

*Bibliothèque numérique*

**medic@**

**Leconte, Ch.. - Des lois qui président  
aux combinaisons chimiques.  
Constitution des composés  
inorganiques et organiques**

**1853.**

***Paris : Imprimerie de L. Martinet***

***Cote : 90975***



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé  
(Paris)

Adresse permanente : [http://www.biusante.parisdescartes  
.fr/histmed/medica/cote?90975x1853x01x06](http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?90975x1853x01x06)

6

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

---

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION DES SCIENCES ACCESSOIRES.

---

**DES LOIS**  
QUI  
**PRÉSIDENT AUX COMBINAISONS CHIMIQUES.**

CONSTITUTION  
**DES COMPOSÉS INORGANIKES ET ORGANIKES.**

**THÈSE**

SOUTENUE LE 3 AOÛT 1853

PAR

**CH. LECONTE,**


Docteur en médecine,  
Préparateur du cours de médecine au collège de France,  
Membre de la Société de biologie, Vice-président de la Société d'émulation  
pour le progrès des sciences pharmaceutiques,  
Professeur de chimie à l'Ecole spéciale préparatoire, etc.

---

**PARIS,**  
**IMPRIMERIE DE L. MARTINET,**  
2, RUE MIGNON.

1853.

0 1 2 3 4 5 (cm)





### Juges du Concours.

Suppléants {	MM. BÉRARD	} professeurs.
	BOUCHARDAT	
	DENONVILLIERS	
	GAVARRET	
	MALGAIGNE	
	WORTZ	
Suppléants {	MOQUIN-TANDON	} agrégés.
	REQUIN	
Suppléant	BÉCLARD	} agrégés.
	FAVRE	
	DUMÉRIL fils.	
	AMETTE	secrétaire.

### Candidats.

#### Anatomie et physiologie.

MM. DUPRÉ  
FANO  
SEGOND  
VERNEUIL

#### Chimie.

MM. FIGUIER  
LECONTE  
ORFILA.



DES LOIS  
QUI  
PRÉSIDENT AUX COMBINAISONS CHIMIQUES.

CONSTITUTION  
DES COMPOSÉS INORGANIKES ET ORGANIQUES.

---

PREMIÈRE PARTIE.

DES LOIS QUI PRÉSIDENT AUX COMBINAISONS CHIMIQUES.

La chimie, née pour ainsi dire avec la première étincelle que fit jaillir l'homme du silex pour enflammer son foyer, semble suivre pas à pas l'espèce humaine, épier ses besoins, quelquefois même ses passions, pour les satisfaire; elle grandit avec les sociétés, obéit à leurs exigences, et va jusqu'au sein de la terre chercher les métaux, que les arts transforment à leur tour.

Elle parcourt les âges au milieu des idées les plus bizarres, les plus égoïstes, les plus excentriques, je dirai même les plus folles, mais elle recueille de tous côtés et avec soin les faits qu'entassaient *pêle mêle* les hermétistes, les chémiâtres, les phlogisticiens, pour les étaler un jour aux yeux des hommes illustres, qui découvrirent les lois dont nous avons à faire l'histoire.

Sans nous arrêter aux travaux des sectaires du *Grand œuvre* et de la *Panacée universelle*, abordons une époque où les faits sont plus nettement exposés.

Vers 1630, Jean Rey, Homerus Poppius avaient re-



connu que l'antimoine et le plomb calcinés au contact de l'air, augmentaient de poids. Nicolas Lefèvre pousse plus loin la précision et montre que douze grains d'antimoine calciné au miroir ardent, donnent quinze grains de poudre blanche ; mais ils ne tirèrent aucune déduction générale de ces faits importants.

En 1675, Nicolas Lemery publie son *Cours de chimie*, dans lequel les opérations chimiques et les propriétés des corps sont décrites avec une netteté et une précision jusqu'alors inconnues ; il montre que l'huile de vitriol, l'eau et la limaille de fer donnent un gaz qui s'enflamme et détone souvent au contact d'un corps enflammé ; la combinaison du soufre et de la limaille de fer humecté est encore une de ses découvertes.

Vers la même époque, Homberg fait connaître son pyrophore et son sel sédatif ; de tous côtés les voiles qui enveloppaient les *arcanes* tombent, et la publicité livre à la curiosité publique ces nombreuses recettes qui, autrefois, n'étaient confiées qu'aux *adeptes*.

Mais la France, préoccupée des transformations scientifiques dont elle était le théâtre, restait encore étrangère à la rénovation chimique qui s'opérait en Allemagne, où Becher publiait son ouvrage intitulé *Physica subterranea* ; il reconnaît dans cet ouvrage des corps indécomposables, des corps composés et surcomposés.

Ennemi du péripatétisme, il persifle les disciples d'Aristote, en leur demandant d'expliquer la dissolution de l'argent par l'esprit de nitre, et sa précipitation par le cuivre et par le sel marin.

De l'école des Becher sortit un *génie fougueux* qui bientôt dépassa son maître, George-Ernest Stahl, l'illustre auteur de la *Théorie du phlogistique*, qui nous offre un singulier assemblage et de *scholastisme* et d'*expérimen-*



*tisme* : tandis qu'il observe avec soin les divers phénomènes que produisent les corps en réagissant les uns sur les autres, il en va chercher l'explication dans l'existence d'un être hypothétique, le *phlogistique*, auquel il fait jouer le rôle le plus important.

Les métaux étaient pour lui des corps composés de chaux (oxyde métallique) et de *phlogistique* ; les chaux métalliques étaient, au contraire, des métaux *déphlogistiqués*. Du reste, on pouvait ramener ces chaux à l'état métallique, en les chauffant avec du charbon qui leur cédait une partie de son phlogistique.

Quelque absurde que puisse paraître aujourd'hui la théorie ou la loi du phlogistique, on ne saurait cependant trop admirer le génie de l'homme qui osa, le premier, ramener à une seule explication tous les phénomènes qui se passent dans les réactions chimiques, et nous insistons sur ce fait avec d'autant plus de force, que si Becher semble avoir commencé la scission entre les chimistes et les partisans des *quatre éléments*, Stahl rend tout rapprochement impossible en brisant d'un seul coup, à l'aide du phlogistique, l'influence que jusqu'alors le péripatétisme avait exercée sur la chimie.

Stahl est le premier *législateur* de la chimie : avant lui, presque tous les faits exigeaient une explication particulière; chaque chimiste même avait la sienne. A lui donc l'honneur d'avoir créé l'unité chimique, unité *factice*, il est vrai, mais qui n'en fut pas moins acceptée avec une rapidité étonnante par tous les hommes qui illustrèrent la première moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle.

Si nous indiquons la théorie du phlogistique comme la première loi générale appliquée à la chimie, notre intention n'est point d'en discuter la valeur scientifique; nous avons voulu seulement marquer cette première



apparition d'un esprit assez supérieur pour relier en un seul faisceau, et à l'aide d'une hypothèse ingénieuse, les faits les plus disparates en apparence.

Un des premiers effets de la théorie de Stahl, ce fut de calmer, dans les esprits de son époque, cette soif de l'inconnu qui semblait les enivrer, chaque phénomène trouvant une explication satisfaisante par une perte ou une fixation de phlogistique.

Les recherches prirent une nouvelle direction. On observa que certains corps semblaient renfermer plus de phlogistique que d'autres, et que les combinaisons étaient d'autant plus stables, que les corps perdaient, par leur union, une plus grande quantité de phlogistique.

Telles furent les premières observations qui conduisirent à admettre des *attractions électives*, c'est-à-dire des *affinités*.

Le court exposé qui précède était indispensable pour indiquer aussi rapidement que possible les diverses transformations éprouvées par la chimie pour arriver jusqu'à la découverte de l'affinité.

*Affinité.* — L'affinité, espèce de force complexe mal définie, semble destinée à établir un passage lent et progressif entre l'époque du phlogistique et l'époque chimique actuelle. Le sens de ce mot a subi de grandes variations, et s'est modifié avec chaque période qu'il a parcourue depuis son introduction dans la science, bien qu'Albert-le-Grand semble être le premier qui ait employé le mot *affinité* dans le sens qu'on y attache aujourd'hui, puisqu'il s'exprime ainsi dans son ouvrage intitulé *De rebus metallicis*, et réimprimé en 1476, en parlant de l'action du soufre sur les métaux : *Propter affinitatem naturæ metalla adurit.*



On attribue en général l'introduction de ce mot dans la science aux trois chimistes qui suivent.

Barchusen, dans son ouvrage intitulé *Pyrosophia*, et publié en 1698, semble être le premier chimiste qui se soit servi du mot *affinité*; car, dit-il, si nous cherchons à séparer les quatre principes (le sel, l'huile, l'eau et la terre), il nous est impossible d'y parvenir; nous y laissons toujours quelque chose de terrestre ou quelque autre ingrédient qui s'y trouve uni par suite d'une *affinité* étroite et réciproque (*arctam enim atque reciprocam inter se habent AFFINITATEM*). Mais, on le voit, le sens de ce mot est vague; il semble bien plutôt indiquer une certaine similitude entre les corps que l'on veut séparer, qu'une force tendant à les maintenir combinés.

Boërhaave a employé le mot *affinité* avec le sens que nous lui donnons aujourd'hui: ainsi, en parlant de l'action de l'esprit de nitre (acide azotique) sur le fer, il dit: « Si le fer entre dans le menstrue, et s'il y reste, c'est qu'il se passe entre eux quelque chose qui est plutôt de l'amour que de la haine: *Magis ex amore quàm odio*. » Et plus loin, il ajoute: « Un menstrue agit en désagrégeant les corps solides; mais, encore une fois, quand leurs particules sont séparées, disjointes, il les maintient en dissolution. Or, comment cela se ferait-il, si le menstrue et le corps à dissoudre ne se trouvaient combinés après la réaction par une *affinité* propre qui les réunit en un corps homogène? »

Malgré les autorités imposantes qui attribuent à Boërhaave la priorité de l'emploi du mot *affinité*, il est peu probable qu'elle lui appartienne, puisque son ouvrage ne fut publié qu'en 1733, tandis que Geoffroy, dont il est plus loin question, avait publié ses *Tables* dès 1718.



Ces idées s'étaient glissées peu à peu dans la science, et l'on chercha de tout côté les rapports que pouvaient présenter entre eux les corps, au point de vue de leurs *attractions électives*. Aussi publia-t-on en très peu de temps, sur ce sujet, un très grand nombre de tables, dont la plus ancienne, ainsi que nous l'avons déjà dit, est due à Geoffroy aîné, membre de l'Académie des sciences; elle date de 1718.

Les corps, rangés en trois colonnes, sont classés dans cette table d'après leur affinité pour *les acides, l'acide vitriolique et le soufre minéral*; du reste la voici :

Acides.	Acide vitriolique.	Soufre minéral.
Alcalis fixes.	Soufre principe.	Alcalis fixes.
— volatil.	Alcalis fixes.	Fer.
Terres.	Alcali volatil.	Cuivre.
Substances métalliques.	Terre.	Plomb.
	Fer.	Argent.
	Cuivre.	Antimoine.
	Argent.	Mercure.
		Or.

Cette table fut suivie d'un grand nombre d'autres, parmi lesquelles je signalerai celle qui a été construite par Bergmann, à la suite de nombreuses expériences et contenue dans son ouvrage sur les affinités chimiques ou attractions électives, dans laquelle il distingue les affinités par la voie humide des affinités par la voie sèche.

Cette table est divisée en 59 colonnes, au sommet de chacune desquelles se trouve un corps simple ou composé, puis au-dessous un assez grand nombre d'autres corps disposés d'après leur ordre de plus grande affinité.

L'affinité, considérée par les chimistes comme une force *homogène*, devait présenter une foule de variétés :



de là ces épithètes nombreuses auxquelles on trouve souvent associé le mot affinité dans les anciens ouvrages.

Berthollet, qui vint après Bergmann, entreprit sur les affinités de nombreuses recherches qui se trouvent consignées et dans ses *Mémoires* et dans sa *Statique chimique* ; toutes ses expériences tendent à démontrer que l'affinité n'est pas une force absolue, qu'elle peut varier dans une foule de circonstances, et surtout en raison de la *masse* des corps qui réagissent. Du reste, il a laissé d'admirables lois qui portent encore son nom, et sur lesquelles nous aurons à revenir un peu plus loin. Comme le développement de la théorie de l'affinité nous a obligé à rompre un peu l'ordre chronologique, afin de mieux faire comprendre l'enchaînement des faits, il nous faudra revenir un peu en arrière pour démontrer l'origine et le développement de la loi des équivalents ; mais avant de quitter ce sujet, et pour rendre notre pensée, nous dirons en terminant : « *L'affinité n'est autre chose que la résultante des forces qui sollicitent les corps à se combiner ou s'opposent à leur combinaison. Elle varie en raison de l'intensité des composantes.* »

25 Nous avons essayé plus haut de faire voir par quels moyens la chimie était arrivée à la théorie de l'affinité.

Forcé d'élaguer tout ce qui n'avait pas un rapport direct avec notre sujet, il nous a fallu passer sous silence les noms des hommes les plus illustres du XVIII<sup>e</sup> siècle, Priestley, Scheele, Guyton de Morveau, Fourcroy, Lavoisier, etc. ; non pas que nous ayons oublié tout ce qui leur revient de gloire dans la création de la chimie ; mais ces grands hommes, préoccupés des importantes recherches qui devaient, par des voies si diverses, les



conduire à l'immortalité, restèrent, pour ainsi dire, spectateurs de la transformation que subissaient les attractions électives.

Nous n'avons point oublié non plus ces génies du xviii<sup>e</sup> siècle, dont les découvertes dans les sciences physiques et mathématiques réagirent avec tant de puissance sur les idées des chimistes de leur époque.

Mais nous avons hâte d'aborder d'une manière plus directe le sujet qu'il nous est donné de traiter.

#### DÉCOUVERTE DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

A l'époque où Lavoisier, contrôlant tous ses résultats par la balance, élevait en France la chimie presque à la précision des sciences mathématiques; à l'époque où, concentrant ses efforts par de patientes recherches, il se préparait à renverser d'un seul coup tout l'édifice de Stahl, l'idée des attractions électives était généralement adoptée et deux chimistes presque inconnus publiaient des travaux qui devaient, un jour les couvrir de gloire.

