{CuCl}$  (en ne tenant compte que des rapports des atomes et non des grandeurs moléculaires). De même pour l'or, on sait qu'il existe un protoxyde  $\text{Au}^2\text{O}$  ; on connaît aussi un protochlorure  $\text{AuCl}$  et un protoiodure  $\text{AuI}$ .

Dans la deuxième famille ou série verticale se trouvent les métaux bivalents.

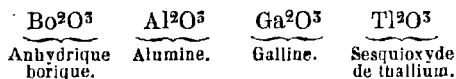
La troisième famille renferme le bore et l'aluminium avec le gallium et d'autres métaux rares, qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés.

Le bore est trivalent et se trouve à sa place ; mais l'aluminium et le gallium sont plutôt quadrivalents. On ne connaît aucun composé dans lequel entre un seul atome d'aluminium ; c'est toujours l'atome double  $\text{Al}^2$  qui est mis en jeu dans les réactions. Ce groupe  $\text{Al}^2$  étant sexivalent ( $\text{Al}^2\text{Cl}^6$ ), l'atome d'aluminium doit être quadrivalent comme l'indique la formule de constitution  $(\text{Al}^{\text{IV}}-\text{Al}^{\text{IV}})^{\text{VI}}\text{Cl}^6$ .

Mêmes raisons pour le gallium. Cependant il résulte des expériences de deux chimistes suédois, MM. Nilson et Pettersson, que les molécules des chlorures aluminique et gallique se détendraient à une haute température et répondraient alors aux formules  $\text{AlCl}^3$  et  $\text{GaCl}^3$  au lieu de  $\text{Al}^2\text{Cl}^6$  et  $\text{Ga}^2\text{Cl}^6$ . Ces faits viendraient légitimer la place assignée à l'aluminium et au gallium par la classification Mendélévienne. — Le thallium, qui fonctionne il est vrai comme métal trivalent dans le chlorure  $\text{TlCl}^3$ , forme des composés dans lesquels il est univalent  $\text{TlCl}, \text{Tl}^2\text{O}$ . Il est à noter, de plus, que les composés où cet élément se comporte comme univalent, sont les plus stables et absolument analogues aux combinaisons correspondantes des métaux alcalins.

(1) Nous savons qu'on formule cet oxyde  $(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}})\text{O}$ .

On est donc conduit à admettre que le thallium serait plus convenablement placé dans la première famille. Toutefois la comparaison des combinaisons oxygénées suivantes :



est en faveur de la classification de M. Mendelèjeff, pour le cas qui nous occupe.

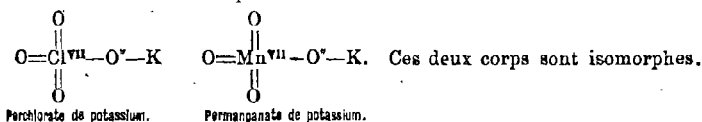
Dans la quatrième ~~famille~~ <sup>famille</sup>, on rencontre les éléments quadrivalents. Remarquons que le plomb n'est quadrivalent que dans certains composés oxygénés et dans le plomb-tétréthyle; dans les autres combinaisons il est bivalent. L'ensemble de ses propriétés lui assigne plutôt une place dans la deuxième série verticale.

Dans la cinquième famille viennent se ranger les éléments quintivalents : azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth, et d'autres corps simples encore peu étudiés.

La sixième famille comprend des éléments qui seraient sexvalents. Le chrome s'y trouve rapproché du soufre; il donne, en effet, un anhydride  $\text{CrO}^3$  comme le soufre donne  $\text{SO}^3$ ; de plus, les chromates sont isomorphes avec les sulfates. Le sélénium et le tellure sont habituellement placés avec le soufre au rang des corps simples bivalents, à cause de leurs combinaisons hydrogénées; mais si l'on envisage leurs combinaisons avec l'oxygène, on peut reconnaître le caractère sexvalent des éléments en question. Exemples :  $\text{SO}^3$ ,  $\text{SeO}^3$ ,  $\text{TeO}^3$ . Le molybdène et le tungstène sont bien sexvalents.

Dans la septième famille, on est surpris de rencontrer le manganèse en compagnie du chlore, du brome, etc., ces derniers éléments étant réputés univalents. Mais la raison de ce rapprochement réside sans doute dans leurs combinaisons oxygénées  $\text{Cl}^2\text{O}^7$ ;  $\text{Mn}^2\text{O}^7$ ,  $\text{ClO}^4\text{K}$ ;  $\text{MnO}^4\text{K}$  (1). Les éléments de cette famille seraient septivalents.

(1) Les anhydrides  $\text{Cl}^2\text{O}^7$  et  $\text{Mn}^2\text{O}^7$  n'ont pas été isolés, mais on connaît les acides correspondants, perchlorique et permanganique. Voici quelle serait la constitution de leurs sels de potassium :



Quant aux corps qui forment les trois dernières séries verticales, constituant la huitième famille, peut-on admettre qu'ils sont octovalents ? — Pour ce qui est du fer, du cobalt et du nickel, rien n'autorise à les regarder comme tels. Mais on pourrait à la rigueur supposer que le platine est octovalent dans le chloroplatinate  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$  (voir p. 203). Il en serait de même sans doute des autres métaux rares qui accompagnent le platine dans la nature.

L'une des objections les plus sérieuses que l'on adresse à la classification de M. Mendéléjeff, c'est de réunir dans une même série horizontale le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel. Ces métaux forment une famille naturelle, les trois premiers surtout, et ils devraient se trouver dans une même série verticale.

Il est à remarquer que le tellure, auquel on attribue un poids atomique supérieur à celui de l'iode, se trouve placé avant ce dernier dans la série horizontale, tandis qu'il devrait venir après. Cela a fait supposer que ce poids atomique n'était pas exactement fixé; de nouvelles déterminations l'ont, en effet, abaissé à 125, nombre qui cadre avec la classification.

L'uranium figure, dans la classification de M. Mendéléjeff, avec un poids atomique double de celui qu'on lui accordait. Or, il résulte des observations de M. Raoult d'une part, des déterminations de la chaleur spécifique du métal (1) et de la densité de vapeur de ses composés volatils, d'autre part, que le poids atomique de Mendéléjeff, 240 au lieu de 120, est celui qui doit être adopté.

C'est également la classification Mendélévienne qui a permis de rectifier le poids atomique de l'indium, que l'on croyait égal à 75,6, tandis qu'il est en réalité 113,4. La chaleur spécifique du métal, déterminée par M. Bunsen, est venue prouver l'exactitude de ce nouveau nombre.

(1) D'après la chaleur spécifique déterminée par Regnault (0,0619), on aurait pour chaleur atomique de l'uranium :  $240 \times 0,0619 = 14,86$ , nombre qui s'écarte considérablement de la moyenne 6,4. On a déjà dit plus haut (note de la page 102) que la chaleur spécifique déterminée par Regnault se rapportait à l'uranyle ( $\text{UO}_2$ ) et non à l'uranium. Celle de ce métal a été déterminée par M. Zimmermann, qui l'a trouvée  $= 0,02765$ .

IX

On a vu, dans le tableau qui précède, un certain nombre de *lacunes*, où figurent des points d'interrogation. Ces lacunes s'observent toutes les fois qu'il y a plus de 2 ou 3 unités de différence dans la suite progressive des poids atomiques des éléments connus : ce sont les places que réserve M. Mendéléjeff aux corps simples à découvrir et dont il prévoit l'existence. Etant donné le rang qu'ils occupent dans la sériation, le savant russe a pu décrire les caractères de plusieurs d'entre eux et, chose remarquable, ces prévisions se sont réalisées à très peu près.

Il est arrivé, en effet, que trois de ces éléments hypothétiques que M. Mendéléjeff appelait *ékabore*, *ékaluminium*, *ékasilicium*, ont été découverts, le premier par M. Nilson, qui l'a appelé *Scandium* ; le second, par M. Lecoq de Boisbaudran : c'est le *Gallium* (1) ; et enfin, le troisième, par M. Winckler, qui l'a nommé *Germanium*.

Pour ce qui est de l'ékaluminium (*Gallium*), M. Mendéléjeff avait annoncé que ce nouveau corps aurait pour poids atomique 68, et pour densité 5,9 ; qu'il donnerait un oxyde  $M^2O^3$ , soluble dans les acides et les alcalis, qu'il pourrait former des aluns ; en un mot, il l'avait rapproché de l'aluminium par ses propriétés chimiques. Ce métal devait, en outre, être fixe et fusible à une basse température.

Toutes ces propriétés se sont vérifiées dans le gallium. Ce métal a pour poids atomique 69,86 ; sa densité est 5,93 ; il n'est pas volatil, et il fond à 30°,15. Il donne un oxyde  $Ga^2O^3$ , soluble dans les acides et les alcalis ; enfin, il peut former des aluns comme l'aluminium lui-même.

Le gallium est venu combler la première des lacunes qui existaient entre le zinc et l'arsenic (série horizontale), dans la troisième série verticale. Le scandium (ékabore de Mendéléjeff) a rempli le vide existant entre le calcium et le titane (sens horizontal) ; il a

(1) M. Lecoq de Boisbaudran avait, lui aussi, prévu l'existence de ce métal, en se basant sur des considérations relatives à la théorie des spectres, par conséquent, bien différentes de celles dont il s'agit ici.

pris rang également dans la troisième série verticale, avec le poids atomique 44. Quant au germanium (ékasilicum de Mendelèjeff), qui vient d'être découvert, il a comblé la lacune qui subsistait entre le gallium et l'arsenic ; il a donc trouvé sa place parmi les éléments quadrivalents (quatrième série verticale), avec le poids atomique 72,3.

## X

Si l'on repousse toute idée préconçue, on ne peut s'empêcher d'être frappé de pareils résultats, et l'on ne saurait nier qu'il y a là plus que des coïncidences fortuites. L'essai de classification de M. Mendelèjeff est en réalité une œuvre d'une haute portée philosophique. Cette classification vient, il est vrai, heurter certaines idées admises ; elle présente d'assez nombreuses anomalies que nous avons signalées, et ce n'est qu'en laissant des vides, représentant des corps hypothétiques, qu'elle parvient à grouper les éléments connus, selon la valeur croissante de leurs poids atomiques et d'après la loi de périodicité. Mais si imparfaite qu'elle soit ou qu'elle nous paraisse, elle n'en est pas moins fort instructive et très précieuse, en ce sens qu'elle est la première tentative de ce genre qui nous ait montré des relations comprenant tous les corps élémentaires. Les principes, qui ont servi de point de départ à l'éminent chimiste russe, ne constituent sans doute pas, à eux seuls, la base d'une classification inébranlable. On reconnaîtra cependant que l'alternance et la périodicité sont nettement accusées au point de vue des propriétés physiques, si l'on consulte le tracé établi par M. Lothar Meyer, qui a donné des développements très intéressants à la conception de M. Mendelèjeff (1).

Au point de vue chimique, certaines imperfections, certaines anomalies graves disparaîtraient peut-être, si l'on connaissait mieux l'histoire des corps qui semblent usurper une situation qui ne leur appartient pas, et si leurs poids atomiques étaient fixés d'une manière plus rigoureuse.

Quant aux lacunes correspondant à des éléments inconnus,

(1) Voir cette construction graphique dans le *Traité de chimie générale* de M. Schützenberger, t. I, p. 524.



que l'on paraît reprocher à la classification Mendélévienne, nous avons ne pas comprendre la raison de cette critique. M. Lecoq de Boisbaudran, s'appuyant sur d'autres principes, n'a-t-il pas de même prévu l'existence de certains éléments. Voici ce qu'il dit à ce sujet :

« Depuis que je m'occupe de chimie, mon attention s'est toujours portée sur la question philosophique de la classification des éléments. Des rapports intéressants avaient été déjà signalés par plusieurs savants (en particulier par Dumas). Je m'attachai à découvrir de nouveaux rapprochements, Parmi les conclusions que l'on pourrait tirer de mes essais de classifications chimiques, se trouvait la possibilité de l'existence d'éléments inconnus venant remplir les places laissées vides dans les séries naturellés.

« Malgré l'importance que je ne pouvais m'empêcher d'attribuer aux hypothèses nées de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au contrôle de l'expérience et sans avoir tenté des efforts sérieux pour leur faire produire des résultats positifs ».

L'éminent savant français prouva la justesse de ses idées, par un vrai coup de génie, la découverte du gallium (27 août 1875) (1). Et le gallium avait les propriétés assignées d'avance par M. Mendéléjeff au corps qui devait combler l'une des lacunes prévues dans sa classification. Plus récemment, comme nous l'avons déjà dit, le scandium et le germanium ont rempli deux autres places vides. Il semble donc dès lors que l'intercalation d'éléments supposés se trouve amplement justifiée ; on ne pourra pas dire, du moins, que les trois lacunes précédentes avaient été laissées pour les besoins de la cause.

Wurtz fait remarquer que si le cobalt avait été inconnu avant la classification de M. Mendéléjeff, la découverte de ce métal ne serait pas venue combler une lacune prévue, puisqu'il possède le même poids atomique que le nickel (58,6) ; Rien de plus vrai, et cela prouve simplement qu'il y a probablement encore plus de places à remplir que n'en a indiquées le chimiste Russe. Les

(1) Cette admirable découverte, que M. Lecoq de Boisbaudran a poursuivie pendant 15 ans, a été communiquée à l'Académie des sciences le 20 septembre 1875.

pois atomiques n'augmentent pas, en effet, d'une manière régulière dans les séries horizontales, et la loi de cet accroissement n'a point été démêlée jusqu'ici.

En résumé, si la classification Mendelévienne prête le flanc à la critique, si elle est passible de certaines objections sérieuses, elle a néanmoins le mérite très grand d'avoir attiré l'attention du monde savant sur ce fait important, que les propriétés physiques et les caractères chimiques principaux des éléments sont sous la dépendance de leurs poids atomiques : ces propriétés sont fonction des poids atomiques. De telles relations ont leur place marquée dans la chimie de l'avenir, et il faut considérer qu'elles ne sont possibles qu'avec les poids atomiques actuels ; ce qui vient encore donner une force nouvelle au système nouveau.

---

## CHAPITRE XVII

### DISCUSSION DE LA THÉORIE ATOMIQUE

---

#### I

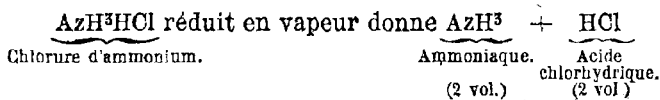
On a vu plus haut (chap. III) que certains corps semblent faire exception à *la loi d'Avogadro* (1). Ces corps présentent, en effet, des densités gazeuses qui conduisent à des molécules représentant quatre volumes de vapeur au lieu de deux. De pareilles densités ont été, pour cette raison, qualifiées d'*anormales*, et les molécules qui les fournissent sont elles-mêmes appelées *molécules anormales*.