Wenzel découvrait l'existence des équivalents chimiques en démontrant par des analyses précises que dans les doubles décompositions les sels conservent leur état de saturation, et Richter découvrait qu'il existe des rapports constants entre le poids des corps qui se déplacent et se remplacent, ou se combinent; il détermina même, à l'aide d'expériences qui laissent un peu à désirer sous le rapport de l'exactitude, les nombres représentant ces rapports.

Mais c'est aux longues et patientes recherches de Berzelius, ainsi qu'aux travaux d'un grand nombre de chimistes et physiciens de notre époque, parmi lesquels je citerai MM. Gay-Lussac, Dulong et Petit, Dumas,



Pelouze, Regnault, Dalton, Wollaston, Mitscherlich, Erdmann, Marchand, Marignac, etc., que nous devons la précision des tables d'équivalents dont nous faisons actuellement usage.

#### DÉFINITION DES LOIS EN CHIMIE.

En chimie on donne le nom de loi à l'énoncé d'un ensemble de réactions bien vérifiées, à l'aide desquelles on peut prévoir un certain nombre de faits semblables.

**Loi des équivalents chimiques.** — Cette loi admirable peut se formuler ainsi :

*Les corps se combinent dans des rapports constants.*

Qu'entend-on par équivalents ?

La définition du mot équivalent varie avec la méthode dont on fait usage pour en déterminer la valeur numérique.

Nous en admettrons quatre, nombre égal aux méthodes de détermination, qui sont :

- La méthode *pondérale*,
- *des volumes*,
- *des capacités calorifiques*,
- *de l'isomorphisme*.

D'après la méthode *pondérale*, nous définirons les équivalents : *les quantités pondérales des corps simples ou composés qui se combinent entre elles ou se remplacent dans les combinaisons*. Les équivalents se comportent donc pour la *force chimique* comme des masses insécables. Quant aux équivalents composés, ils sont égaux à la somme des équivalents simples qui entrent dans leur composition.

Ainsi, pour nous, toute quantité pondérale qui en remplacera une autre, sera son équivalent, soit qu'un corps simple remplace un corps simple, soit qu'un corps



simple remplace un corps composé, soit qu'un corps composé remplace un corps simple.

Quelques exemples feront comprendre notre pensée, et nous les choisirons parmi les faits les mieux constatés de la chimie organique et inorganique. Ainsi pour nous la molécule Zn qui viendra remplacer Pb dans le composé PbO sera son équivalent, rien de plus simple, c'est l'opinion généralement admise.

La molécule  $\text{SO}^3$  qui viendra remplacer  $\text{AzO}^5$  dans le composé KO,  $\text{AzO}^5$ , sera l'équivalent de ce corps composé, il en sera de même pour toute quantité d'un acide : A, remplacé par  $\text{SO}^3$ ; ces faits sont depuis longtemps hors de conteste.

Enfin pour nous, la molécule  $\text{AzH}^4$ , qui dans le composé  $\text{ZnO}, \text{SO}^3$  viendra remplacer la molécule Zn, sera aussi son équivalent, bien plus, la molécule  $\text{C}^4\text{H}^5$ , qui dans le composé  $\text{AzH}^3$ , ou même dans  $\text{AzH}^4$ , ainsi que le prouvent les belles découvertes de MM. Wurtz et Hoffmann, viendra successivement remplacer toutes les molécules de H, sera encore son équivalent.

Nous prévoyons des objections sérieuses. Ainsi, nous dira-t-on, puisque vous admettez que des molécules composées peuvent être l'équivalent de molécules simples, la réciproque doit être exacte? Sans doute, ne voyons-nous pas le cyanogène  $\text{C}^2\text{Az}$ , être remplacé par le chlore Cl, par le brôme Br, par l'iode I, dont les symboles représentent l'équivalent capable de remplacer la molécule  $\text{C}^2\text{Az}$ ?

Nous pourrions multiplier ces exemples, ils abondent dans la science et si nous sommes surpris d'une chose, c'est de ne pas encore les avoir vus formulés avec ensemble.

Rien de plus facile du reste à démontrer que l'exis-



tence des équivalents ; nous savons que l'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène, que le zinc et le fer la décomposent à froid, sous l'influence de l'acide sulfurique en mettant son hydrogène en liberté ; eh bien, disposons un appareil dans lequel la réaction pourra s'opérer, et l'hydrogène se dessécher avant de se rendre dans l'atmosphère. Pesons cet appareil après y avoir placé de l'eau et de l'acide sulfurique, puis plongeons dans la liqueur acide un poids  $p$  de zinc pur, l'eau sera décomposée, son oxygène se fixera sur le métal, formera de l'oxyde de zinc qui, s'unissant à l'acide sulfurique, produira du sulfate de zinc, tandis que l'hydrogène se dégagera en partie dans l'atmosphère et restera en partie dans l'appareil : pour rétablir les conditions initiales de l'expérience, il faudra chasser cette dernière portion d'hydrogène par un courant d'air. En représentant par  $P$  le poids de l'appareil contenant l'eau acidulée,  $P + p$  représentera son poids après l'addition du zinc ; si  $P'$  représente le poids de l'appareil après l'expérience, il est évident que  $P + p - P'$  représentera le poids de l'hydrogène dégagé et remplacé par  $p$  de zinc dans sa combinaison avec l'oxygène, et nous trouverons ainsi que :

$$P + p - P' : p :: 1 : 33.$$

Répétons plusieurs fois cette expérience, en faisant varier les quantités de zinc, et toujours nous obtiendrons les rapports précédents.

Mais les expériences de M. Dumas ont démontré que 1 p. d'hydrogène se combine à 8 p. d'oxygène pour former de l'eau ; donc, dans l'expérience précédente, pour chaque unité d'hydrogène dégagée il a dû se fixer sur le zinc 8 unités d'oxygène : c'est en effet ce qu'il serait facile de démontrer en précipitant l'oxyde de zinc de sa combinaison avec l'acide sulfurique.



Si nous substituons dans l'expérience précédente le fer au zinc, nous obtiendrons

$$P + p - P' : p :: 1 : 28,$$

d'où nous pouvons conclure que 33 de zinc et 28 de fer peuvent remplacer une *unité* d'hydrogène, qu'en un mot ils sont ses *équivalents*.

Si nous plongeons ensuite des lames pesées de zinc dans des solutions de sulfate de cuivre, d'azotate de plomb, d'azotate d'argent, jusqu'à ce qu'elles aient perdu 32 parties de leur poids, nous trouverons qu'il s'est déposé 34 parties de cuivre, 104 parties de plomb et 108 parties d'argent. Nous pourrions également démontrer que tout l'oxygène, combiné avec les métaux précipités, s'est porté sur le zinc dissous, et que son poids est représenté par 8 parties. Tous ces phénomènes seraient également produits par 28 parties de fer ; donc

	33 de zinc,
	28 de fer,
remplacent :	
	1 d'hydrogène,
	33 de cuivre,
	104 de plomb,
	108 d'argent;

donc elles sont leur équivalent ; mais chacune de ces quantités était combinée à 8 d'oxygène : donc elles s'équivalent réciproquement.

Voulons-nous démontrer l'existence des équivalents composés ? Rien de plus simple. Prenons 33 parties de zinc et dissolvons-les dans une quantité convenable d'acide sulfurique dilué, puis évaporons et chauffons à une température convenable pour chasser l'excès d'acide, mais incapable de décomposer le sulfate de zinc formé, dont le poids sera égal à 81 parties ; comme les 33 parties de zinc ont fixé 8 parties d'oxygène, ainsi que le démontrent les expériences qui précèdent ; il existe



donc 40 parties d'acide sulfurique dans le sulfate. Faisons dissoudre ce sulfate dans l'eau, et versons-y peu à peu de la potasse jusqu'à ce que la liqueur manifeste une très légère réaction alcaline; l'oxyde de zinc se précipitera; on le lavera avec soin, afin d'enlever les dernières traces du composé soluble, et les liqueurs seront évaporées à siccité, le sulfate de potasse ayant été maintenu à l'étuve jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, si nous le pesons, alors nous trouverons qu'il pèse 87 parties; en soustrayant de ce poids les 40 parties d'acide sulfurique, nous trouverons que 47 parties de potasse ont pris la place des 41 parties d'oxyde de zinc; et comme cette dernière quantité représente l'équivalent de l'oxyde de zinc, 47 représentera l'équivalent de l'oxyde de potassium; bien plus, les 40 parties d'acide sulfurique qui se sont combinées aux quantités précédentes représenteront l'équivalent de cet acide.

En agissant de même avec l'acide azotique, nous trouverions que 54 parties de cet acide se combinent aux quantités précédentes d'oxyde de zinc et de potassium; d'où nous concluons que ce nombre représente l'équivalent de cet acide, ce qui revient à dire que 54 d'acide azotique et 40 d'acide sulfurique s'équivalent, puisqu'ils peuvent se combiner à des quantités égales de base. Quant aux équivalents des composés organiques, on les détermine en faisant entrer les corps en combinaison soit avec des acides pouvant former des sels anhydres si ce sont des bases, soit avec des oxydes pouvant former également des combinaisons anhydres si ce sont des acides; si les composés sont neutres et volatils, on est convenu de rapporter leur équivalent au poids de 4 volumes de vapeur; s'ils sont neutres et



fixes, on se guide soit sur l'analogie de corps bien connus, soit sur les transformations; mais, dans ce dernier cas, il reste toujours du doute: il est donc préférable, quand la chose est possible, de les combiner avec un corps dont l'équivalent est connu.

Si les méthodes qui précèdent permettent de démontrer d'une manière irrécusable l'existence des équivalents, elles ne présentent pas une précision assez grande pour leur détermination exacte; aussi emploie-t-on pour obtenir ce dernier résultat, des procédés nombreux dont la description ne rentre pas dans notre sujet.

Nous ajouterons cependant que ces méthodes directes laissent quelquefois dans l'incertitude sur le choix de l'équivalent qui peut être un multiple ou un sous-multiple du nombre fourni par l'expérience; aussi a-t-on cherché à contrôler les équivalents par des méthodes dont nous parlerons plus loin.

Notons en terminant que dans l'évaluation des équivalents on fait usage de deux tables dont les unités de comparaison sont différentes; dans l'une on se sert de l'oxygène comme unité, et l'on représente son équivalent comme égal à 100; dans ce cas, celui de l'hydrogène est représenté par 12,5.

Prout, chimiste anglais, crut remarquer que tous les termes de la table de l'oxygène étaient des multiples par des nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène 12,5; il prit donc ce corps comme terme de comparaison, et fit son équivalent égal à l'unité. Des recherches faites, depuis quelques années, ont confirmé cette manière de voir pour un certain nombre de corps.

Dans l'enseignement, la table de l'hydrogène offre un incontestable avantage à cause de la simplicité des nombres qu'elle renferme; mais dans le calcul des ana-



lyses, la précision exige que l'on fasse usage des nombres de la table d'oxygène.

Du reste, rien de plus facile que de passer de l'une de ces tables à l'autre :

P représente-t-il un équivalent de la table de l'oxygène  $\frac{P}{12,5}$  sera l'équivalent correspondant de la table de l'hydrogène.

P est-il un équivalent de la table de l'hydrogène  $P \times 12,5$  sera le même équivalent comparé à l'oxygène.

**Loi des équivalents à chaleur spécifique égale —**

D'après cette loi, dont la découverte est due à Dulong et Petit, on définit les équivalents de la manière suivante :

*Les équivalents des corps sont les quantités pondérables qui possèdent la même capacité calorifique.*

Voici, du reste, comment ces deux illustres physiiciens formulaient leur loi :

*Le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant ; la chaleur spécifique des atomes des corps simples est donc constante pour tous.*

M. Regnault, par ses nombreuses et rigoureuses recherches sur les chaleurs spécifiques des corps simples et des corps composés, a découvert les deux lois suivantes qui se rapportent aux derniers :

1° *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.*

2° *Dans tous les corps composés de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.*



M. Regnault a signalé les circonstances qui s'opposent à ce que ces lois soient rigoureusement exactes.

Voici, du reste, la partie de son travail où il traite cette question.

« 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 augmentant de volume. Le résultat donné par l'expérience est donc un résultat complexe dans lequel heureusement la chaleur spécifique, proprement dite, domine assez pour que la loi élémentaire ne soit pas complètement voilée :

» Dans nos expériences, nous déterminons les capacités calorifiques des corps entre les mêmes limites de température; ces limites occupent nécessairement des positions très diverses sur l'échelle thermométrique de chaque substance; il est probable que pour avoir des nombres tout à fait comparables pour les chaleurs spécifiques de deux corps, il faudrait prendre ces chaleurs spécifiques à des points très différents de l'échelle du thermomètre à mercure; par exemple, les prendre pour les températures auxquelles ces corps présentent la plus grande analogie dans leurs propriétés physiques et chimiques, l'isomorphisme le plus complet.

» Nous voyons, en effet, souvent un corps composé doué d'un isomorphisme chimique parfait à une certaine température avec un certain corps, présenter à une autre température un isomorphisme tout aussi parfait avec un troisième.

» Ainsi, pour ne citer qu'un exemple bien connu, le sulfate de manganèse cristallise à une température inférieure à  $6^{\circ}$  avec 7 équivalents d'eau dans une forme identique avec le sulfate de fer cristallisé à la tempéra-



ture ordinaire; à tel point, qu'un cristal de sulfate de fer continue à se développer d'une manière régulière, si on le maintient plongé dans une solution saturée de sulfate de manganèse au-dessous de  $6^{\circ}$ .

» La dissolution de ce même sulfate de manganèse donne des cristaux avec 5 atomes d'eau, et d'une forme tout à fait incompatible avec la première, quand elle est maintenue à une température comprise entre  $7^{\circ}$  et  $20^{\circ}$ .

» Enfin, entre  $20^{\circ}$  et  $30^{\circ}$  le sulfate de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau; sa forme cristalline, différente des deux premières, est maintenant identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à  $80^{\circ}$ .