Les premiers résultats observés, à ce point de vue, eurent un grand retentissement dans le monde des chimistes ; car ils paraissaient saper jusque dans ses fondements la doctrine atomique si péniblement remise en honneur. La loi d'Avogadro une fois démontrée inexacte, les théories modernes de la chimie, reposant désormais sur une base incertaine, menaçaient de s'effondrer entièrement. Mais les craintes des atomistes et, partant, les espérances de leurs adversaires ne devaient point se réaliser. A la suite de nombreux travaux et de savantes discussions, auxquelles prirent part d'éminents chimistes des deux camps, il fut établi que les composés, qui ont une densité de vapeur anormale, ne peuvent exister à l'état de vapeur sans se décomposer entièrement, ou du moins sans se dissocier partiellement, en donnant des molécules plus simples occupant chacune le même volume que si elles étaient libres, c'est-à-dire deux volumes.

Considérons, par exemple, le chlorure d'ammonium (sel am-

(1) Nous disons *la loi d'Avogadro*, et il est permis de maintenir le mot, car ce qui n'était primitivement qu'une hypothèse a acquis aujourd'hui force de loi

moniac), qui a été à cet égard l'objet de nombreuses controverses. Ce composé a pour formule  $AzH^4Cl$  ou  $AzH^3HCl$  : c'est la formule que lui assigne l'analyse élémentaire. Il a donc pour poids moléculaire minimum  $14+4+35,5=53,5$ ; car il ne peut contenir moins d'un atome d'azote ou de chlore. Sa densité de vapeur rapportée à l'air devait être, par suite, 1,85 ou 26,71, si on la rapporte à l'hydrogène. Or, l'expérience donne  $DG=1,01$  ou 15,9 (rapportée à  $H=1$ ), c'est-à-dire à peu près la moitié de la densité théorique. Ce fait s'explique par la séparation des principes constitutifs du chlorure d'ammonium : ammoniaque et acide chlorhydrique.



La vapeur occupe donc un volume double de celui qu'elle occuperait s'il n'y avait pas décomposition, et de ce fait, sa densité se trouve nécessairement réduite à la moitié.

L'expérience est venue confirmer cette interprétation. M. Pébal a démontré d'une façon très ingénieuse le fait de la dissociation (1) du sel ammoniac en chauffant celui-ci dans un gros tube de verre, muni d'une cloison poreuse formée d'un tampon d'amiante. En raison de sa plus faible densité, le gaz ammoniac se diffuse à travers le tampon plus facilement et plus rapidement que l'acide chlorhydrique, dont la densité est plus élevée; si bien qu'un papier de tournesol rougi ne tarde pas à être ramené au bleu par le gaz qui a traversé l'amiante, tandis que de l'autre côté, c'est-à-dire dans la portion du tube où l'on chauffe le sel ammoniac, le gaz qui s'y trouve rougit au contraire un papier de tournesol bleu. Cette expérience paraît concluante, et il semble dès lors que la question devait être jugée en faveur de la dissociation du sel ammoniac. Il n'en fut rien, cependant. H. Sainte-Claire Deville éleva bientôt des objections, en disant que le pouvoir diffusif des constituants du sel ammoniac était la seule cause de sa décomposition, et que celle-ci ne se produisait pas en vase clos. L'illustre savant réalisa une expérience ingénieuse,

(1) C'est à H. Sainte-Claire Deville que l'on doit la belle découverte de la dissociation.

dont les résultats semblaient venir à l'appui de son opinion. Ayant dirigé dans un ballon chauffé à 350°, au moyen de la vapeur de mercure, de l'acide chlorhydrique et du gaz ammoniac, il observa que la rencontre de ces deux corps produisait un dégagement de chaleur, preuve d'une combinaison. Or, un composé ne peut se former à une température qui serait capable de le détruire, si donc du chlorhydrate d'ammoniaque prend naissance dans ces conditions, c'est qu'il n'est pas dissocié à la température de 350°. Ainsi conclut H. Deville.

M. Lieben fit remarquer que la constatation d'un dégagement de chaleur est insuffisante pour trancher la question ; il faudrait, de plus, mesurer cette quantité de chaleur. On peut admettre, en effet, que le dégagement de chaleur observé correspond seulement à l'union d'une faible portion de l'acide chlorhydrique et du gaz ammoniac mis en présence, la plus grande partie de chacun de ces principes restant à l'état de mélange. M. Lieben rappela que toutes les fois qu'un corps en se détruisant par la chaleur donne lieu à des produits gazeux, et que ces gaz ne sont pas enlevés au fur et à mesure de leur formation, la décomposition est limitée par une sorte d'équilibre moléculaire qui s'établit : c'est là le phénomène de la dissociation ; et c'est ce qui se passe pour le sel ammoniac.

M. Marignac a apporté une nouvelle preuve de la dissociation de ce composé en mesurant sa chaleur de volatilisation, qu'il a trouvée bien supérieure à celle qu'exigent, pour se réduire en vapeur, les autres corps gazéifiables. Ce savant a reconnu, en outre, que cette chaleur latente de volatilisation est à peu près égale à celle que développe la combinaison des deux gaz constituants, acide chlorhydrique et ammoniaque. On voit que la chaleur fournie au sel ammoniac sert en partie à restituer à ses principes générateurs celle qu'ils avaient perdue au moment de leur combinaison.

Wurtz a montré que le chlorhydrate d'aniline, dont la densité de vapeur prise à 230° est la moitié de la densité théorique, est complètement dissocié à cette température. En effet, l'acide chlorhydrique et l'aniline, qui s'unissent à la température ordinaire avec un vif dégagement de chaleur, n'en produisent pas la moindre quantité quand on les met en présence à 230°.

Mais ce sont les travaux du même savant sur le chlorhydrate et le bromhydrate d'amylène qui fournissent l'un des meilleurs arguments en faveur de la dissociation des corps à densités gazeuses anormales.

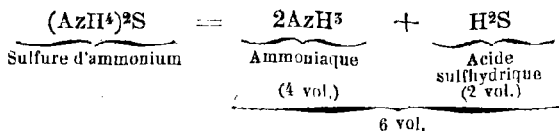
L'un de ces composés, le bromhydrate d'amylène  $C^5H^{10}.HBr$ , a une densité de vapeur normale (=5,2) quand on la prend à une température supérieure de 40 ou 50° à celle de son point d'ébullition; cette densité reste d'ailleurs constante entre 150 et 180°. Au-delà, elle devient de plus en plus faible à mesure que la température s'élève, et à un moment donné, à 360°, elle est réduite à la moitié de sa valeur primitive. Le bromhydrate est alors entièrement décomposé en amylène et en acide bromhydrique. En laissant refroidir l'appareil, ces principes s'unissent de nouveau mais non complètement et l'on retrouve toujours un peu d'acide bromhydrique et d'amylène libres (1). La présence de ces corps constitue la meilleure preuve de la dissociation qui a eu lieu.

Le perchlorure de phosphore  $PhCl^3$  et le perbromure de phosphore  $PhBr^3$  offrent aussi des densités de vapeurs anormales, qui sont dues à la dissociation de ces composés, le premier en  $PhCl^3+Cl^2$ , le second en  $PhBr^3+Br^2$ . Wurtz a fait voir que l'on peut empêcher ce phénomène de se produire, ou tout au moins le retarder, en vaporisant ces composés en présence de l'un des produits de leur décomposition. Si, par conséquent, l'on réduit en vapeurs, du perchlorure de phosphore dans du trichlorure également en vapeur ou dans du chlore, la décomposition du perchlorure est empêchée ou retardée, et l'on observe pour ce corps une densité gazeuse normale. Telle est l'expérience importante que Wurtz a réalisée et qui lui a donné, pour la densité de vapeur du perchlorure de phosphore, le nombre 7,226, qui correspond à 2 volumes pour la molécule  $PhCl^3=208,5$ . On a, en effet,  $7,226 \times 28,88 = 208,68$ , chiffre très voisin du poids moléculaire 208,5. (2)

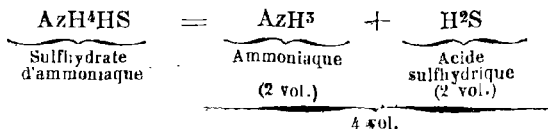
(1) L'acide bromhydrique et l'amylène n'ont pas une affinité suffisante pour se saturer entièrement à froid, comme le feraient, par exemple, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. C'est là la cause de ce petit résidu, amylène et acide bromhydrique ou acide chlorhydrique, après l'opération.

(2) Wurtz, ayant fait diffuser de la vapeur de perchlorure de phosphore dans du trichlorure, a corrigé la densité observée de la densité gazeuse du trichlorure qui lui était mélangé et dont la proportion lui a été fournie par l'analyse du mélange.

Le sulfure d'ammonium  $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$  et le sulphydrate d'ammoniaque  $\text{AzH}^4\text{HS}$  ont été considérés, de même que les corps précédents, comme présentant des densités gazeuses en contradiction avec la loi d'Avogadro. Or, il a été démontré que la chaleur décompose ces corps de telle sorte que le premier occupe à l'état de vapeur 6 volumes :



et le second 4 volumes :



Ces vapeurs sont donc de simples mélanges.

M. Horstmann a trouvé, en effet, pour la densité gazeuse du sulfure d'ammonium un nombre qui correspond à la décomposition indiquée. M. Salet, ayant fait rencontrer du gaz ammoniac et de l'acide sulphydrique, en proportions quelconques, à des températures variant de 60 à 86°, a vu qu'il n'y avait aucune diminution de volume. Dans de pareilles conditions, ces corps ne s'unissent donc pas, ce qui vient confirmer le fait de la dissociation complète du sulfure d'ammonium et du sulphydrate d'ammoniaque réduits en vapeur. Les expériences plus récentes de MM. Moitessier et Engel conduisent à la même conclusion en ce qui concerne le sulphydrate d'ammonium.

Parmi les composés qui ont été tour à tour mis en avant par les adversaires de la théorie atomique, comme faisant exception à la règle d'Avogadro, à cause de leurs densités gazeuses anormales, citons encore le trichlorure d'iode, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, l'iodhydrate d'ammoniaque, le cyanhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique, le calomel ou chlorure mercureux et l'hydrate de chloral. La dissociation de ce dernier corps a été la cause de nombreuses recherches et de longues discussions qui ont duré plus de quatre ans (de 1877 à 1881). Enfin, grâce aux travaux de Wurtz, de

MM. E. Wiedemann et R. Schulze, de M. Naumann et de MM. Moitessier et Engel, la question est aujourd'hui jugée : l'hydrate de chloral réduit en vapeur est un mélange de chloral anhydre et de vapeur d'eau.

Ainsi ont disparu, les unes après les autres, les exceptions que l'on croyait avoir trouvées à la loi d'Avogadro. Comme on voit, ces exceptions sont rentrées dans la loi, et l'on peut dire que cette dernière reste le guide le plus fidèle pour la détermination des poids moléculaires des corps susceptibles d'exister à l'état de vapeur.

## II

La proposition d'Avogadro s'applique aux gaz simples ou aux vapeurs des corps simples aussi bien qu'aux gaz composés ou aux vapeurs des corps composés.

Tous les gaz ou vapeurs simples ou composés sont, en effet, justiciables de la loi de Mariotte, dans une certaine limite, et ils possèdent tous le même coefficient de dilatation. Ce fait trouve alors son explication la plus logique, si l'on admet que les corps simples ont la même constitution physique que les corps composés, les uns et les autres étant considérés à l'état gazeux. On a donc été conduit à supposer que les éléments à l'état libre sont combinés à eux-mêmes (au moins la plupart), c'est-à-dire que leurs molécules sont formées d'atomes de même espèce, comme les molécules des corps composés sont elles-mêmes formées d'atomes d'espèces différentes : *Le chlore libre est du chlorure de chlore, l'hydrogène libre, de l'hydrure d'hydrogène*, etc. On a vu cela précédemment, et si nous le rappelons ici, c'est pour faire connaître les arguments que l'on peut faire valoir à l'appui de cette opinion.

Si rationnelle que soit cette manière d'envisager la constitution des corps simples, elle n'en est pas moins hypothétique, il faut le reconnaître. Jusqu'ici on n'a pu démontrer directement que la molécule d'oxygène, par exemple, est formée de deux atomes. Cependant, si l'on ne possède pas de preuves directes et absolument évidentes, on trouve en quelque sorte la confirmation de cette manière de voir dans ce qui se passe pour certains radi-

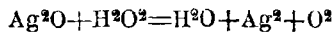


caux alcooliques, qui ne peuvent exister à l'état de liberté qu'en s'unissant à eux-mêmes pour former des composés à 2 volumes (molécules). Ici la preuve est faite, et nous renvoyons à ce qui a été dit sur ce sujet, au chapitre XIII (Radicaux), p. 228, 229. Il est donc permis d'invoquer l'analogie de fonctions entre les radicaux composés et les éléments (radicaux simples); et ce qui est démontré légitime pour les uns semble l'être pour les autres.

Voici, au surplus, d'autres raisons qui militent en faveur de cette idée que la molécule de beaucoup de corps simples est constituée par deux atomes combinés l'un avec l'autre.

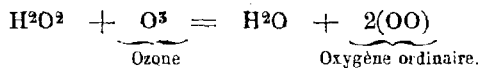
On sait que l'eau oxygénée, mise en présence de certains corps, produit des phénomènes de réduction. Ainsi, par exemple, si l'on verse de l'eau oxygénée en solution acide dans une solution de permanganate de potassium, celle-ci se décolore sur-le-champ. Une double réduction s'opère : le permanganate est ramené à l'état de sel manganoux et l'eau oxygénée est convertie en eau. L'oxygène qui provient du premier corps s'ajoute à celui que fournit le second et se dégage.

L'oxyde d'argent, projeté dans l'eau oxygénée, la décompose immédiatement avec une petite explosion. L'argent est réduit à l'état métallique; l'eau oxygénée est également réduite et il se dégage de l'oxygène :



Un atome d'oxygène de l'oxyde d'argent et un atome d'oxygène de l'eau oxygénée se sont unis pour former une molécule (OO).

Enfin, l'eau oxygénée et l'ozone se détruisent réciproquement en dégageant de l'oxygène :



Ces curieuses réactions, où l'on voit des corps saturés d'oxygène se réduire mutuellement, s'expliquent en disant que les atomes d'oxygène ont une plus grande affinité pour eux-mêmes que pour les corps auxquels ils sont combinés; ils quittent donc les composés dans lesquels ils se trouvent engagés pour s'unir entre eux et donner des molécules d'oxygène (OO). C'est l'inter-

prétation donnée par M. Brodie de ces singuliers phénomènes qu'il a découverts. (1)

Ce serait donc là presque une preuve expérimentale que certains éléments, à l'état libre, sont formés de deux atomes que la force chimique maintient unis l'un à l'autre.