» Les isomorphismes chimiques d'un même corps peuvent donc changer complètement avec la température; cette circonstance doit nécessairement exercer une influence sensible sur les variations des chaleurs spécifiques, la loi précédente paraissant s'appliquer d'autant plus rigoureusement à deux substances que leur isomorphisme est plus parfait.

» Les corps qui se ramollissent entre les limites de température pour lesquelles on détermine leur chaleur spécifique renferment, outre leur chaleur spécifique et leur chaleur latente de dilatation, une portion notable de leur chaleur de fusion ou de désagrégation.

» Cette fusion lente et progressive des corps qui passent par l'état de mollesse rend très incertaine la détermination de la chaleur latente qui est propre au changement d'état.

» Certains corps, principalement les oxydes, prennent dans la nature, ou par une forte calcination, un grand état d'agrégation qui correspond toujours à



une diminution notable dans leur chaleur spécifique (1).

» La nature chimique des corps subit ainsi souvent une altération complète.

» Le corps dont les propriétés acides ou basiques étaient très prononcées avant le changement d'état, devient quelquefois complètement indifférent. Il n'est pas étonnant qu'un changement aussi complet dans les propriétés physiques et chimiques en amène un tellement grand dans la chaleur spécifique du corps, que celui-ci sorte de la classe dans laquelle il devait se trouver naturellement par sa formule. »

Mais si les chaleurs spécifiques peuvent rendre de grands services lorsqu'il s'agit de la constitution moléculaire des corps, il faudrait bien se garder de considérer les données qu'elles fournissent comme absolues lorsqu'il s'agit de la détermination des *équivalents chimiques*; car, sans parler des différences que peuvent entraîner les méthodes employées, entre les mains d'expérimentateurs également habiles, puisque MM. Dulong et Petit admettent le nombre 37, et M. Regnault le nombre 40, comme produit constant de la multiplication du poids atomique par la chaleur spécifique, il faut ajouter que le même corps, pris dans des circonstances différentes, ainsi que l'indique lui-même M. Regnault, peut présenter des capacités calorifiques qui peuvent varier entre des nombres assez éloignés : ainsi le *cuivre forgé* possède une capacité calorifique représentée par les nombres 0,09332 et 0,09360, tandis que celle de *cuivre recuit* est 0,09515. En calculant l'équivalent du cuivre

(1) Ne serait-ce pas le phénomène de *Thermophorescence* signalé par MM. Favre et Silbermann dans le diamant calciné?



avec 0,09360, nous avons obtenu 428, tandis que le nombre 0,09515 n'a donné que 420. L'équivalent admis pour le cuivre, d'après les expériences chimiques, est 396.

Malgré ces différences, la capacité calorifique du cuivre fixe l'équivalent de ce métal, tandis que l'expérience chimique laissait dans l'incertitude, puisque 100 d'oxygène se combine à 395 et à 790 de cuivre.

Le carbone offre des différences plus grandes encore. Ainsi, le charbon de bois a pour chaleur spécifique 0,2415, et le diamant 0,14687. En divisant ces nombres par 40, on obtient pour équivalent du charbon 165, et pour celui du diamant 272; cependant les expériences de M. Dumas ont démontré que l'équivalent du carbone était égal à 75.

Ces exemples démontrent que les groupements moléculaires qui interviennent dans les phénomènes chimiques sont souvent très différents de ceux qui interviennent dans les phénomènes calorifiques, et que, par suite, la loi des chaleurs spécifiques ne saurait servir que comme moyen de contrôle des équivalents fournis par la méthode chimique, lorsqu'il reste quelques doutes sur le choix du nombre qui les représente.

**Loi des volumes ou des atomes.** — D'après cette loi, on définit les atomes de la manière suivante :

*Les atomes d'un corps ne sont autre chose que le poids de leur unité de volume.*

Voici quelle fut l'origine de cette loi qui jeta dans la science et dans les esprits une perturbation dont on retrouve encore aujourd'hui les traces, et qui remit en discussion l'existence ou la non-existence des atomes ou de la *divisibilité limitée* de la matière; de là le nom



de *théorie atomique* sous lequel elle est le plus généralement connue.

En 1805, de Humboldt et Gay-Lussac trouvèrent que 1 volume d'oxygène se combine toujours à 2 volumes d'hydrogène pour former de l'eau. Ce rapport si simple engagea Gay-Lussac à faire de nombreuses expériences sur les combinaisons des gaz entre eux.

Quelques années plus tard, il publia que les volumes des gaz qui se combinent présentent toujours entre eux des rapports très simples, et, de plus, que le volume du corps composé obtenu, lorsqu'il était gazeux et volatil, offrait également une relation très simple avec le volume des composants. Ainsi, 1 volume d'oxygène, combiné à 1 volume d'azote, donne 2 volumes de bioxyde d'azote; 1 volume d'oxygène combiné à 2 volumes d'hydrogène, forme 2 volumes de vapeur d'eau; 2 volumes d'azote combinés à 6 volumes d'hydrogène, donnent 4 volumes d'ammoniaque.

Des expériences si précises de Gay-Lussac sortit la *théorie atomique*, qui du reste n'eut qu'une durée éphémère et vint se confondre avec la *théorie des équivalents*, tels qu'ils sont encore admis aujourd'hui.

Dans cette *théorie atomique* on admettait que des volumes égaux de gaz renfermaient un nombre égal d'*atomes* placés à des distances égales. On invoquait, à l'appui de cette hypothèse, l'unité d'action du calorique et de la pression sur tous les gaz; puis, continuant à raisonner, on disait: Puisque deux volumes égaux de gaz renferment le même nombre d'atomes, les poids de ces derniers devront être entre eux comme leur densité, et alors représentant le poids de l'*atome* de l'oxygène par 100, on s'en servit comme terme de comparaison pour les atomes des autres gaz. C'est ainsi que l'on



trouva, pour le poids de l'atome d'hydrogène, 6,25 ; pour celui du carbone, 37,5. De là ces formules que l'on rencontre dans les ouvrages publiés il y a une vingtaine d'années, et que les élèves de notre époque ont tant de peine à comprendre lorsqu'elles leur tombent sous les yeux. Quelques mots suffisent cependant pour faire disparaître la difficulté. Prenons pour exemple la formule de l'eau :

Dans la théorie atomique on représente ce corps par la formule  $H^2O$ .

Dans la théorie des équivalents par la formule  $HO$ .

Pourquoi ? parce que dans la première formule on représente *les volumes* qui se sont combinés, tandis que dans la seconde, on représente *des poids*. Si donc nous faisons la somme des poids des volumes représentés par  $H^2O$ , nous devons retrouver l'équivalent de l'eau qui est égal à 112,5. En effet, 1 vol. d'oxygène pèse 100, 1 vol. d'hydrogène pèse 6,25, qui multiplié par 2 égale 12,5 ; donc, en faisant la somme, on obtient 112,5, nombre égal à celui que donne la formule  $HO$ , qui, nous le répétons, représente *des poids*.

Ce qui revient à dire : L'équivalent 100 d'oxygène égale 1 volume ; l'équivalent 12,5 de l'hydrogène représente 2 volumes.

Les partisans des atomes admettaient donc l'indivisibilité chimique des molécules gazeuses. Cependant l'examen le plus superficiel ne permet pas d'admettre cette manière de voir. En effet, 1 vol. de chlore se combine à 1 vol. d'hydrogène pour former 2 vol. d'acide chlorhydrique, corps présentant des propriétés bien distinctes de celles du chlore et de l'hydrogène, et comme il occupe un volume égal à la somme des volumes des composants, il faut admettre l'une des deux



hypothèses suivantes : Ou les atomes d'hydrogène et de chlore se sont combinés pour former des atomes d'un volume double de celui des atomes simples, et éloignés les uns des autres par des distances deux fois plus considérables que celles qui les séparaient dans les gaz simples; ou il existe dans le gaz composé le même nombre d'atomes que dans les gaz composants et placés à la même distance.

La première hypothèse ne saurait être admise; car l'acide chlorhydrique, placé loin de son point de liquéfaction, obéit aussi bien à la loi de Mariotte que les gaz simples permanents.

Quant à la seconde, si on l'admet, il faut convenir que les atomes se sont divisés en *deux parties*. Que devient alors le mot *atome*? que devient elle-même la théorie atomique?

Pour résoudre la difficulté, voici alors comment on définit les atomes :

Les atomes sont les *groupes* de molécules chimiques qui existent *isolées* dans les gaz.

Mais si les atomes n'existent pas, pourquoi conserver la théorie atomique? peut-elle rendre de grands services? Non, car les atomes ne sont pas des quantités qui puissent se remplacer réciproquement et un à un dans les combinaisons, tandis que les équivalents représentent des masses qui non seulement se combinent, mais encore se remplacent dans les réactions.

Je passe du reste sous silence les difficultés que présente la détermination des atomes des corps non volatils. La loi de Gay-Lussac n'en reste pas moins intacte et conserve toute son importance; elle peut même rendre les plus grands services dans une foule de problèmes de philosophie chimique.



**Loi de l'isomorphisme.** — La loi de l'isomorphisme, découverte par M. Mitscherlich, permet, dans certains cas, de fixer l'équivalent des corps. D'après cette loi, nous dirons :

*Les équivalents sont les quantités pondérales des corps qui se remplacent dans les composés sans en changer la forme.*

Les premières notions sur cette loi sont dues aux travaux de Gay-Lussac, qui observa qu'un cristal d'alun à base de potasse, placé dans une solution d'alun à base d'ammoniaque, y grossissait sans que sa forme se modifiât. Ces faits furent vérifiés par M. Beudant, qui découvrit un certain nombre de faits semblables.

M. Mitscherlich, à la suite de ses recherches sur les corps cristallisés, arriva à des conclusions qu'il a formulées de la manière suivante :

*Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière, et qui peuvent se remplacer dans un cristal, sans en modifier la forme fondamentale, bien que les angles éprouvent de légères altérations dans leur valeur.*

*Les composés isomorphes ont une composition semblable, et sont, en général, formés du même nombre d'équivalents.*

Cette loi, dont il est nécessaire de faire usage dans certains cas particuliers, a beaucoup perdu de son importance depuis la découverte des nombreux faits de dimorphisme et de polymorphisme que possède aujourd'hui la science.

Pour ne citer qu'un seul fait, le carbonate de chaux présente deux formes incompatibles : il est cristallisé en rhomboèdre dans le spath d'Islande, et en prisme droit, à base rectangle, dans l'arragonite; du reste, dans nos laboratoires, nous pouvons reproduire à volonté ces deux formes en décomposant un sel de chaux par un carbonate alcalin à la température ordinaire ou à la



température de l'ébullition. D'après la loi de l'isomorphisme, nous devrions admettre que ces deux corps sont des composés chimiques différents; mais les recherches de MM. Biot et Thenard ont démontré depuis longtemps qu'ils présentaient identiquement la même composition chimique.

En résumé, si la méthode chimique est la seule qui puisse fournir aux chimistes des équivalents exacts, comme il arrive quelquefois que, de cette manière, on hésite entre un nombre, ses multiples et ses sous-multiples, les capacités calorifiques et l'isomorphisme peuvent être employés avec avantage pour résoudre la difficulté. On peut même, dans quelques cas, se servir des volumes spécifiques.

A l'aide des faits qui précèdent, nous avons démontré l'existence des équivalents et les lois qui permettent de les déterminer. Examinons actuellement les lois qui président à leur rôle *dynamique*.

Les équivalents représentent des *masses simples* ou des *masses composées*; l'existence de ces dernières suppose donc l'union de deux ou plusieurs *masses simples*. Quelles sont les lois qui président à ces combinaisons? On admet que ce sont les lois des affinités chimiques et des attractions électriques.

Nous avons déjà formulé plus haut notre opinion sur l'affinité chimique: pour nous c'est la *résultante* de forces nombreuses dont nous ne connaissons sans doute qu'un petit nombre; telles sont la cohésion, le calorifique, l'état, la solubilité, la tension, l'état électrique, la lumière, etc.; et encore ne nous est-il pas possible, dans l'état actuel de la science, de calculer l'intervention de chacune de ces forces dans les phénomènes chimiques. En admettant même que les forces énoncées



ci-dessus soient les seules qui déterminent les combinaisons, il faudrait, afin de pouvoir calculer *mathématiquement* les réactions que l'on veut produire, connaître les coefficients de toutes ces forces pour les diverses circonstances dans lesquelles nous opérons.

Ces principes posés, le mot *affinité* est très convenable pour représenter la *tendance* que présentent les corps à se combiner.

**Loi des affinités.** — *Les corps présentent d'autant plus d'affinité qu'ils possèdent des propriétés plus opposées.*

Ainsi formulée, cette loi ne saurait s'appliquer aux phénomènes chimiques de la vie, dont nous ne connaissons pas même les premières lois, et bien qu'elle ne s'applique qu'aux réactions produites par les chimistes et qu'elle soit le résultat de nombreuses observations, elle présente encore quelques exceptions importantes même parmi les corps simples. Ainsi le carbone et l'azote, si différents des métaux par leurs propriétés chimiques, ne se combinent avec ces derniers que dans des circonstances exceptionnelles, tandis que l'arsenic, qui présente tant de ressemblance avec les métaux, se combine tout à la fois et avec les métaux et avec les métalloïdes; aussi voyons-nous ce corps rangé tantôt parmi les métalloïdes, tantôt parmi les métaux. Si des composés inorganiques nous passons aux corps organiques, nous voyons que la loi des affinités ne laisse plus prévoir qu'un petit nombre de faits; de là une nouvelle loi que nous aurons à étudier plus loin, et qui procédant au contraire des composés organiques, remontera jusqu'aux composés minéraux pour les embrasser dans un seul système.

Cependant telle qu'elle est formulée plus haut, la loi



des affinités n'en a pas moins rendu d'immenses services et en rend encore, car elle est le résultat de l'expérience, et lorsqu'elle a formulé un fait, elle le reproduit constamment dans les mêmes circonstances.