MM. C. et V. Meyer ayant eu l'idée de prendre les densités gazeuses du chlore, du brome et de l'iode à de très hautes températures (jusqu'à 1500°), ont observé que ces densités éprouvent une diminution très notable. Ces résultats remarquables ont été confirmés par M. Crafts, qui a constaté également une diminution, mais dans des proportions différentes de celles observées par MM. C. et V. Meyer. Des faits de cette nature ne peuvent guère s'interpréter qu'en admettant que les molécules biatomiques de ces éléments se dissocient à ces températures élevées et tendent à devenir monoatomiques comme le sont les molécules de zinc, de cadmium, de mercure.

En ce qui concerne la molécule de ce dernier métal, le mercure, MM. Kundt et Warburg ont donné la preuve expérimentale de la constitution monoatomique de sa vapeur. Nous avons déjà signalé le fait (chap. IV, p. 116); mais il nous paraît intéressant de faire connaître ici les principes qui ont servi de base aux expériences de ces physiciens.

L'action de la chaleur sur les gaz peut déterminer, au point de vue physique, deux effets différents, suivant les circonstances : si la pression reste constante, il y a dilatation ou augmentation de volume; si, au contraire, c'est le volume qui reste invariable, il y a augmentation de pression. L'expérience a prouvé que pour élever de 1° la température du même poids d'un gaz, il faut plus de chaleur quand l'action a lieu sous pression constante que lorsqu'elle se produit sous volume constant. Les gaz ont donc deux chaleurs spécifiques distinctes, correspondant à ces deux conditions différentes. On a trouvé, par l'expérience,

(1) D'après M. Berthelot, pour ce qui est de l'oxyde d'argent, ce corps se dédouble en argent métallique et en peroxyde  $Ag^2O_3$  qui s'unit à trois molécules  $H_2O_2$ , formant un composé brun, instable et se dédoublant en  $Ag^2O_3, 3H_2O + O_3$ . (Voir *Willm et Hanriot*, t. I, p. 259.)

que le rapport de ces deux valeurs, pour les gaz simples H, O, Az, etc..., est :

$$\frac{C}{C'} = 1,41$$

(C étant la chaleur spécifique sous pression constante et C' la chaleur spécifique sous volume constant.)

M. Clausius, en s'appuyant sur la théorie mécanique de la chaleur, a calculé théoriquement le rapport de ces deux chaleurs spécifiques, et il a été conduit à la relation :

$$\frac{C}{C'} = 1,67$$

D'où vient cette différence entre les données théoriques et les résultats de l'expérience ?

Pour répondre à cette question, il faut, comme l'a fait M. Clausius, considérer que la chaleur exigée par un corps pour atteindre une élévation de température déterminée, se partage en deux parties : l'une qui a pour effet d'augmenter la chaleur réellement existante dans l'intérieur du corps, l'autre qui se transforme en travail interne et en travail externe.

Or, sous volume constant le travail externe est nul, puisqu'il n'y a pas de dilatation. On doit donc admettre que, lors de l'échauffement des gaz précités, qui sont biatomiques, il y a de la chaleur absorbée pour produire un certain travail dans l'intérieur de la molécule qui est constituée par deux atomes. Ainsi s'explique ce fait, que le rapport donné par l'expérience (1,41) est plus faible que le rapport théorique (1,67).

Si cette interprétation est exacte, le rapport entre les deux chaleurs spécifiques des vapeurs mercurielles, à pressions et à volumes constants, doit être conforme aux chiffres fournis par le calcul ; car ici il n'y a plus de travail interne, puisque la molécule est monoatomique, c'est-à-dire formée d'un seul atome. C'est, en effet, le résultat auquel sont arrivés MM. Kundt et Warburg. Ces physiciens ont établi le rapport des deux chaleurs spécifiques d'après la vitesse de propagation du son dans la vapeur mercurielle ; ils ont trouvé ainsi :

$$\frac{C}{C'} = 1,67$$

nombre qui se confond avec celui qui est prévu par la théorie. La molécule de mercure serait donc bien formée d'un seul atome.

### III

Il y a certaines réserves à faire sur l'application de la proposition d'Avogadro aux formules moléculaires des corps solides, particulièrement des corps cristallisés.

« Il est très probable, dit Wurtz, que le chlorure de sodium  
« possède une densité de vapeur qui confirmerait la formule  
« NaCl généralement adoptée; mais il est certain, d'un autre  
« côté, que la plus petite quantité de chlorure de sodium  
« cristallisé qui puisse exister, ou en d'autres termes, qu'un  
« cristal élémentaire de sel marin renferme plusieurs molé-  
« cules de chlorure de sodium. Une seule molécule formée de  
« 2 atomes et dont la forme dans l'espace serait à peu près  
« linéaire, ne saurait former un solide à trois dimensions. En  
« supposant que les atomes de chlore et de sodium occupent les  
« sommets du cube élémentaire, il faudrait au moins 4 molécules  
« pour former un tel cube. Il est donc entendu que les corps  
« cristallisés peuvent être formés par une agrégation de molé-  
« cules de sels, comme les sels hydratés sont certainement for-  
« més par une agrégation d'une molécule de sel et de molécules  
« d'eau.

« Une réserve de ce genre, concernant les formules molécu-  
« laires probables, s'applique à plus forte raison aux corps so-  
« lides et fixes pour lesquels la loi d'Avogadro ne saurait donner  
« aucune indication. Rien ne prouve que les formules en usage  
« représentent les vraies grandeurs moléculaires, même lors-  
« qu'elles sont déduites, par analogie, des formules vérifiées par  
« la loi des densités de vapeur... » (1).

M. le professeur L. Henry, de Louvain, a publié sur ce sujet un mémoire fort intéressant. Ce chimiste pense que les oxydes métalliques fixes sont formés par la condensation d'un certain nombre de molécules. Ainsi, par exemple, l'oxyde de plomb solide,

(1) Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée. — Supplément*, p. 246.

la litharge, ne serait pas  $\text{PbO}$ , mais bien  $n \text{ PbO}$ , c'est-à-dire un polymère de l'oxyde véritable  $\text{PbO}$  qui nous est inconnu. Il fait valoir, à l'appui de son opinion, un argument tiré de la comparaison des chlorures avec les oxydes correspondants, au point de vue de certaines propriétés physiques, densité et volatilité.

Les chlorures et oxychlorures métalloïdiques et les chlorures organiques sont, en général, moins volatils que les oxydes correspondants (1). Au contraire, la plupart des chlorures métalliques sont volatils, tandis que les oxydes correspondants sont beaucoup plus fixes et plus denses. Pour M. Henry, ce fait d'une plus grande fixité et d'une densité plus élevée des oxydes métalliques est le résultat de leur polymérisation. On observe d'ailleurs des phénomènes du même ordre en chimie organique, notamment la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, qui s'effectue avec facilité.

Ce qui aurait lieu pour les oxydes métalliques pourrait s'appliquer aussi à bon nombre de composés solides comme les sels.

Les idées du chimiste belge sont certainement ingénieuses et pleines d'intérêt ; mais on ne saurait les considérer comme des vérités acquises à la science, car les moyens de contrôle font défaut.

Observons d'ailleurs que dans la fixation de certaines formules moléculaires, les chimistes n'ont pas tenu compte des données fournies par la règle d'Avogadro. C'est ainsi que l'anhydride arsénieux, auquel on attribue la formule  $\text{As}^2\text{O}^3$ , possède une densité de vapeur, déterminée par Mitscherlich à  $571^\circ$  et par MM. V. et C. Meyer à  $1560^\circ$ , qui correspond dans les deux cas à la formule  $\text{As}^4\text{O}^6 = 2 \text{ vol.}$  et non à  $\text{As}^2\text{O}^3$ . La molécule de l'oxyde antimonieux serait de même  $\text{Sb}^4\text{O}^6$  au lieu de  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ . (V. et C. Meyer). Il est donc probable que certaines molécules présentent une condensation plus élevée que celle qu'on admet généralement.

(1) Le chlorure d'arsenic  $\text{AsCl}^3$  fait exception ; il bout à  $134^\circ$  (Isidore Pierre), tandis que l'anhydride arsénieux  $\text{As}^2\text{O}^3$  ne se sublime qu'à  $200^\circ$ .

IV

Dans le chapitre IV, il a été longuement question de la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit ; on en a même discuté la valeur, dans une certaine mesure. Mais il convient ici de faire connaître les critiques dont cette loi physique a été l'objet, ces années dernières, de la part d'un savant illustre, M. Berthelot.

« La loi ainsi formulée (loi de Dulong et Petit) (1), dit l'éminent chimiste, n'est vraie qu'à un quart près des chaleurs spécifiques réelles ; elle se trouve tout à fait en défaut pour 3 éléments (2), à la température actuelle ; enfin les écarts entre les chaleurs spécifiques, et par suite les rapports de celles-ci, varient d'une façon extrêmement inégale pour les divers éléments avec la température.

« C'est pourquoi je ne pense pas que l'on soit autorisé à regarder un énoncé de ce genre comme suffisamment exact, dans son application aux éléments solides, pour constituer une loi physique véritable. Au contraire, la loi de Dulong et Petit me paraît vraie et rigoureuse en principe pour les éléments gazeux... » (*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. I, p. 475, 1879).

Et plus loin, dans le même ouvrage, p. 478 :

« En résumé, la loi de Dulong et Petit, appliquée aux solides, manque de rigueur. A proprement parler, ce n'est plus alors une loi physique, mais le résidu et la trace d'une loi véritable, justifiable pour les gaz seulement ; si on la retrouve avec quelque approximation pour un certain groupe d'éléments solides, c'est probablement dans les cas où tous les éléments sont assez analogues pour avoir subi depuis l'état gazeux une suite de transformations parallèles. »

Depuis que M. Berthelot a écrit ces lignes, un travail expéri-

(1) *Les poids atomiques de tous les éléments chimiques solides ont la même capacité pour la chaleur* (Loi de Dulong et Petit).

(2) Bore, carbone, silicium.

mental sur ce sujet important a été fait par M. Pionchon (1). Dès les premières pages du mémoire de ce physicien, on peut juger que ses expériences l'ont conduit à une appréciation peu favorable sur la valeur de la loi de Dulong et Petit: On y lit, en effet, à la page 6, ce passage :

« Comme pour éloigner toute idée qui aurait pu conduire à donner à cette loi un caractère approximatif, Dulong et Petit, dans le célèbre Mémoire où elle est énoncée pour la première fois, présentent la chaleur spécifique comme une constante et paraissent avoir oublié qu'eux-mêmes avaient démontré que cette quantité, au contraire, avait une valeur variable avec le point auquel le corps était pris dans l'échelle thermométrique » (2).

M. Pionchon, ayant déterminé avec beaucoup de soin les chaleurs spécifiques de quelques métaux (fer, cobalt, nickel, étain et argent) (3), à diverses températures, notamment à des températures élevées, a cru pouvoir tirer de ses recherches des conclusions, dont nous transcrivons textuellement la partie qui nous intéresse le plus :

« Une question importante se pose au terme de toute recherche sur les chaleurs spécifiques : Quelle est la conclusion à tirer des nouvelles recherches, touchant la loi de Dulong et

(1) *Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées*, par M. Pionchon. Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, — 1886.

(2) L'auteur fait allusion aux déterminations suivantes faites par Dulong et Petit :

CAPACITÉS MOYENNES				
	Entre 0° et 100°	Entre 0° et 200°	Entre 0° et 300°	Entre 0° et 350°
Fer.....	0,1098	0,1150	0,1218	0,1255
Mercure.....	0,0330	»	0,0350	»
Zinc.....	0,0927	»	0,1015	»
Antimoine.....	0,0507	»	0,0549	»
Argent.....	0,0557	»	0,0611	»
Cuivre.....	0,0949	»	0,1013	»
Platine.....	0,0335	»	0,0355	»
Verre.....	0,1770	»	0,1900	»

(3) M. Pionchon a opéré, en outre, sur le platine iridié, sur le platine palladié et sur le charbon de cornue. M. Violle avait déjà déterminé les chaleurs spécifiques du platine jusqu'aux hautes températures.

« Petit ? Il suffit, pour y répondre, de jeter les yeux sur les  
« courbes représentant les différentes valeurs du produit  $a\gamma$  (1).  
« Les chaleurs spécifiques étant variables avec la température  
« et inégalement variables pour les différents corps, la loi en  
« question ne peut avoir le caractère de rigueur absolue qu'on  
« lui avait attribué tout d'abord. Elle se réduit à une simple re-  
« marque, c'est qu'il y a un intervalle de température, l'inter-  
« valle de 0° à 100°, dans lequel les valeurs du produit  $a\gamma$  sont  
« plus voisines les unes des autres que partout ailleurs. Les  
« courbes forment dans cet espace un faisceau assez resserré ;  
« mais, à mesure que la température s'élève, ce faisceau devient  
« de plus en plus divergent. Mes expériences confirment donc  
« pleinement le jugement porté sur la loi de Dulong et Petit,  
« par M. Berthelot. »

Nous avons relaté plus haut les arguments qui ont été invoqués par Wurtz pour prouver la validité de la loi des chaleurs spécifiques. Il faut ajouter que lors de la discussion qui eut lieu sur ce point, il y a quelques années, à l'Académie des sciences, M. Fizeau se déclara partisan convaincu de cette loi « confirmée et étudiée » par Regnault. Ce grand physicien rectifia, en effet, plusieurs chiffres erronés qui avaient été donnés par Dulong et Petit ; il contribua dans une large mesure à la généralisation de la relation établie par ces derniers ; il en fit ressortir les conséquences et en étendit l'étude aux corps composés. Vers 1839, il proposa même de modifier les équivalents de certains corps simples, de manière à les mettre en harmonie avec la loi des chaleurs spécifiques ; il appela alors ces équivalents : *nombres proportionnels thermiques*, nombres qui se confondent avec les poids atomiques actuels (2).

M. Marignac, dans la discussion relative à la loi de Dulong et Petit, vint également appuyer l'opinion de MM. Wurtz et Fizeau. « Si, dit-il, l'on n'admettait comme lois physiques que celles qui sont absolues, il n'en subsisterait guère. »

(1) C'est le produit du poids atomique par la chaleur spécifique, autrement dit, la *chaleur atomique*, que nous avons désignée dans le chapitre IV par la lettre K, ( $K=PA \times C$ ).

(2) Voir p. 67.



Il est juste de convenir pourtant que si, dans certains cas, on avait été réduit à l'unique ressource de la loi de Dulong et Petit, pour la fixation des poids atomiques, on aurait été conduit à des résultats inadmissibles. Supposons, pour un instant, que les autres moyens aient fait défaut dans la détermination du poids atomique du carbone. En prenant pour point de départ la chaleur spécifique du diamant, à basses températures, telle qu'on la connaissait seulement il y a quelques années, la loi en question aurait donné pour poids atomique de l'élément carbone

$$PA = \frac{6,4}{0,14687} = 43, \text{ environ,}$$

c'est-à-dire un nombre à peu près trois fois et demie plus fort que celui auquel on a été conduit par des considérations d'un autre ordre, et que nous savons égal à 12. L'emploi de la chaleur spécifique du graphite, également déterminée par Regnault, aurait donné de même un chiffre beaucoup trop élevé (2 fois 1/2 environ) :

$$PA = \frac{6,4}{0,20187} = 32 \text{ environ.}$$

Ce n'est que depuis les travaux relativement récents de M. Weber, que la loi de Dulong et Petit se vérifie à peu près pour le carbone, ainsi que pour le silicium et probablement pour le bore. Il n'en est pas moins vrai que c'est le poids atomique du carbone (=12) primitivement établi qui a servi à contrôler la relation, tandis que c'est le contraire qui aurait dû avoir lieu si on avait eu affaire à une loi d'un caractère précis.

La conclusion de tout ce qui précède est que la loi de Dulong et Petit, telle qu'on l'énonce habituellement, n'est pas une loi rigoureuse, ce que nous savions déjà (v. p. 103) ; c'est une *loi approchée*. Elle n'est vraie mathématiquement que si on l'applique aux chaleurs spécifiques *absolues*, qu'il ne nous est pas donné de mesurer dans l'état actuel de la science.

Quoi qu'il en soit, elle fournit, dans la presque totalité des cas, une approximation suffisante pour permettre de fixer le choix du poids atomique d'un élément parmi les nombres auxquels on arrive par l'analyse chimique de ses composés.

(1) Chaleur spécifique donnée par Regnault.

On a avancé, au commencement de cet ouvrage, que le système atomique est fondé sur des faits et non sur des hypothèses, comme on se plaît assez souvent à le répéter. Le lecteur a pu se convaincre de l'exactitude de cette proposition ; néanmoins il ne sera pas inutile de condenser en quelques lignes tout ce qui est de nature à la légitimer.

Les poids atomiques, comme on l'a vu précédemment, peuvent être fixés par deux moyens :

1° Par l'application de la loi de Dulong et Petit ;

2° Par la méthode suivante : on réunit dans un même tableau toutes les molécules des corps composés renfermant l'élément dont on veut fixer le poids atomique. L'analyse ayant fait connaître la composition exacte de chacun de ces composés, on n'a qu'à choisir la plus petite quantité de l'élément en question qui entre en combinaison : cette quantité *minima* est le poids atomique cherché.

A la rigueur, si l'on n'accorde aucun crédit à la loi de Dulong et Petit, on peut s'en passer et s'en tenir à la seconde méthode qui suffit à elle seule (dans presque tous les cas).

Il n'y a donc pas ici l'ombre d'une hypothèse.

Quant aux poids moléculaires des corps composés, on a recours habituellement pour leur fixation, quand les corps sont volatils, à la détermination de leur densité gazeuse, et l'application de la règle d'Avogadro fait connaître le nombre qui doit être adopté.

Mais certains chimistes refusent toute valeur à l'hypothèse d'Avogadro, qui pourtant ne comporte aucune exception connue. Écartons donc l'hypothèse, et basons-nous simplement sur la règle suivante admise par les équivalentistes aussi bien que par les atomistes : *Les corps composés, dont les nombres proportionnels sont bien établis, avec le seul secours des procédés et des considérations chimiques, étant pris sous ces poids et réduits en vapeur, occupent tous le même volume gazeux.* Cette relation générale permettra de fixer le nombre proportionnel d'un composé, dont on connaîtra la densité de

vapeur, et en rapportant ce nombre proportionnel à 2 volumes ( $H=1$ ), on aura le poids moléculaire.

Pour les corps non volatils, on établira leurs nombres proportionnels ou leurs poids moléculaires d'après les méthodes et les considérations développées au chapitre III, p. 81 et suiv., et qui sont d'ordre chimique, comme celles qui servent en pareil cas aux équivalentistes pour fixer leurs nombres proportionnels ou équivalents.

De cette manière de procéder et de raisonner résultera un système établi en dehors de toute hypothèse; car rien n'empêche de faire abstraction des mots *atomes*, *poids atomiques*, *molécules*, *poids moléculaires*, que l'on pourra remplacer, si l'on veut, par des termes ne rappelant nullement l'hypothèse sur la constitution de la matière, tels que, par exemple, *nombres proportionnels des corps simples*, *nombres proportionnels des corps composés*.

Nous l'avons dit dès le début, on peut être *atomiste* sans admettre l'hypothèse des atomes, bien que cela paraisse paradoxal. Nous entendons exprimer, par là, et nous insistons de nouveau sur ce point, que le système dit *atomique*, qui est basé sur des faits, comme nous croyons l'avoir démontré, est absolument indépendant de cette vue philosophique qui suppose la matière formée de particules ultimes qu'on a appelées *atomes*.

Voici sur ce sujet l'appréciation de M. Schutzenberger :

« Tout en n'attachant aux poids équivalents aucune idée hypothétique sur la constitution intime de la matière, et en ne prenant d'autre guide, dans le choix des valeurs à adopter, que le soin de rappeler et de symboliser le plus grand nombre possible d'analogies, nous sommes amené à accepter le système le plus fréquemment usité aujourd'hui, dans les traités et les mémoires de chimie, celui qui est connu sous le nom de *système des poids atomiques*. Il semble, d'après sa désignation, être basé sur l'hypothèse des atomes. En réalité, il trouve dans les faits son point d'appui le plus sérieux et résume d'une façon satisfaisante les principaux résultats de l'expérience.....

« Quant à l'hypothèse atomique elle-même, on ne doit la con-

« sidérer que comme une image, une comparaison figurée, des-  
« tinée à mieux faire comprendre et saisir les relations des faits  
« entre eux, à matérialiser pour ainsi dire les résultats de l'ex-  
« périence ; elle conduit, en outre, à un langage clair et précis.

« Les mots atomes, molécules, atomes mono ou polyvalents et  
« tous ceux de la nomenclature usitée se rapportent d'une façon  
« indéniable à des réalités expérimentales et dérivent d'idées  
« sérieuses, fruit de longs et brillants travaux, mais il ne  
« convient pas d'y attacher un sens restreint et absolu. (1)

Un système de nombres proportionnels chimiques doit être établi sur des bases assez larges pour qu'il puisse satisfaire non seulement à l'une des lois de la chimie, mais à toutes dans la plus grande généralité des cas. Nous avons vu que l'on observe des relations simples entre les quantités pondérales des corps qui se combinent ou se remplacent ; nous avons constaté qu'il existe également des rapports simples entre ces quantités pondérales et 1<sup>o</sup> la forme cristalline ; 2<sup>o</sup> la densité de vapeur ; 3<sup>o</sup> la chaleur spécifique.

Il faut donc que les nombres proportionnels, pour constituer un ensemble bien ordonné et bien équilibré, soient à la fois *morphiques* (Loi de l'isomorphisme), *volumétriques* (Lois de Gay-Lussac, d'Avogadro) et *thermiques* (Loi de Dulong et Petit).

Indépendamment de la satisfaction à donner à cette triple exigence, le système doit être en harmonie avec les propriétés générales des corps, sans qu'on puisse lui opposer ni exceptions ni contradictions graves.

Un édifice qui remplit ces conditions est assurément digne de confiance ; car il réunit le maximum d'analogies. Tel est le système atomique actuel.

Tous les faits que nous avons relatés dans ce volume, et la discussion que nous en avons faite nous paraissent justifier la conclusion qui vient d'être formulée.

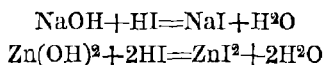
## VI

On a reproché à la notation atomique d'être plus compliquée que la notation en équivalents. Cela arrive parfois, en effet ; mais

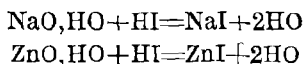
(1) Schutzenberger, *Traité de chimie générale*, t. I, pages 252 et 253.

il arrive aussi très fréquemment que cette dernière est moins simple que l'autre. Dans tous les cas, il y a unité parfaite dans la manière de formuler des atomistes : on n'en pourrait dire autant de celle qui est employée par les équivalentistes.

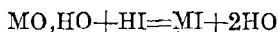
Formulons l'action de l'acide iodhydrique sur les hydrates de sodium et de zinc, on a, en notation atomique :



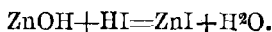
en équivalents :



On voit que les atomistes emploient, dans l'exemple choisi, deux types de formules là où les équivalentistes n'en ont besoin que d'un seul :

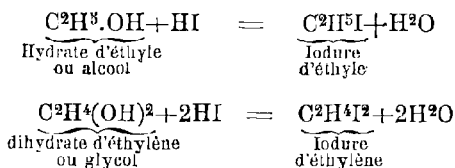


En atomes, il serait évidemment plus simple de dédoubler le poids atomique du zinc et d'écrire, par suite :



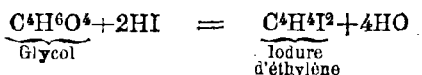
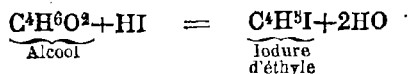
Mais la nature n'admet-elle qu'une seule forme de réactions? — Et, sous prétexte de conserver le parallélisme dans les équations, faut-il méconnaître les analogies qui existent entre les hydrates minéraux et les hydrates organiques? — Ne voit-on pas que l'hydrate NaOH correspond à l'hydrate d'éthyle ou alcool  $\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$ , et l'hydrate  $\text{Zn}(\text{OH})^2$  au dihydrate d'éthylène ou glycol  $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2$ ?

L'action de l'acide iodhydrique sur ces hydrates organiques s'exprime par les équations :

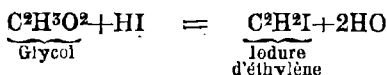


On voit que cette action est exprimée par des formules parallèles à celles qui leur correspondent pour les composés minéraux.

En équivalents, on écrit :



Pour conserver le parallélisme avec les formules des composés minéraux correspondants, les équivalentistes devraient écrire la seconde équation :



Consentirait-on à employer ces formules ? — Evidemment non. Les hydrates organiques ne sont donc pas tous coulés dans le même moule ; il en est de même des hydrates minéraux, et dès lors, il convient de respecter les formes différentes en les représentant par des formules elles-mêmes différentes.

On voit, en définitive, que quand la notation atomique devient plus compliquée, c'est que les composés ou les phénomènes chimiques le sont eux-mêmes davantage.

On peut remarquer également que, dans la notation équivalente, s'il y a en général parallélisme entre les formules par lesquelles on représente les réactions de même ordre de la chimie minérale, il n'en est plus de même entre ces formules et celles des composés correspondants de la chimie organique.

Il convient, enfin, de rappeler ici le fait suivant :

Parmi les partisans de la notation en équivalents, les uns forment l'eau, l'acide sulfhydrique, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique, etc., HO, HS, CO, CO<sup>2</sup>, SO<sup>3</sup>, HO ou SO<sup>4</sup>H, C<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, HO... ; tandis que d'autres, voulant représenter ces composés sous le même volume de vapeur, écrivent H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>S<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, S<sup>2</sup>O<sup>8</sup>H<sup>2</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>O<sup>6</sup>.... Cette dernière manière de formuler est certainement plus correcte et plus avantageuse ; mais on conviendra qu'il est alors préférable de doubler certains équivalents pour les faire concorder avec les poids atomiques et d'arriver ainsi à la notation atomique qui présente l'unité la plus parfaite.

## VII

On entend dire assez fréquemment qu'il est avantageux d'avoir recours à la notation atomique pour la chimie organique ; mais que l'usage des équivalents est plus commode en chimie minérale et doit être conservé pour son étude. Voilà une bien singulière opinion. On comprendrait jusqu'à un certain point cette manière de voir si nous étions encore à l'époque où l'on croyait que la chimie organique était une science spéciale, isolée, absolument distincte de la chimie minérale. Mais aujourd'hui que l'on sait, à n'en pas douter, que les lois auxquelles obéissent les combinaisons organiques sont exactement les mêmes que celles qui régissent les composés minéraux ; qu'il existe une identité parfaite entre les réactions de la chimie organique et celles de la chimie minérale ; qu'en un mot, il n'y a pas deux chimies, qu'il n'en existe qu'une seule, dans laquelle rentre l'étude des composés dits organiques ; nous ne voyons pas bien, après cela, les avantages qu'il pourrait y avoir à représenter les phénomènes minéraux par une notation différente de celle qui s'applique aux phénomènes organiques. Bien plus, nous y voyons de graves inconvénients : d'abord c'est compliquer gratuitement l'étude de la chimie ; puis c'est masquer les analogies qui existent entre certains corps organiques et minéraux, analogies que la même notation fait beaucoup mieux ressortir ; enfin, c'est entretenir l'esprit dans cette croyance mal fondée qu'il existe encore une barrière entre la chimie minérale et la chimie organique.

## VIII

La théorie de la valence ou atomicité a été suffisamment développée et discutée dans le chapitre XII, pour que nous n'ayons que peu de chose à y ajouter ici. Cette doctrine, ainsi que les formules de constitution qui en sont l'application, ont été et sont encore vivement critiquées par plusieurs chimistes. C'est que la valence, cette propriété toujours mystérieuse des atomes, se présente avec un caractère changeant ou incertain, dont les es-

prits positifs ne s'accroissent pas tous. D'autre part, les formules de constitution, si rationnelles qu'elles puissent être, n'en sont pas moins hypothétiques. Il y a donc là une large porte ouverte à la discussion. Mais il importe de se pénétrer de ce fait, que les conceptions dont il s'agit sont complètement indépendantes des poids atomiques ; ceux-ci étaient déjà fixés quand la théorie de l'atonicité s'est fait jour. Toutes les attaques dirigées contre cette notion ne sauraient donc atteindre le système des nombres proportionnels actuellement en usage. Et si l'on venait à démontrer que la doctrine de la valence est dénuée de fondement, les lois et les raisonnements, à l'aide desquels on a fixé les poids atomiques, n'en subsisteraient pas moins.