Ainsi la classification des métaux d'après leur affinité pour l'oxygène, telle que l'a établie M. Thenard, est absolue, lorsqu'on se met dans les conditions où s'est placé l'illustre doyen de la chimie, et cette classification, si simple en apparence, constitue, à notre avis, une des lois les plus vastes de la chimie, et que nous formulerons ainsi : *Tout métal placé dans une section précédente déplacera les métaux des sections qui suivent; tout composé binaire oxygéné d'une section déplacera les composés binaires oxygénés des sections suivantes.* Mais, dira-t-on, l'illustre auteur de la classification s'est chargé lui-même de prouver combien elle est artificielle en décomposant l'oxyde de *potassium* par le fer !

Cet argument serait sans valeur ; car si, au lieu de prendre comme terme de comparaison d'une nouvelle classification l'oxyde d'hydrogène, on prenait l'oxyde de *potassium*, par exemple, à une température très élevée, on obtiendrait certainement des groupes bien différents de ceux de la classification actuelle. Il serait donc très important de classer les métaux d'après leur affinité pour les autres métalloïdes, ainsi que M. Thenard l'a fait pour l'oxygène ; on arriverait ainsi à formuler des lois qui permettraient de prévoir une foule de réactions.

Nous ne saurions donc nous associer aux reproches amers adressés aux chimistes qui ont construit expérimentalement des tables d'affinités, et nous irons même jusqu'à dire que si jamais on parvient un jour à connaître l'affinité comme force complexe, ce sera en multi-



pliant ces tables tout en se plaçant dans les circonstances de réaction les plus variées.

**Loi des équivalents calorifiques.** — MM. Favre et Silbermann ont trouvé que si le rapport de la chaleur dégagée par la combustion et le poids des équivalents n'était pas constant, il existe au contraire une certaine relation lorsqu'il s'agit de l'affinité, ainsi que le prouvent les tableaux qui suivent, et dans lesquels les corps se trouvent presque tous rangés dans le même ordre que dans les tableaux obtenus par les méthodes chimiques.

*Équivalents calorifiques représentant la chaleur dégagée par une combinaison binaire formée équivalent à équivalent.*

Métaux.	Oxydes.	Chlorures.
Hydrogène . . . . .	»	40192
Potassium . . . . .	76238	97091
Sodium . . . . .	73510	94326
Zinc . . . . .	35751	56567
Fer . . . . .	32554	53350
Cuivre . . . . .	13684	34500
Plomb . . . . .	21808	42664
Argent . . . . .	2808	18049

*Équivalents calorifiques des combinaisons binaires à l'état de dissolution.*

Métaux.	Oxydes.	Chlorures.
Hydrogène . . . . .	»	40192
Potassium . . . . .	76236	97091
Sodium . . . . .	76510	94326
Zinc . . . . .	»	56567
Fer . . . . .	»	53350
Cuivre . . . . .	»	34500

*Équivalents calorifiques des composés binaires effectivement ou fictivement solubles.*

Métaux.	Oxydes.	Chlorures.
Hydrogène . . . . .	34462	23783
Potassium . . . . .	»	100960
Sodium . . . . .	»	94847



Zinc . . . . .	42441	50296
Fer. . . . .	37528	49651
Cuivre . . . . .	21885	29524
Plomb . . . . .	27675	44738
Argent. . . . .	6113	34800

Il est curieux de voir le zinc dégager constamment plus de chaleur que le fer ; il est probable qu'il pourrait le déplacer dans quelques cas.

En cherchant à mettre en rapport la chaleur dégagée avec l'énergie des affinités chimiques, on placerait les métalloïdes étudiés dans l'ordre suivant, d'après les combinaisons de chacun de ces métalloïdes avec le même métal :

Chlore,  
Brome,  
Oxygène,  
Iode,  
Soufre,

Et pour les métaux étudiés, on observerait l'ordre suivant, qui serait le même, soit que l'on considère la série des oxydes, des chlorures, bromures, iodures et enfin des sulfures.

Potassium,  
Sodium,  
Zinc,  
Fer,  
Plomb,  
Cuivre,  
Argent.

Il est clair que cet ordre s'accorde assez bien avec les conclusions que l'on déduirait de l'ensemble des réactions chimiques et de la stabilité des composés formés.



## Équivalents calorifiques des bases.

Protoxydes basiques.	Acides	
	sulfurique.	azotique.
Potasse. . . . .	16083	15510
Soude . . . . .	15810	15283
Oxyde d'ammonium.	14690	13676
Magnésie. . . . .	14440	12840
Oxyde de manganèse.	12075	10850
Oxyde de nickel . . .	11932	10450
Oxyde de cobalt . . .	11780	9956
Protoxyde de fer. . .	10872	9648
Oxyde de zinc . . . .	10455	8323
Oxyde de cadmium. .	10240	8116
Oxyde de cuivre. . . .	7720	6400

Il est important de noter que la même base ne dégage pas la même quantité de chaleur en se combinant à deux acides différents.

Malgré les faits nombreux que nous avons signalés, il reste encore beaucoup à faire. Que connaissons-nous, en effet, des actions chimiques? Ce qu'elles produisent à froid ou à chaud : *le froid*, c'est la température de 15 à 25 degrés ; *le chaud*, c'est la température de 100 à 350 degrés, et encore cette dernière n'est-elle fréquemment employée que depuis la découverte des *ammoniaques organiques* par M. Würtz ; et si nous connaissons un certain nombre de réactions qui se passent à des températures plus élevées, il faut bien convenir que nous connaissons peu les lois auxquelles elles obéissent.

Que savons-nous de l'intervention du *temps* dans les phénomènes chimiques? Si, dans quelques circonstances, le calorique peut le remplacer, il est évident qu'il ne saurait le suppléer dans tous les cas.

Distinguons donc bien les affinités déduites de l'ex-



périence des *affinités* que sans doute un jour on parviendra à calculer quand on connaîtra la *valeur numérique* de toutes les forces qui sollicitent les corps à se combiner, et celles qui s'opposent à leur combinaison.

On voit en résumé que, d'après la loi des affinités, deux corps simples *dissemblables* s'unissent pour former un composé binaire; deux composés binaires *dissemblables* se combinent à leur tour, mais à la condition de renfermer un élément commun pour former un composé ternaire, etc.

**Loi des attractions électriques.** — Cette loi est excessivement simple : *Les corps qui possèdent des électricités contraires s'attirent et se combinent; les corps qui possèdent des électricités de même nature se repoussent et ne se combinent pas.* Il est évident qu'ici, comme pour l'affinité, il faut que les *circonstances soient favorables*: c'est dire que d'autres *forces* interviennent, forces tout aussi peu connues que celles dont nous avons déjà parlé.

L'électricité intervient-elle dans les actions chimiques? Nul doute, puisque toute action chimique produit de l'électricité, ainsi que l'ont démontré les recherches de Davy, de Berzelius, de Faraday, de Wollaston, de MM. de la Rive, Becquerel et Despretz. Donc, qu'elle intervienne comme force *positive* en produisant l'action, ou comme force *négative*, c'est-à-dire s'y opposant, il est évident qu'elle intervient. N'est-ce pas à l'aide de la pile que Davy décomposa la potasse? N'est-ce pas à la suite de cette découverte et de plusieurs autres qu'il établit sa théorie de l'électricité pour expliquer toutes les actions chimiques?

Que l'électricité ne soit pas la seule force chimique, c'est aujourd'hui un fait parfaitement démontré, il n'en



est pas moins vrai qu'un courant électrique assez puissant décompose tous les corps complexes.

Agit-on sur un sel à l'aide d'une pile peu énergique? L'oxyde se rend au pôle négatif, l'acide au pôle positif. Fait-on agir sur l'oxyde et l'acide séparés, un courant plus énergique et le radical de l'acide ou le métal de l'oxyde se rendra au pôle négatif et l'oxygène au pôle positif.

Ainsi tout corps complexe soumis à l'action de l'électricité se sépare en deux molécules plus simples : quoi donc de plus naturel en apparence que cette théorie dualistique que nous aurons à examiner, et qui n'avait pas la prétention d'expliquer la constitution des corps, mais de faire prévoir la nature des molécules qu'on en pouvait extraire dans un cas donné?

Puisque tout composé binaire soumis à l'action de la pile se décompose, que l'un de ses éléments se rend au pôle positif et l'autre au pôle négatif, il faut donc qu'ils possèdent des électricités différentes. Chaque corps pourra d'ailleurs tour à tour jouer le rôle d'élément positif dans une combinaison, et d'élément négatif dans une autre. Le plus électro-négatif sera celui qui jouera le rôle d'élément négatif vis-à-vis du plus grand nombre d'autres. On avait, d'après ces principes, classé les corps simples par ordre d'électricité. Nous regrettons d'avoir vu disparaître ces tables, ainsi que celles des affinités, de nos ouvrages de chimie modernes; car, si comme lois générales, elles n'offrent rien d'*absolu*, elles fournissent cependant des données précieuses dans certains cas déterminés.

D'après la théorie électrique, deux corps simples d'électricité différente se combinent pour former un composé binaire, deux composés binaires d'électrités



différentes se combinent à leur tour et ainsi jusqu'aux composés les plus complexes.

Mais la loi des attractions électriques, de même que la loi des affinités, présentait de nombreuses lacunes que les lois suivantes tendent à faire disparaître.

**Loi de Faraday, sur les équivalents électrochimiques.**

Cette loi remarquable se formule ainsi :

*Lorsqu'un même courant traverse simultanément plusieurs électrolytes différents, les poids des éléments qu'il sépare dans tous ces électrolytes, sont entre eux comme les équivalents chimiques.*

**Loi de M. de la Rive.**— *Toutes les fois qu'il y a combinaison chimique entre deux atomes, il y a développement d'un courant électrique, dont l'intensité dépend de la nature relative des deux atomes. Toutes les fois qu'il y a décomposition chimique, et par conséquent séparation de deux atomes, il y a aussi production d'un courant électrique de même intensité que celui qui résulte de la combinaison des deux mêmes atomes, mais dirigé en sens contraire ; l'intensité des courants développés dans les combinaisons et dans les décompositions est exactement proportionnelle au degré d'affinité qui règne entre les atomes dont la combinaison ou la séparation a donné naissance à ces courants.*

**Lois électriques de Matteucci.**

« 1° Lorsqu'un courant traverse un liquide composé de deux autres liquides décomposables, simplement mêlés, la somme des deux quantités décomposées est équivalente chimiquement à la quantité qu'une



autre combinaison aurait donnée directement par le même courant dans le même temps ; ainsi si un courant traverse en même temps de l'eau, puis un mélange d'acide chlorhydrique et d'un chlorure, la somme du chlorure et de l'acide décomposé est équivalente à celle de l'eau décomposée séparément.

» 2° Les composés binaires de premier ordre, c'est-à-dire les oxydes, les chlorures, les iodures, etc., se laissent décomposer de la même manière que lorsqu'ils sont passés à l'état de combinaisons binaires du deuxième ordre ; c'est ainsi qu'on obtient la même quantité de métal au pôle négatif, soit qu'on décompose l'oxyde de plomb, le chlorure ou l'iodure du même métal, soit qu'on décompose l'acétate de plomb, le borate de plomb fondu ; il en est de même du chlorure et du nitrate d'argent : les quantités décomposées sont, relativement aux métaux obtenus, équivalentes à l'eau décomposée dans le même temps.

» 3° La loi de l'action chimique définie du courant voltaïque (loi de Faraday), ne se vérifie que dans les combinaisons formées d'un équivalent d'une substance avec l'équivalent d'une autre substance.

» 4° Si l'une des substances a plusieurs équivalents, on trouve toujours que la quantité de substance est moindre que celle des équivalents simples.

» 5° Cette diminution dans la quantité de substance décomposée irait beaucoup plus vite que le nombre des équivalents. Lorsque les équivalents sont 1 et 2, la quantité décomposée est réduite à moitié ; si ces équivalents sont 1 et 3, cette quantité est réduite au sixième ; cette diminution subsiste quel que soit l'équivalent multiplié.

» 6° Cette déperdition a lieu également dans les com-



binaisons binaires du premier ordre, mais dans une proportion moindre.

» 7° On peut conclure des lois qui précèdent qu'une combinaison d'un équivalent avec quatre autres ne doit pas se laisser sensiblement décomposer. »

M. Favre a communiqué il y a quelque temps à l'Académie des sciences un mémoire sur les quantités de chaleur dégagées pendant les actions chimiques. Nous formulons la loi qui extraite de ce travail se rapporte le plus directement à notre sujet.

**Loi de M. Favre.**

« Le temps nécessaire pour la décomposition d'un poids donné d'eau est proportionnel à l'intensité du courant. »

L'électricité ne produit pas seulement des combinaisons et des décompositions; mais elle modifie profondément l'affinité en produisant les phénomènes d'isomérisie les plus curieux, ainsi que le prouvent les recherches de M. Schönbein, celles de M. de la Rive, et celles de MM. Ed. Becquerel et Frémy sur la transformation de l'oxygène ou ozone sous l'influence de l'électricité.

Toutes les lois qui précèdent permettent bien de prévoir quand deux corps se combineront ou se sépareront, mais elles ne sauraient faire prévoir tous les cas dans lesquels les corps forment des combinaisons; la découverte de la loi suivante a permis de combler cette lacune, tout en fixant les idées sur la composition des corps les plus complexes.

**Loi des proportions multiples.** — La loi des proportions multiples, qui a été découverte par Dalton,



vérifiée par Wollaston et un grand nombre d'autres chimistes, peut se formuler de la manière suivante :

*Toutes les fois que deux corps en se combinant peuvent former plusieurs composés, la quantité de l'un d'eux restant constante, les quantités de l'autre croissent comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5...*

Cette loi qui forme pour ainsi dire le corollaire nécessaire de la loi des équivalents, se vérifie à chaque instant par l'expérience ; prenons en effet les combinaisons que forme l'azote avec l'oxygène, nous obtiendrons la série suivante :

14	azote se combinent à	8	oxygène et forment	AzO.
14	— — —	16	— — —	AzO <sup>2</sup> .
14	— — —	24	— — —	AzO <sup>3</sup> .
14	— — —	32	— — —	AzO <sup>4</sup> .
14	— — —	40	— — —	AzO <sup>5</sup> .

On le voit, dans ces composés, la quantité d'azote reste la même, tandis que les quantités d'oxygène croissent comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5, ainsi que l'indiquent les coefficients de son symbole dans les formules du protoxyde et du bioxyde d'azote, ainsi que dans celles des acides azoteux, hypo-azotique et azotique.