Ceci bien établi, revenons à la valence ou atonicité. Nous avons précédemment insisté sur ce point que la valence *absolute, invariable*, ne peut être acceptée comme le voulait M. Kékulé ; une foule de faits viennent, au contraire, démontrer que la capacité de saturation est variable par degrés suivant les circonstances (conditions où s'effectuent les combinaisons et nature des corps en présence) ; en un mot, la valence est une *propriété relative* des atomes. Cette opinion, développée surtout par Wurtz, est aujourd'hui admise par la majorité des atomistes. En outre, les circonstances de température exerçant une grande influence sur la stabilité des combinaisons, on en a conclu que la complexité de ces combinaisons, et par suite la valence des éléments, est elle-même subordonnée à la variation des conditions de température. *Toutes choses égales d'ailleurs, la valence est d'autant plus grande que la température est moindre.*

C'est, en effet, aux basses températures que l'on voit se former les combinaisons dites *moléculaires*. Par contre, les températures élevées amènent la dislocation de bon nombre de molécules et, par suite, la diminution de la valence des éléments, comme le témoignent les phénomènes de dissociation qui se produisent aussitôt que le thermomètre atteint un certain degré variable avec les combinaisons ; par le refroidissement, les composés primitifs se reforment, si toutefois les produits de la décomposition restent en présence.



Puisque la valence est une propriété si mobile et si capricieuse, il semble que les chimistes y attachent une importance exagérée. Il est vrai que les choses seraient plus simples si cette propriété se montrait, comme on l'a cru pendant un certain temps, avec un caractère de fixité et de constance absolues. Mais il faut en rabattre, et pourtant comment négliger cet attribut essentiel des corps simples qui, détermine la forme même des combinaisons ? — Le chimiste, qui ne peut à son gré modifier les vues de la nature, n'a qu'à se soumettre à ses exigences et, au lieu de repousser comme indignes de son attention les manifestations d'une propriété fondamentale, par le fait seul que ces manifestations ne concordent pas avec ce qu'on avait imaginé d'abord, il doit, au contraire, là où l'expérience lui montre que la valence est variable, étudier les conditions de cette variabilité et chercher à en démêler la loi. A ce point de vue, on est encore peu avancé ; on sait cependant, vous venons de le voir, que la valence est fonction de la température : c'est un premier point qui paraît acquis pour la solution du problème.

Il faut remarquer d'ailleurs que, pour certains éléments, la valence est presque constante. Il en est à peu près ainsi pour l'hydrogène, le fluor, l'oxygène, le bore, le carbone, le silicium, l'argent, les métaux alcalins, le calcium, le baryum, le strontium, le magnésium, le zinc, le cadmium et le mercure. — Pour les autres corps simples, il y a généralement une valence plus fréquente, dominante, principale.

C'est en se basant sur ces valences que l'on a établi les formules de constitution. Ces formules, par lesquelles on exprime les liaisons qui unissent les divers atomes des corps composés, sont d'une utilité pratique incontestable, nous nous sommes efforcé de le démontrer par de nombreux exemples. Lorsqu'on s'est familiarisé avec la lecture de ces représentations graphiques de la structure des molécules, un simple coup d'œil jeté sur les groupements atomiques qu'elles renferment, suffit le plus souvent pour renseigner exactement sur les caractères principaux et même sur le mode de génération des corps.

Nous avons exposé plus haut comment la doctrine de l'atomi-cité a amené les chimistes à produire des hypothèses sur le groupement des atomes.

« Ce sont des hypothèses, dit Wurtz, il ne faut pas l'oublier :  
« Il y en a de bonnes, il y en a d'aventurées, et, parmi les for-  
« mules par lesquelles on cherche à représenter la constitution  
« des corps, celles-là seules doivent être acceptées qui sont l'ex-  
« pression directe et raisonnée des faits ; les autres n'ont aucune  
« valeur (1). »

Cette citation vise certaines formules de constitution, qui sans doute étaient correctes au point de vue du principe de la saturation réciproque des éléments, mais qui n'étaient nullement appuyées sur des faits. C'est que l'application de la théorie de la valence à la structure moléculaire des corps composés ouvrait une voie si séduisante, que l'on n'a pas manqué d'en abuser, surtout en Allemagne, où le jeu des symboles *sur le papier* a donné naissance à plus d'une conception purement idéale. Mais il faut savoir élaguer et faire un choix judicieux. L'exagération est de tous les temps et se retrouve dans toutes les doctrines : on ne saurait en rendre responsables les doctrines elles-mêmes.

Ce qu'il y a de certain, c'est que les formules de constitution rendent de très grands services à l'enseignement et aux chimistes qui dirigent leurs recherches d'après les principes sur lesquels elles reposent. — Elles seules permettent d'interpréter convenablement les isoméries *de position*. Bien mieux, elles font prévoir le nombre des isomères possibles et, chose importante, l'expérience n'a jamais été en désaccord avec les prévisions de la théorie. Beaucoup de ces formules sont du reste légitimées par les résultats synthétiques remarquables auxquels elles ont servi de point de départ.

(1) Wurtz. *Théorie atomique*, p. 206.

## CHAPITRE XVIII

### COMPARAISON DES ÉQUIVALENTS AVEC LES POIDS ATOMIQUES ET LES POIDS MOLÉCULAIRES.

---

#### I

Le système des équivalents et le système atomique ont été discutés tour à tour ; il nous semble bon maintenant d'établir une comparaison rapide des équivalents avec les nombres proportionnels des atomistes (poids atomiques et poids moléculaires).

Quelques chimistes critiquent avec raison l'emploi du mot *équivalent*, en faisant remarquer que ce mot se rattache à une idée qui n'est pas toujours conforme à la réalité des faits, que par suite il entraîne l'équivoque, qu'en somme il est *impropre*. Nous n'insisterons pas sur ce point qui nous paraît d'ordre secondaire, malgré son importance.

D'ailleurs, les expressions *poids atomique*, *poids moléculaire* ne rappellent-elles pas elles-mêmes des idées absolument hypothétiques sur la constitution de la matière ? A qui fera-t-on croire que les vues philosophiques qui ont conduit à la conception de l'*atome*, de la *molécule*, sont consacrées par l'expérience ? Les dénominations précitées ont prévalu sur celles plus convenables de *nombres proportionnels* ou *proportions chimiques* des corps simples et composés ; l'usage en a décidé ainsi, soit ; mais, pas plus que l'expression d'*équivalents*, celles de *poids atomiques*, *poids moléculaires* ne sont à l'abri de toute critique.

#### II

Dans le système des équivalents, il n'existe qu'une seule série

de nombres soi-disant *caractéristiques* pour les corps simples et pour les corps composés.

Ces nombres (les équivalents) sont établis en se basant tantôt sur une règle, tantôt sur une autre. Il n'y a rien de fixe et d'absolu dans le choix des considérations invoquées pour leur détermination.

Ils n'expriment dans tous les cas que de simples rapports pondéraux.

Les équivalents des corps simples ne cadrent pas avec la loi des chaleurs spécifiques.

La loi de l'isomorphisme est quelquefois méconnue.

Les autres relations physiques sont également laissées dans l'ombre.

Il n'y a pas d'unité dans la représentation des corps composés en volumes :

Ainsi les équivalents de l'eau, du protoxyde d'azote, de l'acide carbonique, etc., représentent 2 volumes, tandis que ceux de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène phosphoré, etc., en représentent 4. Tout au plus tient-on compte des densités gazeuses dans les équivalents des composés organiques, qui sont assez souvent rapportés à 4 volumes de vapeur ( $O=8=1$  vol.).

« Le système des équivalents adoptés dans l'enseignement  
« classique en France, dit M. Schützenberger, est un système  
« mixte et bâtard, tantôt basé sur les valeurs de substitution,  
« tantôt, au contraire, allant en sens inverse des considérations  
« de cet ordre, et accordant plus de valeur à celles d'où déri-  
« vent les poids atomiques. Pour le chlore, l'oxygène, le plomb,  
« on prend l'équivalent de substitution ; pour l'azote, le phos-  
« phore, on adopte la valeur atomique triple. Pour le carbone,  
« on choisit un nombre placé entre 3, l'équivalent de substi-  
« tution, et 12, le poids atomique. C'est dire que les règles qui  
« ont présidé aux choix sont arbitraires et multiples ; elles ne  
« pouvaient pas conduire à un ensemble bien ordonné ; il est  
« donc regrettable de voir certains savants influents se refuser  
« à le rejeter. » (1)

(1) Schützenberger, *Traité de chimie générale*, t. I, p. 252.

III

En théorie atomique, il y a deux séries de nombres proportionnels : les poids atomiques (nombres caractéristiques des corps simples) et les poids moléculaires (nombres caractéristiques des corps composés et des corps simples eux-mêmes considérés à l'état libre).

Les uns et les autres sont fixés d'après des principes bien établis et invariables. (1)

Les poids atomiques, représentant les plus petites quantités pondérales des éléments qui entrent en réaction, dérivent de même que les équivalents de faits d'expérience. Ils expriment, en outre, plus de rapports et d'analogies.

Ils sont nécessairement en harmonie avec la loi de Dulong et Petit, qui concourt à leur fixation ; enfin, ils sont d'accord avec la loi de l'isomorphisme.

Les poids moléculaires des corps simples et des corps composés représentent tous le même volume de vapeur 2 vol. (H=1 vol.). Il règne ici l'unité la plus parfaite, contrairement à ce qui a lieu pour les équivalents des corps composés.

Les formules des corps composés, qui représentent leurs poids moléculaires, tout en faisant connaître aussi bien que les équivalents les rapports pondéraux, ont, de plus, l'avantage d'indiquer les rapports volumétriques que suivent les corps en se combinant.

Ajoutons que la classification de M. Mendéléjeff, qui conduit aux relations si remarquables que nous avons signalées et étudiées en partie, est basée sur les poids atomiques et n'est possible qu'avec ces valeurs caractéristiques des éléments.

(1) Il en est ainsi pour tous les poids atomiques et pour la grande majorité des poids moléculaires des corps composés. Pour ceux de ces derniers, qui ne sont pas volatils et qui sont neutres, on a recours à des méthodes variables suivant les circonstances. Il en est de même d'ailleurs pour la fixation des équivalents de ces corps.





## CONCLUSION

---

Le moment est venu de conclure, et la conclusion se dégage pour ainsi dire d'elle-même de ce long exposé, où nous avons mis tous nos soins à examiner, sans aucun parti pris, les deux systèmes chimiques entre lesquels il faut maintenant choisir. Nos préférences? nous les avons assez clairement indiquées dans le cours de cet ouvrage pour qu'il n'y ait point à les affirmer et à les motiver de nouveau *in extenso*. Elles résultent d'ailleurs de l'ensemble des faits relatés, des discussions produites et des considérations de divers ordres développées en temps et lieu. Nous dirons donc simplement qu'il est temps de renoncer aux idées surannées et rétrogrades, qu'il y a tout avantage à adopter la théorie qui traduit le plus heureusement et le plus exactement les phénomènes si nombreux et si variés de la chimie, la théorie atomique.

Son système de nombres proportionnels (poids atomiques) est très correctement établi. C'est en vain que l'on prétend faire croire qu'il repose sur une hypothèse, comme semble l'indiquer son nom; la vérité est qu'il est issu des faits les plus positifs, et c'est, en somme, celui qui satisfait le mieux aux exigences actuelles de la science.

L'étude et l'enseignement trouvent dans la théorie des atomes un précieux et puissant auxiliaire. Il n'est pas aujourd'hui de meilleur guide au milieu de la multitude de faits accumulés par la chimie contemporaine. L'explorateur, qui s'aventure dans le dédale des combinaisons du carbone, possède en elle un fil conducteur qui lui permet de suivre, sans s'égarer, l'enchaînement des phénomènes et les transformations moléculaires si fréquentes et quelquefois si compliquées de la chimie organique.

Les formules développées, ces images représentatives de la structure des corps composés, où l'on distingue des groupements fonctionnels, constituent à elles seules toute une démonstration. Elles synthétisent effectivement, en une expression unique, le langage le plus clair, le plus net et le plus précis que l'on puisse imaginer.

Les attaques, dont le système atomique a été l'objet, loin de l'ébranler, n'ont fait que le fortifier davantage. Faut-il se plaindre de ces luttes scientifiques entre l'ancien système et le nouveau? — Nullement; elles ont été la source d'importants travaux, et la vérité scientifique ne peut que gagner à ces hautes discussions, surtout quand les champions ont la valeur de ceux qu'on a vus entrer en lice.

Le système atomique est sorti victorieux de ces mémorables débats, et ses adversaires n'élèvent plus aujourd'hui que de faibles objections. Il semble donc que l'instant est propice pour donner à l'enseignement de la chimie, en France, l'unité qui lui manque et qui est si désirable à tous les points de vue.

Remarquons d'ailleurs qu'il ne s'agit pas ici d'une réforme qui touche au fond même des choses, d'une révolution radicale en chimie, comme celle qui s'est accomplie à la fin du siècle dernier. Les faits généraux ainsi que les lois qui les rattachent les uns aux autres et qui sont l'expression de l'expérience, demeurent toujours vrais et ne changent pas, quelles que soient les vicissitudes de nos théories. Les chimistes ne sont donc divisés que sur de pures questions de forme; de part et d'autre on s'attache à la vraie méthode scientifique, celle de l'expérience. La seule différence réside dans la manière d'interpréter les résultats observés. Mais les interprétations théoriques, auxquelles se lient les questions de langage et de notation, ne sont pas choses indifférentes; on n'exagère rien en disant qu'elles ont, au contraire, une grande importance.

En ce qui concerne la doctrine atomique, on ne saurait nier qu'elle a exercé une influence considérable sur les progrès de la chimie organique: nous n'en voulons pour preuve que les brillants travaux accomplis dans la série aromatique, puis d'importantes et élégantes synthèses réalisées dans ces derniers temps. Gardons-nous toutefois d'un exclusivisme que rien ne



viendrait justifier : de belles découvertes se sont faites et d'autres se feront probablement encore en dehors de la théorie moderne ; chacun sait qu'il est des maîtres illustres qui ne l'ont point prise pour guide dans leurs admirables travaux.

Quoi qu'il en soit, on peut dire qu'elle est le meilleur instrument de travail et de recherche dont on dispose actuellement. C'est déjà là une puissante raison de l'adopter ; en outre, un fait domine la situation à cet égard, c'est que toutes les nations étrangères l'ont introduite dans l'enseignement, de telle sorte que les livres et les mémoires de chimie sont écrits dans la notation correspondante.

En se retranchant derrière une théorie et une notation démodées, la chimie française, qui brille d'un si vif éclat, finirait par s'isoler complètement, et elle ne serait bientôt plus en état de pratiquer avec les autres peuples le libre échange intellectuel qu'exigent le développement général de la science contemporaine et la grandeur de notre pays.





## A D D E N D A

---

Page 65. *Triglycéramine*. — D'après M. Hofmann, la *cyanéthine*  $C^9H^{18}Az^3$ , découverte par MM. Kolb et Frankland, ne serait autre que la triglycéramine  $(C^3H^9)^{'''3}Az^3$ .