Les exceptions que semble présenter la loi des proportions multiples ne sont qu'apparentes : en effet, les sesqui-oxydes peuvent être considérés comme formés de  $MO + MO^2$ , les oxydes de la forme  $M^3O^4$ , se comportent comme s'ils étaient formés de  $MO + M^2O^3$ , et il est très probable que les corps qui présentent une composition plus complexe, rentreront un jour dans cette loi quand leur histoire sera mieux connue.

La loi des proportions multiples, transportée des composés inorganiques à l'analyse organique, rend les plus éminents services ; elle permet de rectifier les résultats



obtenus et de les contrôler : admettons qu'on ait par suite de l'analyse d'un corps neutre non volatil, trouvé la formule  $C^m H^n O^{\frac{p}{2}}$ ; de deux choses l'une, ou l'analyse est mauvaise, ou elle est bonne. Obtient-on d'une nouvelle expérience les mêmes résultats, on en conclut que la formule de la substance analysée doit être  $C^{2m} H^{2n} O^p$ , ou un multiple de cette formule.

**Lois des doubles décompositions ou de Berthollet.** — Nous avons cru devoir placer ces lois après toutes celles qui précèdent, parce qu'elles embrassent pour ainsi dire le rôle *dynamique* des équivalents dans les cas les plus complexes. Bien que Berthollet n'ait pas dans sa *Statique chimique* formulé les lois qui portent son nom, toutes les expériences présentent une telle tendance vers la même conclusion, que cette dernière est facile à tirer.

Berthollet admet en général que toutes les réactions qui se passent dans les solutions sont dues à la cohésion. Cependant, dans une note, il indique qu'elles peuvent bien être dues à l'action *dissolvante de l'eau*.

Nous formulerons donc les lois de Berthollet, non pas comme il l'eût fait lui-même, mais telles qu'elles ont été modifiées par une longue observation.

#### Réactions dans les solutions

1° Toutes les fois que dans la solution d'un sel contenant un acide insoluble ou volatil on verse un acide plus soluble ou plus fixe à la température à laquelle on opère, l'acide du sel est déplacé.

2° La loi précédente s'applique également aux bases.

3° Lorsque dans le mélange des solutions de deux ou



plusieurs sels il existe les éléments d'un sel insoluble, ou moins soluble, ou plus volatil, dans les circonstances où l'on opère, il y a échange d'acide et de base et formation de ces derniers sels.

Nous examinerons plus loin l'action d'un acide présentant à peu de chose près la même solubilité ou la même fixité que l'acide contenu dans les sels.

#### Réactions par la voie sèche.

4° Toutes les fois que l'on fait réagir sur un sel un acide ou une base plus fixes que l'acide ou la base du sel sur lequel on opère, ces derniers sont mis en liberté.

5° Quand, dans un mélange de deux ou plusieurs sels, se trouvent les éléments d'un ou de plusieurs sels fusibles ou volatils à la température à laquelle on opère, ces sels prennent toujours naissance.

Nous pourrions citer de nombreux exemples à l'appui des lois qui précèdent; mais elles ont été vérifiées par un si grand nombre d'expériences, qu'elles sont presque devenues des *axiomes* de chimie; et l'application de quelques unes de ces lois, faite par M. Balard à l'extraction des sulfates de soude et de potasse et autres, dont les éléments existent dans les eaux mères des *marais salants*, est une preuve évidente de l'importance scientifique et industrielle de ces lois.

Examinons le cas d'une solution saline renfermant un acide et une base solubles et fixes, dans laquelle on verse un acide ou une base présentant à peu près la même fixité et la même solubilité que ceux du sel, soit encore un excès de la base ou de l'acide du sel.

Les acides se partagent-ils les bases? les bases se partagent-elles l'acide? Se forme-t-il des sels acides? se forme-t-il des sels basiques? des sels doubles?



On comprend tout ce que présente de difficultés la solution de ce problème. Vient-on à évaporer, on change les conditions, et, par suite, on obtient des résultats qui induisent en erreur.

Berthollet, dont les idées sur les équivalents étaient loin d'être précises, pensait que les corps agissaient en raison de leur masse, de telle sorte que, dans le cas qui nous occupe, il admettait, sans hésiter, que la base se partageait entre les deux acides, ou que l'acide se partageait entre les deux bases, parce que, en évaporant ses liqueurs, il obtenait toujours deux sels.

Dans le cas où l'on avait ajouté un excès de la base ou de l'acide contenus dans le sel, il y avait formation d'un sel basique ou d'un sel acide.

La manière de voir qui précède est parfaitement exacte lorsqu'on examine les produits de l'évaporation; mais en la transportant à la solution saline elle-même, on tombait dans l'erreur.

M. Bunsen a formulé, d'après ses recherches, les lois suivantes, qui rectifient expérimentalement quelques-unes des opinions émises par Berthollet, et font rentrer tous les faits dans la loi des équivalents et celle des proportions multiples :

» 1<sup>o</sup> Lorsqu'on met le corps A en présence de deux ou plusieurs autres B, B'... en excès, et qu'on les place dans les circonstances les plus favorables à leur union, le corps A prend de chacun d'eux B, B'... des quantités qui sont toujours entre elles dans un rapport simple. Il en résulte que lorsque 1, 2, 3, 4, ou plus d'atomes de l'une de ces combinaisons apparaissent, il s'en forme 1, 2, 3, 4, ou plus de l'autre.

» 2<sup>o</sup> Quand il se produit de cette manière 1 atome du composé A+B et 1 atome du composé A+B', on peut



augmenter la masse du corps B en présence de celle de B', jusqu'à un certain point, sans que ce rapport atomique change. Mais si l'on dépasse alors une certaine limite, le rapport atomique qui était de 1:1 change brusquement, et devient 1:2, 1:3, 2:3, et ainsi de suite. On peut alors augmenter de nouveau la masse de l'un des corps sans que ce rapport atomique change, jusqu'au moment où ayant atteint une seconde limite, le rapport des corps change de nouveau, et ainsi de suite.

» 3° Quand un corps A en agissant sur la combinaison du composé B C, la réduit en produisant le composé A B et mettant C en liberté, et que C peut à son tour réduire la nouvelle combinaison A B, il arrive en dernière analyse que la portion réduite de B+C se trouve dans un rapport atomique simple avec celle qui ne l'a pas été.

» 4° On peut aussi pour ces réductions augmenter la masse de l'un des corps mis en présence, sans changer leur rapport chimique, jusqu'au moment où, ayant atteint une certaine limite, il passe brusquement à une autre série dans laquelle les corps restent cependant toujours dans un rapport simple et entier.....»

De son côté M. Malagutti a publié sur le même sujet un travail dont voici les conclusions: «L'étendue de la décomposition réciproque de deux sels est en raison des affinités propres à leurs principes constituants et au mode de distribution de ces principes; ce qui revient à dire que lorsque dans un couple salin, la base et l'acide les plus forts se trouvent primitivement réunis, la décomposition est toujours moindre que la moitié de l'équivalent; elle dépasse toujours la moitié, lorsque la base et l'acide les plus forts sont séparés dans les deux sels. »



Mais, grâce aux importants travaux de MM. Favre et Silbermann sur la chaleur, la question précédente se trouve complètement résolue.

Voici sur quels principes repose la démonstration de ces laborieux savants :

Si l'on prend 1 gramme d'une base B et l'équivalent correspondant d'un acide A, et qu'on opère en présence de l'eau, il se dégagera une certaine quantité de calorique. En répétant la même expérience, on obtient des nombres qui concordent, ce qui est une garantie de précision, et permet d'obtenir une moyenne.

En répétant l'expérience précédente, mais en employant 2, 3 ou 4 fois l'équivalent de l'acide, s'il y a encore combinaison, il devra se dégager une quantité de calorique plus considérable que dans la première expérience. Mais, ainsi qu'on pourra s'en convaincre par les nombres ci-dessous, il se dégage toujours la même quantité de calorique, quelle que soit la quantité d'acide employée quand on opère dans une quantité d'eau suffisante pour retenir en dissolution tout le sel acide, tandis qu'au contraire il y a dégagement de calorique plus considérable lorsque se déposent les premiers cristaux du sel acide.

Voici les conclusions de MM. Favre et Silbermann :

*Il semblerait donc qu'un acide peut exister en présence d'un sel neutre dissous contenant le même acide, sans qu'il y ait combinaison, du moins immédiatement, comme si les molécules présentaient une résistance à la formation d'un composé à raison de leur inertie.*

*Les phénomènes de ce genre surprendront moins, en les rapprochant d'actions déjà connues des chimistes. Ne sait-on pas, en effet, que l'acide métaphosphorique et pyrophosphorique peuvent se dissoudre dans un excès d'eau, sans con-*



tracter de combinaison chimique immédiate avec ce liquide pour former  $\text{PO}^5, 3\text{HO}$  ?

Tableau indiquant les quantités de chaleur dégagées par les bases avec un ou plusieurs équivalents d'acide.

1 gram. de	donne avec acide	équivalent	dans eau	calories.
Potasse.	Oxalique.	1	beaucoup . . . . .	301,2
—	—	2	» . . . . .	299,0
—	—	2	peu . . . . .	367,8
—	—	4	peu à 16° . . . . .	609,4
—	—	4	peu à 13° . . . . .	648,0
—	—	4	peu à 11° . . . . .	672,0
Soude.	—	1	beaucoup . . . . .	443,6 (1)
—	—	2	— . . . . .	650,3
—	—	4	— . . . . .	682,7
—	—	4	(sat. d'acide).	739,0
Potasse.	Tartrique.	1	beaucoup . . . . .	277,5
—	—	2	— . . . . .	476,9
—	—	2	peu . . . . .	502,4
—	—	8	beaucoup . . . . .	506,0
Soude.	—	1	beaucoup . . . . .	408,0
—	—	2	peu . . . . .	616,9
—	—	4	beaucoup . . . . .	411,0
—	—	4	peu . . . . .	624,9
—	—	8	beaucoup . . . . .	435,2
—	—	8	peu . . . . .	618,9
Potasse.	Sulfurique.	1	beaucoup . . . . .	332,1
—	—	2	— . . . . .	332,9
—	Acétique.	1	— . . . . .	296,5
—	—	2	— . . . . .	294,1

On voit que les nombres ci-dessus concordent parfaitement avec les conclusions qui précèdent.

*Sels basiques.* — MM. Favre et Silbermann n'ont opéré que sur les acétates de plomb; ils prenaient 3 équivalents d'acétate neutre, et y ajoutaient 1 et 2 équivalents

(1) Ces trois nombres semblent faire exception, et indiquer la formation d'une petite quantité d'oxalate acide peu soluble dans l'excès d'acide.



de potasse et observaient la température accusée par leur calorimètre.

Voici les nombres qu'ils ont obtenus : Le premier équivalent d'oxyde de plomb mis en liberté par le premier équivalent de potasse, a donné, en se combinant à l'acétate de plomb neutre :

20,1 unités de chaleur.

Le second équivalent d'oxyde de plomb mis en liberté par le second équivalent de potasse n'a rien donné d'appréciable.

Il semble donc que le premier équivalent d'oxyde de plomb qui s'unit à l'acétate neutre, au moment où la potasse lui enlève son acide, dégage autant de chaleur que 2 équivalents d'oxyde de plomb s'unissant à 1 équivalent d'acétate neutre pour former l'acétate de plomb tribasique, ou, en d'autres termes, que le troisième équivalent d'oxyde de plomb se fixe sans dégagement appréciable de chaleur ; ou, du moins, cette quantité serait de l'ordre des erreurs d'observation.

Ces observations semblent indiquer la formation d'un *acétate bibasique* de plomb restant dans la liqueur à côté du troisième équivalent d'acétate de plomb.

*Sels doubles.* — Que se passe-t-il dans une liqueur où l'on mêle deux sels pouvant former un sel double soluble ?

MM. Favre et Silbermann ont observé que dans les cas suivants :

- 1° Sulfate de peroxyde de fer et sulfate de potasse,
- 2° — d'alumine et sulfate de soude,
- 3° — — et — de potasse,
- 4° — — et — d'ammoniaque,
- 5° Tartrate de potasse et tartrate de soude,



Il y a absence de phénomènes calorifiques tant que le sel double, dont on sollicite la formation, demeure dissous. On voit donc en résumé, d'après ces observations importantes, que les sels acides, les sels basiques et les sels doubles, lorsqu'ils ne se sont pas encore déposés à l'état solide, ne semblent se former que quand la liqueur qui renferme leurs éléments se rapproche de l'état de saturation.

M. Pasteur est venu confirmer les résultats de MM. Favre et Silbermann, à l'aide de la polarimétrie, et démontrer qu'une solution de tartrate de potasse mêlé avec une solution de tartrate de soude ne se comporte pas comme le tartrate de potasse et de soude préalablement cristallisé.

Nous faisons suivre les lois si précises qui précèdent de quelques autres dans lesquelles on trouvera que les conclusions ne sont pas toujours rigoureusement déduites de l'expérience, mais nous avons pensé qu'elles présenteraient cependant quelque intérêt dans les circonstances où nous nous trouvons placé.

M. Andrews a examiné les quantités de calorique qui se dégagent dans les combinaisons des corps composés ; il est arrivé à la formule des lois suivantes :

**1<sup>re</sup> Loi des acides.** — Un équivalent des *divers acides* combiné avec la même base produit à peu près la même quantité de chaleur.

**2<sup>e</sup> Loi des bases.** — Un équivalent des *différentes bases*, en se combinant avec le même acide, produit des quantités de chaleur différentes.

**3<sup>e</sup> Loi des sels acides.** — Lorsqu'un sel neutre se convertit en sel acide, en se combinant avec un ou plu-



sieurs équivalents d'acide, on n'observe aucun changement de température.

4° **Loi des sels basiques.** — Lorsqu'un sel neutre se convertit en sel basique, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

**Lois de M. Hess.** — 1° Quand deux substances se combinent entre elles en plusieurs proportions, les quantités de chaleur dégagées par ces différentes combinaisons se trouvent entre elles dans des rapports simples et multiples.