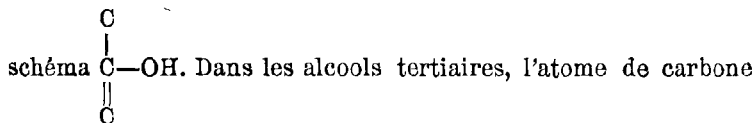
Page 137. *Poids atomiques et équivalents*. — Un certain nombre de poids atomiques et d'équivalents ont été modifiés, ces années dernières, à la suite de nouvelles déterminations effectuées par plusieurs chimistes. Nous avons donné les nombres qui sont le plus généralement admis ; mais le lecteur pourra consulter à ce sujet le *Traité de chimie* de MM. Willm et Hanriot et le supplément du *Dictionnaire* de Wurtz, *appendice*, page 1690.

Page 156, dernière ligne, *ajoutez* : Ils sont égaux aux poids atomiques.

Page 258. *Alcool propylique*. — M. Schorlemmer a obtenu l'alcool propylique normal  $CH^3.CH^2.CH^2.OH$ , en partant du propane (Voy. *Dictionnaire de Wurtz*, page 1212).

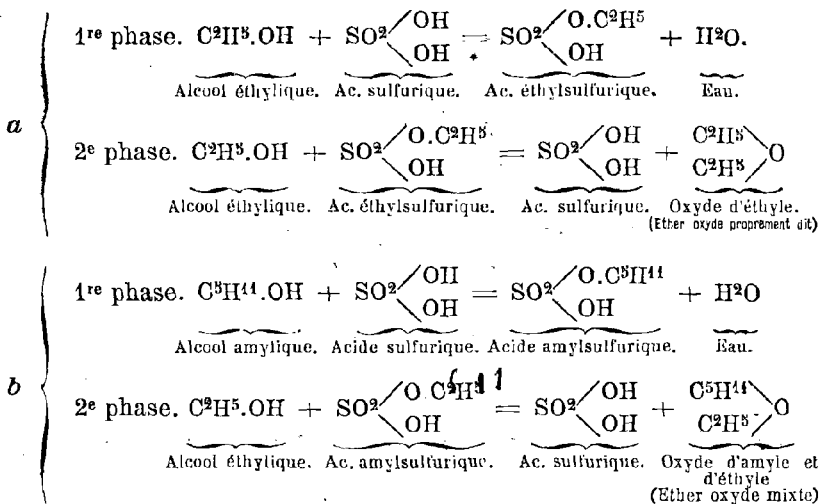
Page 288. *Acide métatartrique*. — On n'est pas bien fixé jusqu'ici sur la nature de cet acide ; son isomérisie avec les autres acides tartriques est pour le moment inexplicable.

Page 302. — Si l'on admet l'hexagone de Kékulé pour la formule de constitution de la benzine, l'atome de carbone du groupe COH, dans le crésylol et dans les autres phénols, n'est uni qu'à 2 atomes de carbone voisins, comme le montre le



de COH est uni à 3 atomes de carbone adjacents (Voy. p. 297).

Page 306. *Ethers oxydes*. — La formation des éthers-oxydes s'explique par les réactions suivantes :



C'est à M. Williamson que l'on doit cette théorie et sa vérification expérimentale.

Page 319. *Oxyde d'éthyle.* — L'oxyde d'éthyle ne fixe pas directement les éléments de l'eau pour se changer en alcool; mais on peut opérer cette hydratation en le transformant en éther chlorhydrique, par exemple, qui, par la saponification, donne de l'alcool.

Page 323, 9<sup>e</sup> ligne, *ajoutez* :

On connaît aussi des amines à radicaux oxygénés. C'est Wurtz qui, en 1853, donna le premier le moyen d'obtenir ces composés.

On les prépare en traitant par l'ammoniaque, soit les monochlorhydrines des glycols, soit les oxydes d'éthylène ou de propylène : c'est ainsi que se forme l'hydroxéthylénamine, par exemple, Az  $\begin{matrix} \diagup \text{H}^2 \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}^4.\text{OH} \end{matrix}$ .

Quelques amines peuvent être obtenues par l'action de l'ammoniaque sur les éthers bromhydriques ou chlorhydriques des alcools d'une atomicité supérieure à deux (exemple, la glycéramine); ou bien encore sur des éthers bromhydriques à fonction mixte. Dans ce dernier cas, ce sont des amines à fonction mixte qui prennent naissance.

# TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<b>Préface</b> .....	I
<b>Des théories chimiques</b> .....	1
<b>CHAPITRE I. — Hypothèses sur la constitution de la matière.</b> — Idées des anciens Grecs. — Higgins. — Dalton. — Avogadro et Ampère. — Molécules et atomes.....	5
<b>CHAPITRE II. — Aperçu historique sur le développement du système atomique.</b> — Dalton : hypothèse des atomes. — Explication du fait des équivalents par la conception de Dalton. — Notation et poids atomiques de Dalton. — Gay-Lussac : lois des volumes. — Application aux gaz de l'hypothèse atomique. — Berzélius : distinction entre les équivalents et les poids atomiques ; théorie corpusculaire. — Découvertes de la loi des chaleurs spécifiques et de la loi de l'isomorphisme. — Système atomique de Berzélius. — Imperfections et inconvénients du principe de la notation de ce savant. — Objections. — Gmelin : retour aux équivalents. — Notion des gaz polyatomiques. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Gerhardt. — Inconséquences de la notation équivalente. — Réforme introduite par Gerhardt. — Base de cette réforme. — Notation de Gerhardt ; idées de ce savant sur la constitution des sels. — Dumas et Laurent : Théorie des substitutions. — Vues de Gerhardt sur les phénomènes chimiques, en général. — Théorie des types. — Modifications apportées par M. Cannizzaro au système de poids atomiques de Gerhardt : cette réforme a conduit au système actuel.....	14
<b>CHAPITRE III. — Détermination des poids moléculaires.</b> — 1 <sup>er</sup> cas : la substance est volatile sans décomposition. — 2 <sup>me</sup> cas : la substance n'est pas volatile sans décomposition. — Corps à fonction acide. — Corps à fonction basique. — Corps neutres. — Méthode cryoscopique de M. Raoult : 1 <sup>o</sup> Poids moléculaires des corps organiques ; 2 <sup>o</sup> poids moléculaires des corps de nature minérale.....	70

<b>CHAPITRE IV. — Détermination des poids atomiques.</b>	
— 1 <sup>re</sup> Méthode basée sur des considérations d'ordre chimique (en partant des poids moléculaires); 2 <sup>e</sup> méthode fondée sur des relations d'ordre physique (loi des chaleurs spécifiques). — Chaleurs spécifiques des corps simples : loi de Dulong et Petit. — Chaleurs spécifiques des gaz simples. — Chaleurs spécifiques des corps composés : loi de Newmann et de Regnault; loi de Wæstyn. — Chaleurs spécifiques des gaz composés. — Application.....	98
<b>CHAPITRE V. — Loi de l'isomorphisme ou loi de Mitscherlich.</b> — Son utilité dans la fixation des poids atomiques.....	121
<b>CHAPITRE VI. — Volumes atomiques et volumes moléculaires.</b> — Travaux de M. Hermann Kopp.....	128
<b>CHAPITRE VII. — Tableau des poids atomiques et des équivalents.</b> — Poids atomiques actuels; équivalents; poids atomiques de Berzélius (1835); poids atomiques de Gerhardt (1848).....	135
<b>CHAPITRE VIII. — Théorie des équivalents. — Discussion de cette théorie.</b> — Définition des équivalents. — Équivalents des corps simples. — Équivalents des corps composés : acides, bases. — Les règles qui servent de base à la détermination des équivalents n'ont rien de fixe et d'absolu. — Irrégularités et inconséquences du système. — Passage du système des équivalents au système atomique actuel. — Phénomènes de substitution ou de remplacement. — Établissement des quatre types fondamentaux des atomistes : chlore <i>univalent</i> ; oxygène <i>divalent</i> ; azote <i>trivalent</i> ; carbone <i>quadrivalent</i> .....	138
<b>CHAPITRE IX. — Équivalents en volumes.</b> — Calcul des densités gazeuses. — Détermination de la composition en volume des combinaisons. — Fixation de l'équivalent d'un corps organique volatil d'après sa densité gazeuse.....	163
<b>CHAPITRE X. — Notation atomique; sa comparaison avec la notation équivalentaire.</b> — Symbole des corps simples. — Formules des corps composés. — Acides. — Bases. — Sels.....	168
<b>CHAPITRE XI. — Transformation des formules.</b> — 1 <sup>er</sup> cas : les équivalents et les poids atomiques des éléments constituants sont égaux. — 2 <sup>me</sup> cas : les éléments constituants des composés ont tous un équivalent qui est la moitié du poids atomique. — 3 <sup>me</sup> cas : des éléments qui constituent les corps	

composés, les uns possèdent un équivalent égal au poids atomique ; les autres ont un équivalent qui est la moitié du poids atomique. — Exemples de transformation d'équations où les divers cas examinés pour les formules peuvent se présenter simultanément..... 183

**CHAPITRE XII. — Atomicité ou valence des atomes. —**  
Définition. — Ne pas confondre l'atomicité avec l'affinité. — L'atomicité n'est point une propriété absolue, immuable ; elle varie, au contraire, suivant les circonstances : c'est une propriété relative des atomes. — Combinaisons dites moléculaires. — Opinion de Wurtz sur ces combinaisons. — Eléments de valence paire ; éléments de valence impaire. — Echange de valences entre atomes de même espèce. — Atomicité ou valence d'un groupement donné d'éléments polyvalents..... 194

**CHAPITRE XIII. — Radicaux. — Radicaux simples. —**  
Radicaux composés. — Radicaux isolables, non isolables. — Atomicité des radicaux composés : elle est la conséquence de la non saturation de leurs atomes..... 249

**CHAPITRE XIV. — Formules de constitution. — Ces**  
formules sont déduites de la doctrine de la valence. — Nombreux exemples choisis parmi les composés minéraux et organiques. — Composés acyclique ou à chaîne ouverte. — Composés cycliques ou à chaîne fermée. — Application de la théorie des liens atomiques à l'interprétation de quelques cas d'isométrie. — Dissymétrie moléculaire : théorie de MM. Le Bel et Van'tHoff..... 235

**CHAPITRE XV. — Fonctions organiques. — Groupes**  
atomiques qui caractérisent ces fonctions. — 1<sup>o</sup> Hydrocarbures. — 2<sup>o</sup> Alcools. — 3<sup>o</sup> Phénols. — 4<sup>o</sup> Ethers. — 5<sup>o</sup> Aldéhydes. — 6<sup>o</sup> Acétones. — 7<sup>o</sup> Acides ; anhydrides. — 8<sup>o</sup> Amines ou ammoniacales composées. — 9<sup>o</sup> Composés nitrés. — 10<sup>o</sup> Composés nitrosés. — 11<sup>o</sup> Composés azoïques et diazoïques. — 12<sup>o</sup> Hydrazines. — 13<sup>o</sup> Bases pyridiques et quinoléiques. — 14<sup>o</sup> Amides. — 15<sup>o</sup> Imides. — 16<sup>o</sup> Nitriles. — 17<sup>o</sup> Carbylamines. — 18<sup>o</sup> Radicaux composés. — 19<sup>o</sup> Composés organo-métalliques. — 20<sup>o</sup> Alcalis naturels (alcaloïdes)..... 292

**CHAPITRE XVI. — Classification des éléments. — Mé-**  
talloïdes. — Métaux. — Relations numériques entre les poids atomiques des éléments chimiquement analogues. — Classification de M. Mendeléjeff — Principe : Les propriétés des corps simples sont en relations périodiques avec leurs poids atomiques. — Tableau de cette classification. — Discussion..... 351

**CHAPITRE XVII. — Discussion de la théorie atomique.**

— Discussion de l'hypothèse d'Avogadro. — Densités de vapeur anormales et molécules anormales — Expériences de MM. Pébal, H. Sainte-Claire Deville, Marignac, Wurtz, Salet, etc. — Constitution atomique des corps simples à l'état de gaz ou de vapeur. — Arguments à l'appui de l'opinion des atomistes. — Recherches de MM. Kundt et Warburg. — Réserves sur l'application de la proposition d'Avogadro aux formules moléculaires des corps solides cristallisés. — Théorie de M. Henry. — Opinion de M. Berthelot sur la valeur de la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit. — Travaux de M. Pionchon. — Les poids atomiques et les poids moléculaires peuvent être établis en dehors de toute hypothèse. — Appréciation de M. Schützenberger sur le système des poids atomiques. — Reproche adressé à la notation atomique d'être plus compliquée que la notation en équivalents. — Les poids atomiques sont indépendants de la doctrine de la valence. — Avantages des formules de constitution..... 371

**CHAPITRE XVIII. — Comparaison des équivalents avec les poids atomiques et les poids moléculaires..... 395**

**CONCLUSION..... 399**

---



# INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A	Pages
Abaissement (coefficient d').....	90
Abaissement moléculaire.....	91
Acétamide.....	336
Acétanilide.....	325
Acétate d'ammonium.....	337
— d'argent.....	43, 49, 251
— d'éthyle (voy. éther — acétique).	
— de méthyle (voyez — étherméthylacétique).	
— de plomb.....	188, 189
— de potassium.....	252
— de sodium.....	63
Acétines.....	306
Acétochlorhydrine.....	306
Acétoformiamide.....	336
Acétolactamide.....	339
Acétone ordinaire.....	312
Acétones.....	314
Acétonitrile.....	344
Acéthylbenzamide.....	339
Acétyle.....	225
Acétylène.....	226, 257, 265
Acétyléniques (carbures).....	257, 294
Acétylglycol.....	299
Acides.....	174, 313
Acide acétique.....	43, 49, 175, 253
— acétylphosphoreux.....	242
— aconitique.....	271
Acides amidés.....	339

	Pages
Acide amidosalicylique.....	324
— aspartique.....	323
— azobenzoïque.....	328
— azoteux.....	225
— azotique 19, 46, 175, — 189, 190.....	225
— benzoïque 40, 46, 54, — 189, 190, 225.....	268
— borique 189.....	190
— bibromosuccinique.....	318
— bromhydrique 46.....	238
— bromique.....	81
— butyrique.....	308
— carballylique.....	271
— carbamique.....	339
— carbonique.....	399
— chloracétique (mono, — di, tri-).....	43, 51, 156
— chloreux.....	211
— chlorhydrique 24, 53, — 63, 79.....	237
— chlorique.....	199, 211
— chloroplatinique.....	203
— citrique.....	269
— cyanacétique.....	345
— cyanhydrique.....	344
— cyanique.....	341
— — (iso-).....	341
— dichloracétonique.....	273
— dicyanacétonique.....	273
— éthylphosphoreux.....	242

	Pages.		Pages.
Acide éthylsulfurique 254..	305	Acide sulfurique.....	226, 240
— fluorhydrique .....	238	— tartrique... ..	287, 290, 316
— formique.....	225, 249	— tartronique.....	158
— fumarique.....	318	— tellurhydrique.....	65
— gallique.....	317	— urique.....	193
— glycérique.....	158	— valérique.....	290
— glycolique.....	158, 315	Acycliques (composés).....	262
— glyoxylique.....	317	Addenda.....	403
— hypochloreux, 148..	319	Alcalamides .....	340
— iodhydrique, 79, 146..	238	Alcalis naturels (alcaloïdes)..	349
— iodique, 145.....	199	Alcools.....	295
— lactique... ..	226, 290, 316	Alcoél allylique.....	299
— métatartrique.....	288	— amylique.....	289, 297
— mésotartrique.....	287	— benzylique.....	301
— mésoxalique.....	317	— butylique.....	277
— nitrobarbiturique... ..	327	— éthylique.....	252, 295
— nitrobenzoïque.....	326	— isopropylique.....	276
— oxalique, 65, 226, 271, 315		— méthylique.....	248
— oxybenzoïque (ortho, méta, para-).....	282	— propargylique.....	298
— oxytrimésique.....	317	— propylique.....	258, 275
— paratartrique.....	287	Aldéhydes.....	307
— perchlorique... ..	199, 211	Aldéhyde acétique.....	253, 309
— périodique.....	199	— butyrique.....	308
— phosphoreux... ..	160, 241	— méthyl-salicylique	311
— phosphorique. 65, 160, 479, 222, 226.....	243	— propionique. 259,	308
— phtalique (ortho, méta, para-).....	283	— trichlorée.....	309
— picrique.....	314	— salicylique.....	311
— propionique.....	259	Aldol.....	310
— protocatéchique.....	317	Allantoïne.....	193
— pyrosulfurique.....	245	Allylaniline.....	334
— pyruvique.....	317	Allyle.....	226
— racémique (voy. acide paratartrique).		Allylène.....	226
— salicylique.....	304, 316	Alphénols.....	303
— sélénhydrique... ..	65, 233	Alumine.....	125, 152, 365
— succinamique... ..	226, 339	Aluminium..	102, 125, 354, 360
— succinique, 50, 226, 315, 336		Aluns (isomorphisme des)..	124
— sulfhydrique, 65, 80, 238		Amides.....	335
		Amidés (acides).....	339
		Amidobenzine.....	326
		Amidobenzol.....	328
		Amidogène.....	225

	Pages.
Amidophénols.....	324
Amines ou ammoniaques composées.....	319
Ammoniaque, 18, 21, 64, 79,	237
Ammoniaques (bases).....	320
Amygdaline.....	193
Amylène.....	88, 226
Anhydrides (acides anhy- dres).....	318
Anhydride acétique.....	319
— acéto-benzoïque .	257
— antimonieux....	381
— arsénieux.....	381
— benzoïque.....	57
— borique.....	365
— carbonique.. 19,	
79, 185, 226....	239
— chromique.....	365
— hypochloreux....	319
— succinique.....	319
— sulfureux. 46, 79,	
185.....	240
— sulfurique... 79,	
185.....	319
Aniline.....	62, 190, 320
Anormales (densités de va- peur, molécules).....	371
Anthracène.....	294
Antimoine. 102, 130, 136,	
198, 352.....	360
Antimonyle.....	225 246
Aperçu historique sur le dé- veloppement du système atomique.....	14
Arborescents (carbures)....	262
Argent. 19, 102, 129, 136,	
197, 354.....	360
Aromatique (série).....	299
Aromatiques (alcools).....	299
Arsenic. 36, 102, 130, 136,	
197, 352.....	360

	Pages.
Arsines.....	325
Asparagine.....	323
Asymétrique (carbone)....	288
Atomes.....	5, 8, 13
Atomicité ou valence des ato- mes.....	194
— des acides.....	315
— des alcools.....	296
Azobenzol.....	328
Azobenzonaphtaline.....	328
Azodiphénol.....	328
Azoïques (composés).....	328
Azotate d'argent.....	189, 190
Azotate de bismuth (sous-)..	246
— de cuivre.. 188, 189, 192	
— de cuivre(basique)180, 246	
— de diazobenzol.....	328
— d'éthyle (voyez éther azotique).	
— de plomb.....	244
— de plomb (basique).. 180	
— de potassium... 189, 190	
— de sodium.....	189, 190
Azote.... 18, 27, 36, 46, 106	352
Azoture de pot. et d'hydrog. 64	
Azotyle.....	225, 228
Azoxybenzol.....	330

## B

Baryum.....	136, 354, 360
Bases.....	176
Bases pyridiques et quino- léiques.....	332
Basicité des acides....	180, 315
Basiques (sels).....	180, 245
Benzamide.....	60, 61
Benzène.....	225, 264
Benziniques (carbures)...	294
Benziniques (dérivés).....	278

	Pages.
Benzoate de potassium.	60,
61 .....	344
Benzonitrile .....	344
Benzoylaniline .....	62
Benzoyle .....	225
— (di-) .....	229
Biotomiques (alcools).	222
296 .....	300
— (gaz) .....	36
Bicarbonate de potassium..	244
Bichlorure d'étain....	188, 189
Bichlorure de mercure....	79
Biiodure de mercure. 79,	
188 .....	189
Bioxyde d'azote....	18, 76, 79
— de baryum.....	211
— de manganèse....	186
— de plomb .....	193
Bismuth. 102, 130, 136, 352, 360	
Bismuthyle .....	246
Bisulfate de sodium.....	245
Bitartrate de potassium. 54, 84	
Bore....	102, 136, 198, 352 360
Bromate de potassium .....	82
Bromazobenzol.....	330
Brome. 27, 36, 46, 102, 106,	
352, 356.....	360
Bromure d'argent.....	53
— de diéthylphényl-	
azonium.....	332
— d'éthyle (voy. éther	
bromhydrique).	
— de plomb.....	227
Butane..	213, 225, 260, 262, 277
Butylamine .....	321
Butyle .....	225, 232
Butylène.....	226
Butyramide.....	342
Butyronitrile.....	343
Butyryle .....	225
— (di-) .....	229

**C**

	Pages.
Cacodyle.....	358
Cadmium....	102, 354, 356, 360
Calcium.....	136, 354, 360
Carbamide.....	239, 339, 342
Carbimide.....	341
Carbonates (isomorphisme	
des) .....	121
Carbonate de cuivre (basique)	
180.....	246
Carbonate ferreux .....	244
— de magnésium (hy-	
dro-).....	246
— de plomb.....	193
— — (basique) 180	
— de potassium....	244
— — (bi-).....	244
Carbone. 18, 102, 104, 136,	
212, 352.....	360
Carbonyle .....	226, 238
Carboxyle (groupe).....	314
Carbures d'hydrogène:....	293
Carbylamines .....	346
Cérium.....	136, 360
Césium.....	136, 356 360
Chaleurs atomiques....	101, 102
— moléculaires..	107, 108
— spécifiques des al-	
liages .....	114
— spécifiques des corps	
simples .....	101
— — (tableau	
des) .	102
Chaleurs spécifiques des	
corps composés.....	107, 108
Chaleurs spécifiques des gaz	
simples .....	106
Chaleurs spécifiques des gaz	

	Pages.
composés .....	145
Chloracétate d'argent .....	43
Chloracétol monochloré ....	287
Chloral .....	193, 309
Chlorate de potassium .....	53
Chlore... ..	99, 129, 352, 356, 360
Chlorhydrate d'amylène... ..	89
Chlorhydrate d'aniline... ..	84, 329
— de quinine... ..	85
Chlorhydrine (mono-) du glycol .....	65
Chlorhydrine (tri-).....	65, 286
Chloroforme.....	193, 247
Chloroplatinate de potassium.....	203, 207
Chloroplatinite de potassium.....	207
Chlorure d'acétyle.....	63
Chlorure d'aluminium. 215, 364	
Chlorure d'ammonium. 205, 372	
— d'antimoine (tri-). 79	
— — (penta-). 205	
— d'argent.....	238
— d'arsenic.....	79
— d'azote.....	159.
— de benzoyle.....	40
— de butyryle.....	229
— de carbone(per-)99, 247	
— de carbonyle.....	239
— de chrome (per-).....	215
— cuivreux.....	216
— cuivrique.....	246
— de diazobenzol....	328
— de diazonaphtaline. 329	
— d'éthyle (voy. éther chlorhydrique).	
— d'éthylène....	220, 257
— ferrique.....	79, 215
— isopropyle.....	275
— de magnésium ...	191
— de mercure mono-	

	Pages.
— d'éthyle.....	349
Chlorure mercurieux.....	215
— mercurique... ..	79, 246
— de méthyle (voy. éther méthylchlorhydrique).	
— d'or.....	201
— de phosphore (tri-). 241	
— de phosphore (penta-).....	205, 242
— de phosphoryle... ..	243
— de platine.....	201
— de plomb.....	201
— de plombo-diéthyle 349	
— de plombo-tri-éthyle.....	349
— de potassium. 131, 238	
— de propyle.....	275
— de propylène monochloré.....	286
— de propylidène monochloré.....	286
— de silicium.....	118
— de sodium.....	131
— stanneux.....	201
— stannique.....	201
— de sulfuryle... ..	220, 240
— de thallium.....	204
— de titane.....	118
— — (sesqui-). 245	
— de triméthylhydroéthylène-ammonium.....	274
— de valéryle.....	337
Chrome.....	129, 354, 360
Classification des éléments..	351
— des métalloïdes .....	351..... 352
— des métaux 353, 354	
— de M. Mendéléjeff.....	358, 360

	Pages.
Clausthalite.....	121
Cobalt.....	102, 129, 354, 360
Collidine.....	333
Combinaisons moléculaires.	204
Comparaison des équivalents avec les poids atomiques et les poids moléculaires.	395
Composés azoïques.....	328
— nitrés.....	325
— nitrosés.....	326
— organo - métalli- ques.....	348
Conclusion.....	399
Crésylol.....	302
Crotonylène.....	226
Cryoscopique (méthode)....	89
Cryptidines.....	334
Cuivre.....	102, 354, 360
Cyanate de sodium (iso-)....	341
Cyanhydrine de la dichloro- cétone.....	273
Cyanogène.....	225, 345
Cyanure d'argent.....	346
— double d'éthyle et d'argent.....	346
— de méthyle.....	230
Cyanure de potassium.....	345
— double de potas- sium et d'argent.	346
Cycliques (composés).....	264

**D**

Décipium.....	136
Densités gazeuses.....	22, 79
Dérivés de la benzine (ortho, méta, para-).....	279
Détermination des poids ato- miques.....	98
Détermination des poids mo-	

	Pages.
léculaires.....	70
Diacétamide.....	64, 336, 337
Diacétate d'éthylène.....	223
Diacétine.....	300
Diallogite.....	121
Diamant.....	104
Diazoamidobenzol.....	329
Diazobenzol argentique....	329
Diazoïques (composés)....	328
Dibenzoyl.....	229
Dibromure d'acétylène....	258
Dibutyle.....	229
Dichloracétone symétrique.	272
Dichlorhydrat d'éthylhydra- zine.....	332
Dichlorhydrine.....	272
Dichlorobenzines.....	269
Didyme.....	136, 360
Diéthylamine.....	321
Diéthylène-diamine.....	321
Dihydrate d'éthylène.....	389
Diindol.....	87
Diméthylamine.....	320
Diméthyle.....	228, 230, 250
Dinitriles.....	345
Dinitrobenzines.....	269
Dioxyndol.....	86
Diphénol (ortho, méta, para-).....	281
Diphénylhydrazine.....	331
— symétri- que....	330
Diphthalyle.....	229
Discussion de la théorie ato- mique.....	371
Discussion de la théorie des équivalents.....	138
Dispolines.....	334
Dissociation.....	372
Dissymétrie moléculaire	288, 289
Dolomie.....	121

	Pages.
Dualisme.....	52, 175

**E**

Eau. 42, 46, 63, 65, 80, 188, 238	
— oxygénée.....	211
Eléments (classification des).	351
Eléments (poids atomiques et équivalents).....	136
Equivalentaire (notation)...	168
Equivalents.....	39, 138, 396
Equivalents en volumes....	163
Erbium.....	136, 360
Essence d'amandes amères..	62
Etain.....	102, 136, 354, 360
Ethane.....	213, 225, 226, 230
Ethényle.....	226
Ether ordinaire. 46, 63, 189,	
190.....	306
Ethers.....	304
Ether acétique.....	251, 305
— azotique.....	305
— bromhydrique.....	63
— carbonique tétraleco-	
lique.....	160
— chlorhydrique. 63, 192,	
304	
— chloroxycarbonique..	65
— iodhydrique.....	251
— méthylacétique.....	304
— méthylchlorhydrique. 247	
— sulfatique.....	305
— sulfhydrique.....	63
Ethylacétamide.....	340
Ethylamine.....	192, 254, 347
Ethylbenzamide.....	64, 340
Ethylbenzine.....	268
Ethylcarbylamine.....	346
Ethyl diméthylamine.....	321
Ethylène.....	40, 226, 254
Ethylène-diamine.....	321

	Pages.
Ethyléniques (carbures)....	294
Ethyle.....	225, 232
Ethylformiamide.....	346
Ethylhydrazine.....	331
Ethylidène.....	255
Ethylsulfate de sodium.....	305
Ethylure d'éthyle.....	64

**F**

Fer. 102, 129, 136, 215, 354, 360	
Fer oligiste.....	125
Fer titané (Ilménite).....	125
Ferryle.....	246
Fluor... 136, 197, 352, 356, 360	
Fluorure de silicium.....	80
Fluorure de phosphore (pen-	
ta-).....	206
Fonctions organiques.....	292
Formène (méthane). 18, 46,	
80, 156, 213, 226.....	237
Forméniques (carbures)....	294
Formiate de calcium.....	193
Formiate de potassium. 190, 193	
Formonitrile.....	346
Formules de constitution... 235	
Formules rationnelles.....	60
Formules (transformation des)	183
Formules-types.....	62

**G**

Galène.....	121
Galline.....	365
Gallium, 102, 136, 354, 360, 369	
Gaz (constitution des).....	37
Gaz des marais, voyez for-	
mène.	
Gaz oléfiant.....	18, 55

	Pages.
Gaz polyatomiques.....	33, 36
Germanium.....	436, 360
Gioberlite.....	421
Glucinium.....	436, 360
Glucose.....	192, 310
Glycéramine.....	324
— (tri-).....	65
Glycérine. 65, 158, 189, 190,	
226, 283.....	296
Glycéryle.....	222, 226
Glycocolle.....	323
Glycolamide.....	339
Glycolamine (voyez glyco-	
colle).....	
Glycol éthylénique. 65, 223,	296
Glycol éthylidénique.....	309
— — trichloré. 309	
Glycol phtalique.....	299
Glyoxal.....	310
Graphite.....	104
Grasse (série).....	299
Groupes atomiques qui ca-	
ractérisent les fonctions	
organiques.....	292
Guanidine.....	160
<b>H</b>	
Hexabromure de benzine... 267	
Hexachlorure de benzine... 267	
Hexagone de la benzine... 264	
Hexahydrure de benzine... 267	
Hexane.....	261
Hexatomiques (alcools).... 300	
Hexoylglycol.....	299
Homologie.....	59
Huile animale de Dippel... 333	
Hydrates en général..... 477	
Hydrate d'aldéhyde (voy. gly-	
col éthylidénique).	