Acide employé.	Eau employée.	Chaleur dégagée.	Multiples.
SO <sup>3</sup> . . . . .	HO	310,86	8
SO <sup>3</sup> HO . . . . .	HO	77,86	2
SO <sup>3</sup> 2HO . . . . .	HO	38,9	1
SO <sup>3</sup> 3HO . . . . .	3HO	38,9	1
SO <sup>3</sup> 6HO . . . . .	6HO	38,9	1

2° Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à plusieurs reprises.

D'après M. Graham, les quantités de calorique dégagées par un équivalent d'acide sulfurique, à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 équivalents d'eau par leur mélange avec l'eau, sont entre elles comme 3,86; 2,39; 1,86; 1,30; 1,06; 0,87; 0,68.

D'après ces nombres, on voit que les quantités de chaleur dégagées par les équivalents successifs ne présentent pas de rapports simples. Un fait curieux, qui nous a frappé en examinant ces nombres, c'est qu'il suffit de faire la somme de deux nombres séparés l'un de l'autre par un troisième, puis de diviser par 2 pour reproduire à peu de chose près ce troisième terme.



Ainsi, faisons la somme du premier et du troisième terme de la série précédente, nous obtenons le nombre 5,72, qui, divisé par 2, donne 2,36, nombre presque égal au second terme 2,39; bien plus, en multipliant chacun des termes inférieurs par le nombre 1,27, qui n'est autre que le quotient de l'avant-dernier terme par le dernier, on obtient le terme situé immédiatement au-dessus.

On peut, de l'inspection des tableaux où sont consignées ces recherches, tirer les conclusions suivantes :

1° La chaleur absorbée par des quantités équivalentes de sels cristallisés pendant leur dissolution dans l'eau, semble varier non seulement avec le genre, mais encore avec l'espèce de sel. Ainsi, 1 équivalent de protosulfate de fer absorbe 1,06, tandis que 1 équivalent de protosulfate de manganèse n'absorbe que 0,12.

2° La chaleur dégagée par l'hydratation *complète* des sels anhydres semble varier entre 5,25 et 3,34 pour quelques sulfates simples; entre 5,01 et 3,90 pour quelques sulfates doubles.

3° La quantité de chaleur dégagée par la combinaison d'un premier équivalent d'eau avec les sulfates d'eau, de magnésie, de cuivre, de manganèse, de zinc, est sensiblement la même, puisqu'elle ne varie qu'entre 1,30 et 1,71.

#### XIX<sup>e</sup> SIÈCLE.

La création de la chimie par Lavoisier, la découverte des affinités, des équivalents, de la théorie de l'électricité et des proportions multiples avaient donné à l'étude chimique des substances minérales un tel degré de certitude que tous les cas réalisables étaient en quelque sorte *prévus* soit à l'aide de la théorie de l'é-



lectricité, soit à l'aide des affinités. A partir de cette époque les chimistes semblent suivre deux directions différentes : les uns s'appliquent à remplir les vides du cadres vaste créé par Lavoisier ; les autres vont chercher de nouveaux matériaux pour la science, dans l'étude des substances qui se forment sous l'influence de la vie ou dans les transformations qu'elles subissent.

Scheele, cet homme illustre, dont la vie fut si courte et les travaux si nombreux qu'ils suffiraient à illustrer la vie de plusieurs hommes, avait légué à notre siècle de nombreuses découvertes dans cette direction. Les acides qu'il avait su extraire des différentes parties des plantes et dont les combinaisons avec les oxydes étaient en tout comparables aux autres sels, indiquaient nettement l'identité de la chimie des *minéraux*, des *végétaux* et des *animaux*. Peu à peu l'analyse élémentaire imaginée par Lavoisier se perfectionna entre les mains de MM. Gay-Lussac et Thenard et dans la première édition du *Traité de chimie* de ce dernier on trouve une preuve évidente du caractère de l'époque de transition que nous venons de tenter de décrire. Les substances, en effet, y sont rangées tantôt d'après leurs propriétés physiques, tantôt d'après leur composition et même d'après leur origine.

Déjà cependant il existait des faits nombreux, mais la science ne les trouvait pas encore assez mûrs pour les réunir à l'aide de lois.

Dès 1811, cependant, on voit la science faire de nombreux efforts pour éclairer l'histoire chimique des composés organiques.

MM. Gay-Lussac et Thenard, après avoir fait de nombreuses analyses organiques, en tirèrent quelques déductions qui sont restées dans la science comme une



preuve que l'exposé simple et rigoureux des faits bien observés constitue des lois immuables.

**Loi de Berzélius.** — Cependant les travaux se multipliaient de plus en plus ; les méthodes de combinaisons alors employées semblaient indiquer une différence profonde entre les lois de la chimie minérale et de la chimie organique. Berzelius tenta de ramener tous les faits à l'unité, en transportant aux substances organiques les idées émises par Lavoisier. Voici, du reste, comment il s'exprime dans l'édition suédoise de son ouvrage publié en 1817 :

*« La différence entre les composés organiques et inorganiques consiste en ce que, dans la nature inorganique, tous les corps oxygénés ont un radical simple, tandis que toutes les substances organiques sont formées par des oxydes à radicaux composés. Dans les matières végétales, le radical se compose généralement de carbone et d'hydrogène, et dans les matières animales, de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. Ainsi, acide à radical composé signifie acide d'origine organique ; de même que l'ammoniaque est un alcali à radical composé, c'est-à-dire d'origine organique, tiré principalement du règne animal, bien qu'il ait la plus grande analogie avec les alcalis à radical simple ou de nature inorganique ; de même on trouvera de l'analogie entre les acides organiques et les acides inorganiques. La potasse, la soude sont ici, par rapport à l'ammoniaque, ce que les acides sulfurique, nitrique et phosphorique sont par rapport aux acides acétique, oxalique, citrique, etc. »*

Plus tard, il admit l'existence de radicaux copulés, et, d'après son ouvrage, nous formulons sa manière de voir sous forme de loi.

**Loi des corps copulés.** — D'après Berzelius, il



existe des radicaux composés, leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre et les corps halogènes ont une grande tendance à produire des combinaisons copulées, où l'un des termes conserve sa propriété (principe actif) de s'unir à d'autres corps, tandis que l'autre terme (qu'il appelle *copule*) a perdu toute tendance de combinaison.

Mais l'explication des nouvelles découvertes par les anciennes lois devenait de plus en plus impossible; la formation de l'oxamide, de la sulfobenzine, de la nitronaphtaline, l'action du chlore sur différents corps organiques ne pouvaient plus s'expliquer par les radicaux de Berzelius, et M. Dumas formula la loi suivante dans le cinquième volume de son *Traité de chimie* :

**Loi ou théorie des substitutions.** — 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome ou de l'iode, de l'oxygène, etc., par chaque équivalent d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome, d'iode ou un équivalent d'oxygène;

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

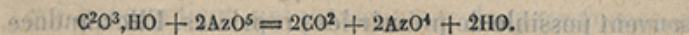
3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et à partir de ce moment, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment.

M. Dumas cite, à l'appui de sa théorie, un grand nombre de faits; nous en rapporterons quelques uns :

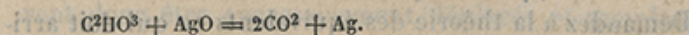
1° L'acide oxalique, sous l'influence de l'acide



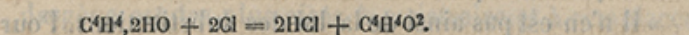
nitrique, perd l'hydrogène de son eau qui est enlevée sans substitution :



2° L'acide formique, sous l'influence de l'oxyde d'argent, se convertit en acide carbonique :



3° Si l'alcool a pour formule  $\text{C}^4\text{H}^4, 2\text{HO}$ , le chlore peut enlever  $\text{H}^2$  sans les remplacer, en sorte que l'alcool sera converti en aldéhyde :



Plus tard, la découverte de l'acide chloracétique vint encore prouver que cette loi pouvait faire prévoir une foule de phénomènes intéressants. Cependant, elle fut le sujet de nombreuses attaques auxquelles M. Dumas répondit par un mémoire dont j'extrais ce qui suit :

« Dire que dans un composé organique, un équivalent d'hydrogène peut être soustrait et remplacé par un équivalent de chlore, c'est énoncer évidemment une loi parfaitement en harmonie avec la loi générale de l'action réciproque des corps par équivalents.

» La loi des substitutions doit donc être d'accord avec la théorie des équivalents.

» Mais de là à dire que la loi des substitutions n'a aucun caractère propre, qu'elle n'est qu'un cas particulier de la théorie des équivalents, il y a un pas immense ou une équivoque. Le phénomène des substitutions n'est pas général, il s'en faut.

» Cette loi exprime que dans un corps organique, on peut enlever 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène, les remplacer par 1, 2, 3 équivalents de chlore, de brome,

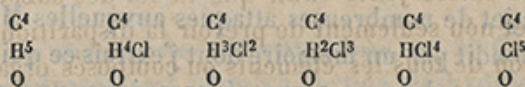


d'iode ou d'oxygène. Elle indique que les substitutions donneront naissance à des corps nouveaux dont il est souvent possible de prévoir les propriétés. Elle annonce que ces réactions sont les plus faciles que le corps puisse subir, les plus fréquentes, les moins altérantes.

» Prenons, par exemple, l'action du chlore sur l'éther.

Demandez à la théorie des équivalents ce qui doit arriver, elle dira qu'elle n'en sait rien, et elle indiquera une centaine de cas possibles. Pourvu que les matières que l'éther perd et celles qu'il gagne puissent se représenter par des équivalents, elle est satisfaite.

» Il n'en est pas ainsi de la loi des substitutions. Pour elle, quand l'éther perd de l'hydrogène, il doit gagner du chlore. Il n'y a donc que cinq composés possibles, dont la composition est parfaitement prévue :



» Parmi eux trois sont connus, les deux autres le seront bientôt.

» La loi des substitutions voit donc, dans ces cinq composés, les modifications les plus *prochaines*, les plus *nécessaires* de l'éther.

» La théorie des équivalents y voit des modifications quelconques plus ou moins possibles. L'une dit : Ces cinq corps doivent se former les premiers très aisément et très abondamment. L'autre disait : Ils peuvent se former, et beaucoup d'autres avec eux.

» Non seulement on peut, dans une substance organique, remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxygène, l'azote.

» Bien plus, on peut faire subir de véritables substitu-



tions au carbone, ce qui montre assez combien seraient artificielles ces classifications des substances organiques qui reposeraient uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille.

» Dans un composé organique, tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres. Ceux qui disparaissent le plus aisément, abstraction faite de certaines conditions de stabilité qu'on ne sait pas encore prévoir, sont ceux dont les affinités sont les plus énergiques. Voilà pourquoi l'hydrogène est des plus aisés à soustraire et à remplacer; voilà pourquoi le carbone est un des plus rebelles, car nous connaissons peu de corps qui puissent agir sur le charbon et non sur l'hydrogène. »

M. Dumas ajoute enfin que la loi des substitutions permet non seulement de prévoir la disparition de certains ou de tous les éléments ou composés organiques, et leur remplacement par des éléments nouveaux, mais aussi l'intervention au même titre de certains composés.

Ainsi le cyanogène, l'oxyde de carbone, l'amidogène, etc., peuvent intervenir comme le feraient des éléments, prendre la place de l'hydrogène et donner naissance à de nouveaux corps.

Nous nous sommes longuement étendu sur la loi des substitutions, parce que à notre avis, c'est la seule loi générale que nous possédions pour prévoir et expliquer la plupart des actions que les chimistes produisent sur les composés organiques; le nombre des faits auxquels elle s'applique est extrêmement considérable, et sans parler de tous ceux qu'a invoqués l'illustre auteur de la loi des substitutions, signalons-en quelques uns. Comment nommera-t-on tous ces phénomènes à



l'aide desquels on prépare avec les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, la di et la triéthylamine, le tetréthylammonium, le stibéthyle, le zincéthyle, le bis-mutéthyle et le stanméthyle découvert dernièrement par MM. Cahours et Riche; les éthers chlorés de M. Regnault; la nitro et la binitro-benzine? Des phénomènes de *substitution*; on emploie le mot, quant à la loi on l'oublie; car la loi des substitutions nous offre un nouvel exemple de l'abandon où tombent les idées qui froissent les opinions admises; elle avait froissé en apparence les lois de dualisme généralement professées, et on la laissa tomber dans l'oubli.

Pourtant, en réalité, la loi des *substitutions* n'est que la loi de Richter. Que faisait en effet Richter? il plongeait du fer dans du sulfate de cuivre, il voyait ce dernier métal se déposer, et remarqua qu'il y avait un rapport constant entre le poids du métal précipité et celui du métal précipitant qui avait disparu, il s'inquiétait peu du produit qui restait en dissolution, le corps précipité seul l'intéressait.

Dans la loi des *substitutions*, M. Dumas dit non seulement la même chose, mais il va plus loin en affirmant que la constitution du corps produit par cette voie n'est pas changée.

La loi de Wenzel et de Richter a rencontré Berzelius et Berthollet pour établir sa puissance; la loi des substitutions attend encore les siens.

#### *Des types chimiques et des radicaux fixes.*

Dès 1835, le mot type existait déjà dans la science; qui l'avait introduit? Nos recherches ne nous ont rien appris à ce sujet: voici ce que nous avons cependant



trouvé dans le V<sup>e</sup> vol., page 81, du *Traité de chimie* de M. Dumas, Paris, 1835 :

« Ainsi loin d'être surpris que la chimie organique nous offre de nouveaux *types*, je suis étonné qu'ils ne soient pas plus différents qu'ils ne le sont des *types* minéraux correspondants. »

Quelques années après, M. Liebig admettait les radicaux fixes qui n'étaient que la continuation de l'idée émise longtemps auparavant par Berzelius, et enfin, en 1837, M. Laurent soutint sa thèse de doctorat sur ces questions palpitantes alors.

Ainsi qu'il sera facile de s'en convaincre, les types, pour M. Dumas, étaient des groupements moléculaires dans lesquels une, deux ou un plus grand nombre de molécules, pouvaient être remplacées par un nombre égal de molécules différentes sans que les propriétés fondamentales du groupe fussent changées.

Les radicaux, au contraire, étaient pour M. Liebig des métaux composés pouvant former des oxydes, des chlorures, des sulfures; c'était, en un mot, l'idée du cyanogène transportée des métalloïdes aux métaux.

**Loi des types chimiques.** — M. Dumas range dans un même genre, comme appartenant au même type chimique les corps qui renferment le même nombre d'équivalents, unis de la même manière, et qui jouissent des mêmes propriétés fondamentales.

Comme exemple, il cite les acides acétiques et chloracétiques. En effet, l'acide chloracétique bouilli avec un alcali, la baryte par exemple, donne de l'acide carbonique et du chloroforme.

L'acide acétique chauffé avec de la baryte, donne de



l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, correspondant au chloroforme.

Ces deux acides appartiennent donc au même type.

M. Dumas ajoute : « Quand on met en jeu les forces générales de la chimie seulement, la décomposition de l'acide acétique en acide carbonique et en gaz des marais est un fait possible.

» Quand on part de l'analogie qui existe entre l'acide acétique et l'acide chloracétique, c'est un fait nécessaire.

» Dans le premier cas, on aurait parfaitement compris qu'il se fût déposé du charbon, qu'il se fût dégagé du méthylène, ou du gaz oléfiant.

» Dans le second, il faut absolument qu'il se dégagât du gaz des marais. »

On sait encore que le gaz des marais tiré des acétates se convertit sous l'influence du chlore en ce chlorure de carbone  $C^2Cl^4$  que la théorie des types prévoit comme produit nécessaire de la réaction.

Avant de donner ce chlorure de carbone, le gaz des marais produit aussi du chloroforme.

Si le gaz des marais correspond au chloroforme, comme l'acide acétique à l'acide chloracétique, la conversion du gaz des marais est un fait nécessaire comme la conversion de l'acide acétique en gaz des marais.

M. Liébig appuie M. Dumas contre Berzelius.

« Je crois que de la manière de se comporter des combinaisons organiques, on doit tirer cette conclusion : *qu'une substitution réciproque des corps simples ou composés agissant à la manière des corps isomorphes, doit être regardée comme une véritable loi de nature.*

Cette substitution peut avoir lieu entre des corps qui



n'ont ni une même formule ni une composition analogue. Elle dépend exclusivement de la force chimique que nous appelons efficiente.

Ainsi à l'époque où parut ce mémoire, M. Liebig n'avait pas encore émis l'idée des radicaux, et adoptait complètement celle des types.

Nous trouvons dans la traduction de l'ouvrage de M. Liebig (1840) les idées suivantes sur les radicaux :

**Loi des radicaux composés ou organiques.** — Les radicaux organiques sont des corps composés, pouvant former avec des corps simples des combinaisons analogues à celles que les corps simples forment entre eux.

Ces radicaux se combinent entre eux et avec le soufre, l'oxygène, ils donnent naissance à des acides et à des bases, quelques uns forment des hydracides.

Sans doute que M. Liebig avait adopté, peu de temps après le mémoire sur les types de M. Dumas, l'opinion des radicaux fixes, puisque déjà en 1837 M. Laurent a un des premiers, attaqué la théorie des radicaux permanents inventés par M. Liebig, pour les remplacer par les *radicaux fondamentaux* et les *radicaux dérivés*, imaginés dans la théorie des types. Suivant M. Laurent, on peut par la pensée ramener toutes les substances organiques à un radical fondamental composé de carbone et d'hydrogène, et dans lequel l'hydrogène peut être tour à tour remplacé par du chlore, du brome, de l'oxygène, des métaux, etc. Voici comment il formule ses opinions dans sa thèse de docteur, soutenue à la Sorbonne.

**Première proposition.** — Toutes les combinaisons organiques dérivent d'un carbure d'hydrogène *radical fonda-*



*mental*, qui souvent n'existe plus dans ces combinaisons, mais y est représenté par un *radical dérivé*, renfermant autant d'équivalents que lui. Dans ces carbures d'hydrogène, le nombre des atomes de carbone est à celui des atomes de l'hydrogène comme  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{2}$ , c'est-à-dire dans un rapport simple.

Si l'on fait autant de séries qu'il y a de rapports simples, toutes les carbures viendront s'y ranger; mais, dans une même série, il y aura plusieurs carbures qui différeront les uns des autres, soit par l'arrangement de leurs atomes, soit par leur condensation.

*Deuxième proposition.* — Si ces carbures, soumis à une action déshydrogénante, perdent peu à peu leur hydrogène, ils gagneront toujours en échange autant d'équivalents du corps déshydrogénant ou d'un autre analogue, qu'ils auront perdu d'équivalents d'hydrogène; de sorte que si, dans le nouveau *radical dérivé*, on fait la somme des équivalents d'hydrogène restants et du corps substituant, elle sera à celle des équivalents du carbone dans le même rapport qu'avant la déshydrogénation, par conséquent dans un rapport simple. Exemple :  $C^{24}H^{12}$ , traité par le chlore, donne  $C^{24}H^6Cl^6$ , dans lequel  $C^{24} : H^6 + Cl^6 :: 24 : 12$  ou  $:: 2 : 1$ .

Il développe, dans les neuf propositions suivantes, ses idées qui donnent un très grand appui, et généralisent la loi des substitutions de M. Dumas.

Plus loin il ajoute : « Je ne concevais pas comment une molécule de soufre, en se combinant avec une molécule de plomb, pouvait former un assemblage cubique; je cherchais à faire accorder les formes si simples des cristaux primitifs avec les réactions chimiques, sans être obligé de refuser d'admettre une prédisposition dans l'arrangement des atomes. On voit même que j'ai imité



les minéralogistes en disant *radical fondamental*, *radical dérivé*, au lieu de forme *fondamentale* et forme *dérivée*.

» Pour mieux faire comprendre ma théorie, je traduirai ma pensée par une figure géométrique.

» Que l'on imagine, dit-il, un prisme droit à 16 pans, dont chaque base aurait, par conséquent, 16 angles solides et 16 arêtes; plaçons à chaque angle une molécule de carbone, et au milieu de chaque arête des bases une molécule d'hydrogène: ce prisme représentera le radical fondamental, ou  $C^{32} H^{32}$ .

» Suspendons au-dessus de chaque base des molécules d'eau, nous aurons un prisme terminé par des espèces de pyramides; la formule du nouveau corps sera :  $C^{32} H^{32} + 2H^2O$ .

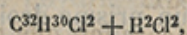
» Par certaines réactions, on pourra, comme en cristallographie, élever le cristal, c'est-à-dire lui enlever les pyramides ou son eau pour le ramener à la forme primitive ou fondamentale.

» Mettons, en présence du radical fondamental, de l'oxygène ou du chlore; celui-ci, ayant beaucoup d'affinité pour l'hydrogène, en enlèvera une molécule: le prisme privé d'une arête se détruirait, si l'on ne mettait à la place de celle-ci une arête équivalente, soit d'oxygène, soit de chlore, d'azote, etc. On aura donc un prisme à 16 pans (radical dérivé), dans lequel le nombre des angles solides (atomes de carbone) sera à celui des arêtes (atomes de chlore et d'hydrogène), comme 32 : 32.

» L'oxygène ou le chlore qui ont enlevé l'hydrogène ont formé de l'eau ou de l'acide hydrochlorique; ceux-ci peuvent se dégager ou se suspendre en pyramides au-dessus du prisme dérivé; par le clivage, on pourra enlever ces pyramides, c'est-à-dire que par la potasse, par exemple, on pourra enlever la pyramide d'acide hydro-

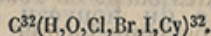


chlorique; mais cet alcali ne pourra s'emparer du chlore qui est dans le prisme, ou bien, s'il le peut, il faudra nécessairement remettre à sa place une autre arête ou un autre équivalent :



qui peut être enlevé sans substitution.

» Enfin, on peut imaginer un prisme (radical dérivé) qui, avec 32 angles de carbone, renfermerait 8 arêtes d'hydrogène, 8 d'oxygène, 4 de chlore, 4 de brome, 4 d'iode et 4 de cyanogène. Sa forme et sa formule seraient toujours semblables à celles du radical fondamental :



Il n'est, d'ailleurs, pas rigoureusement nécessaire, comme le fait remarquer M. Regnault, d'adopter toujours l'existence de semblables hydrogènes carbonés. Il est des groupements moléculaires qui tendent à rester constants tant qu'ils ne sont pas soumis à des actions très violentes; dans certaines circonstances, quand ils sont soumis à une action divellente énergique, ces groupements sont détruits et passent à un autre, lequel, à son tour, tend à se conserver.

Après toutes ces agitations scientifiques, le calme se rétablit un peu; la théorie des radicaux fixes fut rapidement acceptée dans l'enseignement en raison de sa simplicité; mais elle n'eut guère de succès dans les laboratoires de recherches; la théorie des types, au contraire, y fut adoptée d'une manière *tacite* et sans qu'on en prononçât le nom; c'est qu'alors la possibilité de *substituer* une molécule d'une certaine nature à une molécule d'une nature différente s'était, pour ainsi, dire implantée dans la science.



En 1844, M. Gerhardt publia son *Précis de chimie organique*, où les innombrables matériaux accumulés dans la science se trouvent groupés par séries homologues qui permettent de saisir d'un seul coup d'œil les rapports de composés nombreux.

M. Gerhardt a formulé plusieurs lois que nous transcrivons.

**Loi des résidus** (M. Gerhardt). — Dans les substitutions d'un corps composé par un corps simple, ce dernier n'est pas purement et simplement déplacé, mais la réaction s'établit toujours de telle sorte, qu'un élément (hydrogène) de l'un des corps en réaction s'unit à un élément de l'autre corps pour former un produit (eau), tandis que les éléments restants demeurent en combinaison.

Cette loi, on peut le remarquer, est en quelque sorte la loi des doubles décompositions, qui vient compléter la loi des substitutions formulée par M. Dumas.

M. Gerhardt donne le nom de *corps copulés* à ceux qui prennent naissance par l'application de la loi qui précède, et subordonne leur saturation à la loi qui suit :

**Loi de capacité de saturation des corps copulés.** — « La capacité de saturation d'un corps copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont accouplés. »

Pour terminer l'exposé des lois générales dont nous avons à faire l'histoire, il nous reste à signaler une loi, découverte récemment par M. Gerhardt, et qui ne tend à rien moins qu'à faire rentrer dans un même ordre de faits toutes les réactions de la chimie organique et inorganique.



Comme la discussion de cette loi exige d'assez longs développements, et qu'elle se rattache de la manière la plus intime à la constitution des composés inorganiques et organiques que nous avons à traiter, nous nous contenterons de la formuler de la manière la plus concise.

**Loi des types généraux** (M. Gerhardt). — Tous les corps simples ou composés organiques ou minéraux semblent se rapporter à un petit nombre de types très simples, *hydrogène, eau, acide chlorhydrique, ammoniac*; les corps qui dérivent de ces types forment des séries dont les termes vont, en divergeant de propriétés, du centre aux extrémités, qui peuvent être occupées l'une par un corps acide, l'autre par un alcali.

Après avoir examiné avec quelques détails les lois générales les plus importantes qui président aux réactions de la chimie organique, passons rapidement en revue les lois partielles à l'aide desquelles les chimistes transforment les composés organiques sur lesquels ils opèrent.

**Lois de l'action de la chaleur sur les corps organiques.** — Elle les volatilise : 1° En général, l'oxygène tend à diminuer la volatilité des corps; de deux corps appartenant à la même série, celui qui renfermera le plus d'oxygène entrera en ébullition à la température la plus élevée : ainsi l'aldéhyde bout avant l'acide acétique; l'essence d'amandes amères bout avant l'acide benzoïque;

2° En général, si deux corps renferment la même quantité d'oxygène, le moins volatil sera celui dont l'équivalent est le plus élevé :



L'acide formique. . . .  $C^2H^2O^4$  bout à  $98^{\circ},9$ ;  
 — valérianique . . .  $C^{10}H^{16}O^4$  —  $175^{\circ}$ ;  
 — stéarique. . . .  $C^{39}H^{38}O^4$  se décompose.

3° Lorsque deux hydrogènes carbonés renferment le même nombre d'équivalents de carbone, celui qui renferme  $n$  équivalents d'hydrogène de plus que l'autre entre en ébullition à une température  $n$  fois  $5,7$  degrés plus basse que le point d'ébullition de cet autre hydrogène carboné ;

4° De deux hydrogènes carbonés renfermant les mêmes nombres d'équivalents d'hydrogène, celui qui renfermera un nombre  $n$  d'équivalents de carbone de plus que l'autre entrera en ébullition à une température  $n \times 37^{\circ},5$  plus que le premier.

II. Elle produit l'union de deux corps mis en présence : ainsi l'eau et les amides s'unissent pour reproduire les sels ammoniacaux.

Les éthers bromhydriques et iodhydriques s'unissent à l'ammoniaque et aux métaux (Hofmann ; Frankland).

La glycérine s'unit aux acides gras pour reproduire les substances grasses neutres (M. Berthelot).

III. Elle détermine la décomposition totale ou partielle :

Lavoisier divise cette destruction en trois périodes, qui constituent pour ainsi dire autant de lois :

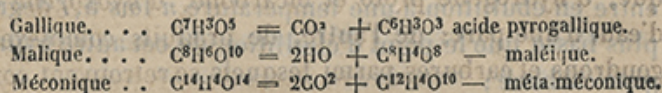
1° Formation d'eau, d'acide carbonique, de liquides inflammables et d'acides à formule simple ; la loi des acides pyrogénés de M. Pelouze appartient à cette période.

**Loi des acides pyrogénés.** — Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un



acide pyrogéné, qui diffère de l'acide primitif, par de l'eau et de l'acide carbonique ou par l'un ou l'autre de ces éléments; on constate pendant cette distillation un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs.

Ainsi l'acide :



a. Par élimination d'eau se produisent encore, soit des carbures d'hydrogène (gaz oléfiant), soit des liquides oxygénés (acroléine), soit des amides ou acides amidés, des nitriles, soit enfin des anilides (oxamide, acide oxamique, benzonitrile, oxanilide).