	Pages.
Hydrates d'ammonium qua-	
ternaires.....	310
Hydrate de baryum.... 177, 319	
— de calcium.....	493
— de chloral.... 309, 375	
— de diazobenzol.... 323	
— d'éthylpropylbutyla-	
mylammonium.. 320	
— de potassium. 54,	
..... 177.....	238
Hydrates de radicaux d'aci-	
des (voyez acides).	
Hydrates de radicaux d'al-	
cools (voyez alcools)..	
Hydrate de tétréthylammo-	
nium.....	320
Hydrate de triméthylhydrox-	
éthylène-ammonium.... 273	
Hydrate de zinc.....	389
Hydrazines.....	330
Hydrazobenzol.....	330
Hydrazonium (sels d').... 332	
Hydrocarbonate de magné-	
sium.....	246
Hydrocarbures.....	293
Hydrogène. 18, 36, 46, 64, 76,	
106, 163, 352.....	360
Hydrogène antimonié... 65, 238	
— arsénié..... 80, 238	
— basique..... 53	
— phosphoré. 46, 65, -	
..... 80, 164.....	238
— sulfuré (voy. ac.	
sulfhydrique).	
Hydroquinone.....	281
Hydroxéthylène.....	274
Hydroxyle.....	219
Hydrures de radicaux d'aci-	
des (voy. aldéhydes).	
Hydrures de radicaux d'al-	
cools (voy. hydrocarb.)	



	Pages.		Pages.
Hypothèses sur la constitution de la matière.....	5	Isomorphes (corps).....	123
Hypoazotide.....	228	Isomorphisme (loi de l')....	421
<b>I</b>			
Imides.....	340	Isopentane.....	296
Imidogène.....	226	Isopropyl-nitroso-nitréthane.	327
Indigo, indigotine.....	86	Isopropyl-pseudonitréthane.	327
Indium.....	102, 136, 360	<b>L</b>	
Indol.....	86	Lactonitrile.....	346
Indoline.....	87	Lactyle.....	226
Iode. 27, 36, 46, 102, 130, 136, 163, 197, 199, 352, 356....	360	Lanthane.....	136, 360
Iodhydrate d'hexylène.....	87	Lépidines.....	334
Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.....	205	Leucomaïnes.....	350
Iodoforme.....	94	Liqueur des Hollandais. 65,	257
Iodure d'argent.....	251	Lithium. 102, 129, 136, 197, 354, 356.....	360
— d'arsenic.....	80	Loi des chaleurs spécifiques.	101
— d'éthyle (voy. éther iodhydrique).		Loi de l'isomorphisme.....	121
— d'éthylène.....	389	Loi de Newmann et de Regnault.....	107
— mercureux.....	18, 189	Loi de Regnault.....	110
— mercurique.. 80, 188,	189	Loi de Woestyn et de Kopp.	112
— de méthyle.. 80, 230,	248	Lois des volumes.....	21
— de potassium.....	238	<b>M</b>	
— de propyle.....	260	Malachite (voy. carbonate basique de cuivre).	
— de sodium.....	260	Magnésie blanche (voy. hydrocarbonate de magnésium).	
— de stanno-diéthyle..	349	Magnésium. 102, 136, 197, 354, 356.....	360
— de stanno-triéthyle..	349	Manganate de potassium... 126	
— de zinc.....	250, 289	Manganèse. 102, 136, 202, 354.....	360
Iridium.....	102, 129, 136, 360	Mannite.....	87
Isatine.....	86	Menthol.....	299
Isobutane.....	277	Mercure. 19, 36, 45, 102, 136, 354, 360.....	378
Isolines.....	334		
Isomérisation (application de la th. atom. à l').....	274		
Isomérisation physique.....	287		
Isomérisation de position.....	278		

Pages.	Pages.
Métadérivés de la benzine... 279	Nitrés (composés)..... 325
Métadiphénol..... 281	Nitréthane..... 325
Métalloïdes(classification des) 351	Nitriles..... 342
Métasérie..... 280	Nitrobenzine..... 189, 190, 326
Métaux (classification des).. 354	Nitrométhane..... 326
Méthane (voyez formène).	Nitronaphtaline..... 326
Méthényle..... 226	Nitrophénol..... 329
Méthode cryoscopique..... 89	Nitrosés (composés)..... 326
Méthode unitaire..... 65	Nitrosodiéthylène..... 327
Méthylacétamide..... 340	Nitrosodiphénylamine..... 331
Méthylamine..... 80, 167, 250	Nombres proportionnels her-
Méthylate de sodium..... 248	miques..... 67
Méthylbenzine ou toluène:	Notation atomique..... 168
268..... 301	— équivalente..... 168
Méthylcarbimide..... 347	
Méthylcarbylamine..... 347	<b>O</b>
Méthylène..... 255	
Méthyle..... 225	Or. 19, 102, 129, 136, 193,
Méthyléthylpropylamine. 64, 320	201, 354, 360..... 377
Méthylisopropylacétone... 313	Organiques (fonctions)..... 292
Méthylphénylacétone..... 313	Organo-métalliques (com-
Méthylpropylacétone..... 313	posés)..... 348
Méthylpropyle..... 260	Orthoazotate acide de bismu-
Méthylpyridine..... 333	thyle (voy. azotate basique
Méthylsulfate de potassium. 343	de bismuth.)
Migration d'atomes..... 278	Orthocrésylol..... 302
Moléculaires (composés).... 204	Orthodérivés..... 279
— (poids).... 70, 79	Orthodiphénol..... 281
Molécule..... 7, 8, 70	Orthosérie..... 280
Molybdène. 102, 136, 354,	Osmium. 102, 136, 201, 354, 360
360..... 378	Oxacétyle..... 206
Monacétine (voyez acétines),	Oxalate acide d'ammonium. 339
Monochlorhydrine du glycol. 65	Oxalate neutre d'ammonium 337
	Oxalate acide de potassium. 81
<b>N</b>	Oxalate neutre de potassium. 84
Naphtaline..... 294, 335	Oxalyle..... 225, 226
Névrine..... 273	Oxamide..... 65, 337, 338
Nickel.. 102, 129, 136, 354, 360	Oxyhydrile (voy. hydroxyle).
Niobium..... 136, 354, 360	Oxychlorure de carbone(voy.
	chlorure de carbonyle).

	Pages.
Oxychlorure de phosphore.	
80 .....	242
Oxyde d'acétyle.....	63
— d'acétyle et d'éthyle..	63
— d'antimoine.....	188, 381
— d'argent.....	63, 238
— de baryum.....	319
— de butyle .....	307
— de carbone. 18, 46, 80,	
164.....	238
— de chrome.....	125
— d'éthyle.....	63, 306
— d'éthyle et de méthyle.	
306.....	307
— d'éthylène.....	319
— d'éthyle et de propyle.	307
— d'hydrogène.....	53
— d'hydrogène et de po-	
tassium.....	54
— de magnésium.....	191
— de méthyle.....	248, 307
— de méthyle et d'amyle.	307
— de méthyle et de pro-	
pyle.....	307
— de potassium.....	54
— de propyle.....	307
— de sodium.....	63, 319
Oxygène. 18, 27, 36, 46, 106,	
136, 157, 163, 197, 209,	
227, 352, 356.....	360
Oxyndol.....	86
Ozone.....	377

**P**

Palladium. 102, 129, 137,	
354.....	360
Paradérivés de la benzine... 279	
Paradiphénol (v. hydroqui-	
none).	

	Pages.
Paraffènes.....	263, 294
Parasérie .....	280
Parvolines .....	333
Pentane .....	290
Pentahiolines .....	334
Pentatomiques (alcools)....	300
Perchlorate de potassium 127,	365
Perchlorures (voy. chlorures)	
Permanganate de potassium,	
127 .....	365
127.....	365
Peroxyde d'azote (voy. hy-	
poazotide).	
Peroxyde de chlore.....	99
Phénol ordinaire.....	268
Phénols .....	300
Phénylacétamide.....	324
Phénylamine (voy. aniline).	
Phénylcarbylamine.....	347
Phényle .....	225
Phénylène .....	226
Phénylène-diamine .....	324
Phénylglycérine.....	299
Phosphate d'argent....	150, 181
Phosphate calcique (mono,	
di, tri-).....	245
Phosphate sodique (mono,	
di, tri-).....	179
Phosphines .....	325
Phosphore. 18, 36, 102, 130,	
137, 163, 197, 204, 209,	
352, 356.....	360
Phosphoryle.....	222, 226
Phtalimide argentique....	341
Picolines.....	333
Pinite.....	299
Pipéridine .....	327
Platine. 19, 102, 129, 137,	
204, 207, 354.....	360
Plomb. 19, 102, 137, 197, 201,	
354.....	360

	Pages.
Plomb tétréthyle.....	349
Poids atomiques (détermination des).....	98
Poids atomiques (tableau des)	136
Poids moléculaires (détermination des).....	70
Potasse (voy. oxyde de potassium).	
Potassium, 64, 102, 137, 197, 354, 356.....	360
Primaires (alcools).....	296, 297
Propane.....	213, 258, 274, 285
Propionate de potassium...	343
Propionitrile.....	343
Propionyle.....	233
Propylamine.....	259
Propylacétyle.....	226
Propylène.....	223, 226
Propyle.....	225, 277
Propylglycol.....	223
Propylméthylamine.....	321
Protosulfure de potassium..	170
Protoxyde d'azote. 46, 80, 148, 174.....	188
Ptomaines.....	350
Pyridine.....	269, 333
Pyrocatechine (voy. orthodiphénol).	
Pyrogallol.....	190

**Q**

Quercite.....	299
Quinoléine.....	334, 335

**R**

Radicaux.....	219
Relations numériques entre	

	Pages.
les poids atomiques des éléments chimiquement analoges.....	356
Résorcine (voy. métadiphénol).	
Rhodium, 102, 129, 137.....	360
Rubidium, 137, 354, 356.....	360
Ruthénium, 102, 137.....	360

**S**

Saligénine.....	303
Salicylate basique de calcium	317
— basique de cuivre.	317
— basique de potassium.....	317
— neutre de potassium.....	317
Scandium, 137.....	360
Secondaires (alcools). 296...	297
Séleniate d'argent, 126, 142.	188
— de potassium.....	126
— de sodium.....	126
Sélénium, 102, 130, 137, 197, 227, 356.....	360
Sélénure de plomb (voy. clausthalite).	
Sels.....	178
Sesquioxyde de fer, 125....	186
Sidérose.....	121
Silicium, 102, 137, 352.....	360
Smithsonite.....	121
Sodium, 102, 137, 197, 354..	360
Soude.....	63
Soufre, 18, 27, 36, 46, 102, 130, 163, 197, 227, 352, 356.	360
Sous-azotate de bismuth (voy. azotate de bismuth).	
Spath d'Islande.....	121
Stibyle.....	246

	Pages.
Stibines.....	325
Strontium, 137, 354, 356....	360
Stycérine.....	299
Substitutions (théorie des)..	50
Succinamide.....	345
Succinate acide d'ammonium	341
Succinimide.....	341
Succinimide argéatique....	344
Succinonitrile.....	345
Succinyle.....	226
Sulfamide.....	65
Sulfate d'ammonium.....	92
— d'aniline (acide).....	84
— d'aniline (neutre)....	84
— d'argent, 126, 142....	488
— de baryum.....	186
— de cobalt.....	136
— de cuivre.....	142
— d'éthyle (acide) (voy. ac. éthylsulfurique).	
— (neutre) (voy. éther sulfatique).	
— d'éthyle et d'amylo (double).....	305
— de fer, 130.....	144
— d'hydrogène (voy. ac. sulfurique).	
— d'hydrogène et de po- tassium.....	54
— de magnésium, 93, 130, 142.....	181
— de manganèse.....	144
— de nickel.....	130
— de plomb.....	142
— de potassium (acide), 54.....	84
— de potassium (neu- tre), 54, 84, 126, 142, 191	
— de potassium et deso- dium (double)....	305
— de sodium, 126, 142, 245	

	Pages.
Sulfate de thallium.....	126
— de zinc, 130, 186....	191
Sulhydrated'ammonium... .	375
Sulfochlorure de phosphore.	206
Sulfure de baryum.....	186
— de carbone, 80, 174.	185
— d'éthyle (voy. éther sulfhydrique).	
— d'hydrogène (voy. aci- de sulfhydrique).	
— de plomb (voy. Galène).	
— de potassium, 54....	63
— de zinc.....	186
Sulfuryle, 219, 226.....	240
Symboles des corps simplés.	136
Système atomique.....	5

**T**

Tableau des poids atomi- ques et des équivalents... .	136
Table des matières.....	405
Tantale, 137, 354.....	360
Tartrate bi-potassique, 54..	84
— potassique, 54....	84
— sodico-potassique. . .	54
Tellure, 102, 130, 137, 197, 352, 356.....	360
Térébéniques (carbures)....	294
Tertiaires (alcools), 296....	297
Tétrachlorure d'acétylène... .	257
Tétrahiolines.....	324
Tétratomiques (alcools)....	300
Thallium, 102, 137, 201, 354.	360
Théories chimiques (des)....	1
Théorie des équivalents....	138
— des substitutions (voy. substitutions).	
— des types.....	59
Thorium, 137,.....	360

	Pages.
Titane, 137, 198, 354.....	369
Toluène (voy. méthylbenzine)	
Transformation des formu- les.....	183
Triatomiques (alcools)..	296, 300
Trichlorhydrine (voy. chlo- rhydrine).	
Triéthylarsine, 64.....	80
Triéthylène-triamine... ..	65
Triéthylstibine.....	64
Triglycérine.....	65
Triméthylamine.....	320
Triméthylphosphine .....	64
Tungstène, 102, 137, 354... ..	360
Types de Gerhardt.....	63

**U**

Uranium, 102, 137.....	360
Uranyle, 225.....	246

	Pages.
Urée, 239.....	339

**V**

Valence des atomes (voy. atomicité).	
Valéramide .....	337
Vanadium, 137, 354.....	360
Vanadyle.....	246
Volumes atomiques.....	128
— moléculaires .....	128

**Y Z**

Ytterbium.....	137
Yttrium, 137.....	360
Zinc, 19, 102, 137, 354.....	360
Zinc-éthyle .....	348
Zirconium, 137.....	360