L'action déshydratante de la chaleur peut être favorisée par l'intervention des corps avides d'eau (acides phosphorique anhydre, sulfurique, chlorure de zinc, baryte).

b. Par élimination d'acide carbonique se produisent des carbures d'hydrogène (benzine, gaz des marais).

c. Par élimination simultanée d'eau et d'acide carbonique, se développent les acétones (acétone, butyrone, benzone). L'élimination de l'acide carbonique peut être favorisée par l'intervention des alcalis hydratés.

d. Par élimination d'acide chlorhydrique se produisent les dérivés chlorés des hydrogènes carbonés  $C^{20}H^8Cl^4 = C^{20}H^6Cl^2 + 2HCl$ .

Les alcalis facilitent cette réaction.

e. La chaleur dédouble souvent les acides complexes en acides plus simples : tartrates en oxalates et en acétates.

f. La chaleur produit encore des transformations isomériques (benzoïne en essence d'amandes amères;



acide cyanurique en acide cyanique), essence de térébenthine en isotérébenthène (M. Berthelot).

2° Produits provenant de la décomposition des corps précédents ;

3° Formation d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, d'hydrogène proto et bicarboné, d'hydrogène et d'eau, d'une part ; de l'autre, de produits complexes, goudrons et carbures, parmi lesquels se retrouvent constamment la benzine, la naphthaline, l'acide phénique, alors même que la substance décomposée est d'une formule très simple comme l'alcool et l'acide acétique ; et enfin résidu de charbon.

Les lois qui précèdent démontrent donc de la manière la plus évidente que le calorique est l'une des composantes de l'affinité.

A côté de ces lois très intéressantes il nous reste à en signaler plusieurs autres extrêmement importantes et découvertes par MM. Favre et Silbermann. Voici ces lois :

**Lois relatives à la chaleur de combustion des carbures d'hydrogène de la formule  $(C^2 H^2)^n$ .**

Chaque fois que les éléments de carbure  $(C^2 H^2 = 4 \text{ vol.})$  entrent une fois de plus dans la constitution d'un nouveau carbure isomère, la chaleur de combustion diminue de  $37^{\text{cal.}} 48$ . (Cette loi ne s'applique qu'aux carbures liquides.)

Amylène . . . . .	$C^{10}H^{16}$	11491	cal. 0,
Paramylène . . . . .	$C^{20}H^{20}$	11303	,0,
Carbure bouillant à $180^\circ$ .	$C^{22}H^{22}$	11264	,0,
Cetène . . . . .	$C^{32}H^{32}$	11055	,0,
Metamylène . . . . .	$C^{40}H^{40}$	10928	,0,

Rien de plus facile, du reste, que de construire à l'aide des données de l'expérience, une série indéfinie



d'hydrogènes carbonés. En effet en ajoutant 11491,0 qui représente les calories fournies par l'amyène, le produit de  $37,8 \times 5$ , on obtient le nombre 11678,5 qui représente les calories que fournirait la combustion de l'hydrogène carboné liquide hypothétique,  $C^2H^2$  représentant l'unité de la série, de sorte que pour avoir un nombre quelconque de la série, il suffit de retrancher de 11678,5 le produit de 37,8 par  $n$ ,  $n$  représentant le coefficient de  $C^2H^2$ .

**Lois de l'action de la lumière sur les réactions des substances organiques.**

Dans son mémoire sur l'acide chloro-acétique, M. Dumas indique que l'action du chlore sur l'acide acétique est presque nulle dans l'obscurité, lente à la lumière diffuse, rapide à la lumière solaire.

M. Regnault, dans ses recherches sur les éthers chlorés, a vérifié la nécessité de l'intervention de la lumière quand il s'agissait d'enlever surtout les derniers équivalents d'hydrogène.

M. Draper a démontré que le chlore *insolé* se combine à l'hydrogène, même dans l'obscurité.

On a vu depuis que le chlore *insolé* a une tendance prononcée à former du chlorate de potasse dans les solutions peu concentrées.

MM. Favre et Silbermann ont prouvé que le chlore ne change pas de volume par l'insolation; ils ont trouvé que la chaleur dégagée par 1 gramme de chlore non insolé pendant sa réaction sur la potasse, était représentée par 439,70.

La chaleur dégagée par 1 gramme de chlore *insolé* était 478,85.

MM. Favre et Silbermann ont, ainsi que M. Draper,



déterminé l'action des différents rayons du spectre solaire sur le mélange d'hydrogène et de chlore, à l'aide d'un spectre de Fraunhofer obtenu dans toute sa pureté.

Afin de pouvoir comparer les effets des différents rayons, ils projetaient le spectre sur 50 petites éprouvettes remplies jusqu'à la même hauteur du mélange gazeux, et plongeant dans le même bain d'eau salée, la ligne passant par le sommet du liquide dans toutes les éprouvettes, représentait la courbe de l'action des différents rayons et permettait de constater leur action relative; ils ont ainsi tracé quatre courbes, une pour le matin, une pour le soir, une pour le milieu du jour et enfin une représentant l'action totale de la journée.

La courbe du matin a son maximum vers la raie H.

Celle du soir vers la raie F.

Celles du jour entier et du milieu du jour vers la raie G.

Un fait très remarquable c'est que l'ordonnée maximum du matin a une hauteur plus que double de celle du soir et que le pied de l'ordonnée du midi est entre les deux.

Le maximum de M. Draper est situé entre la raie G et F, tandis que celui des auteurs du mémoire d'où nous extrayons ces détails se trouvent entre G et H, mais un peu plus éloigné de G que le précédent.

MM. Favre et Silbermann ont remarqué que pour constater l'effet d'un instant donné, il suffisait d'exposer les cloches à la lumière directe pendant un temps insuffisant pour déterminer l'élévation immédiate du niveau du liquide et d'exposer ensuite les tubes à la lumière diffuse; dans ce cas, la courbe se dessine avec assez de rapidité et très régulièrement.



Pour terminer ce qui est relatif à l'action *chimique* de la lumière, nous signalerons un fait extrêmement curieux publié par M. Frankland : il a vu que l'éther iodhydrique ne se combine à l'étain qu'à une température d'environ 180°. M. Frankland a obtenu la même décomposition en exposant le tube renfermant l'éther et l'étain à l'action des rayons solaires concentrés à l'aide d'un miroir parabolique et dont on avait soin d'éteindre l'action calorifique en leur faisant traverser une solution de sulfate de cuivre; il est ainsi parvenu à obtenir l'iodure de stannéthyle; il a décomposé de la même manière l'éther iodhydrique et obtenu l'éthyle.

Nous avons insisté un peu longuement sur ces faits nouveaux et très importants parce qu'ils démontrent l'importance de l'intervention de la lumière dans les phénomènes purement chimiques et qu'ils prouvent la nécessité de ne plus considérer l'affinité comme une *force unique*, mais comme une *résultante* dont le temps est venu d'étudier minutieusement toutes les composantes.

*Nous pouvons actuellement formuler les lois chimiques de la lumière.*

1° Elle détermine la réduction complète de certains corps; respiration des plantes.

2° Elle communique à certains corps, sans en changer le volume, la propriété de se combiner avec d'autres corps même lorsqu'on agit dans l'obscurité (chlore et hydrogène).

3° Elle semble fixer dans les corps une certaine quantité de calorique latent.

4° Elle détermine la substitution du chlore, dans un grand nombre de corps hydrogénés sur lesquels il est sans action dans l'obscurité.

5° Elle produit la réaction de corps qui ne peuvent



agir l'un sur l'autre qu'à une température d'environ 180 degrés.

6° Elle détermine des phénomènes photographiques dont les réactions chimiques ne sont pas encore bien connues.

7° Elle semble être avec le calorique et l'électricité une des composantes les plus simples de l'affinité chimique.

#### **Lois de l'action de l'électricité sur les matières organiques.**

MM. Kolbe et Frankland ont annoncé des faits intéressants relatifs à l'action de la pile sur les composés organiques.

1° La pile permet de remplacer le chlore par de l'hydrogène (Kolbe).

2° Le valérate de potasse décomposé par la pile fournit entre autres produits le valyle  $C^8H^9$ , et l'acétate de potasse, du méthyle  $C^2H^3$ .

#### **Lois de l'action de l'oxygène sur les substances organiques.**

1° Les substances organiques pures et sèches sont rarement altérées.

2° Les substances fortement hydrogénées et oxygénées absorbent l'oxygène (matières grasses et autres, huiles siccatives).

3° Les huiles essentielles fixent l'oxygène, les unes se résinifient, les autres, lorsqu'elles sont humides, se transforment en acides : telles sont les essences d'amandes amères, de cannelle, de valériane, etc.

4° Les substances azotées organiques, telles que la fibrine, l'albumine, etc., s'altèrent rapidement, et ainsi transformées elles agissent comme des ferments très

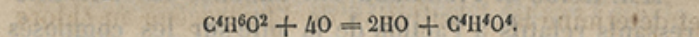


énergiques; dans tous les cas qui précèdent il se dégage de l'acide carbonique.

5° La présence de la potasse favorise en général l'action de l'oxygène.

6° Les corps poreux et surtout le noir et l'éponge de platine, déterminent des oxydations très rapides.

Tantôt tout le carbone et l'hydrogène de la substance organique sont transformés en eau et acide carbonique, tantôt une partie de l'hydrogène seule disparaît:  $C^4H^6O^2 + 2O = 2HO + C^4H^4O^2$ , tantôt l'hydrogène enlevé est remplacé par des équivalents égaux d'oxygène:



L'huile de pomme de terre se transforme par la même action en acide valérianique.

#### Loi indiquant l'action du chlore :

1° *Union directe* : Avec  $C^4H^4$ , benzine et naphthaline.

2° *Substitution directe* : Acide chloracétique.

3° *Oxydation* : éther acétique par l'alcool.

4° *Deshydrogénation* : Aldehyde.

Le brome et l'iode agissent à peu près comme le chlore.

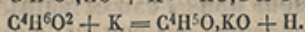
Le point d'ébullition et la densité s'élèvent à mesure que le chlore vient remplacer l'hydrogène.

	Ébullition.	Densité.
Éther chlorhydrique de l'esprit de bois. . . . .	$C^2H^3Cl$	" "
Premier produit. . . . .	$C^2H^2Cl^2$ 30,5	1,344
Deuxième . . . . .	$C^2HCl^3$ 61,0	1,491
Troisième . . . . .	$C^2Cl^4$ 78	1,599
Éther chlorhydrique de l'alcool. . . . .	$C^4H^5Cl$	" "
Premier produit. . . . .	$C^4H^4Cl^2$ 64	1,174
Deuxième . . . . .	$C^4H^3Cl^3$ 75	1,372
Troisième . . . . .	$C^4H^2Cl^4$ 102	1,430
Quatrième. . . . .	$C^4HCl^5$ 146	1,644
Cinquième. . . . .	$C^4Cl^6$ est décomposé par la chaleur.	



**Lois qui régissent l'action du potassium et des métaux sur les composés organiques.**

1° Le potassium enlève l'oxygène de l'eau aux substances organiques; l'hydrogène, la potasse formée et le produit restent isolés, s'ils n'ont pas d'affinité l'un pour l'autre, mais si ce corps est acide il y a combinaison.

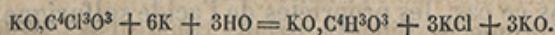


2° En réagissant sur l'éther oxalique il produit l'éther carbonique et il se dégage de l'oxyde de carbone.

3° Il réagit sur l'eau en présence de laquelle on opère et détermine la substitution de l'hydrogène au chlore dans la substance organique.

Le zinc agit d'une manière analogue; il donne avec l'éther iodhydrique de l'hydrure d'éthyle  $\text{C}^4\text{H}^5\text{I} + 2\text{Zn} + \text{HO} = \text{C}^4\text{H}^6 + \text{IZn} + \text{ZnO}$ .

4° Le potassium, ou mieux le zinc, sont employés pour isoler les radicaux organiques  $\text{C}^4\text{H}^5\text{I} + \text{Zn} = \text{C}^4\text{H}^5 + \text{ZnI}$ . Le cacodyle a été ainsi isolé.



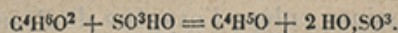
5° Allié aux métaux (antimoine, bismuth, étain,), il réagit sur les éthers iodhydriques et donne naissance à des composés organiques renfermant ces métaux en combinaison, et susceptibles de fonctionner à la manière de radicaux métalliques (stibéthyle, stannéthyle, etc.). Les métaux isolés peuvent agir de la même manière (zinc, éthyle).

**Lois qui président à l'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques.**

1° L'acide sulfurique détermine la formation de l'eau par la combinaison de tout ou partie de l'hydrogène



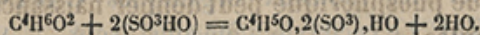
et de l'oxygène de la substance. Ex. : Ligneux, alcool.



2° Quelquefois l'acide sulfurique détermine la fixation de l'eau sur le corps au contact duquel il se trouve et ne semble agir que par sa présence; ainsi le sucre de canne  $C^{12}H^{22}O^{11}$  dissous dans l'eau et maintenu à l'ébullition avec une petite quantité d'acide sulfurique, se transforme en glucose  $C^{12}H^{22}O^{10}$ .

3° L'acide sulfurique concentré produit des transformations isomériques. Ex. : Les essences de térébenthine, de citron, de poivre, qui deviennent térébène et colophène (Dewille).

4° Souvent l'acide sulfurique se combine avec les substances organiques, sur lesquelles il réagit en éliminant deux équivalents d'eau et forme des acides doubles. Ex. : L'alcool.



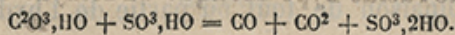
Dans ce cas, les propriétés de l'acide sulfurique sont masquées : il s'est formé ce que Berzelius et M. Gerhardt nomment des acides copulés.

M. Gerhardt a formulé pour ces acides la loi suivante :

#### Loi de la saturation des acides copulés.

La capacité de saturation d'un acide copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont accouplés.

5° Quelquefois l'acide sulfurique, en enlevant toute l'eau de la matière organique, produit des dédoublements très simples. Ex. : Acide oxalique.





6° L'acide sulfurique détermine la formation des éthers composés.

**Lois qui régissent l'action de l'acide phosphorique sur les substances organiques.**

Celles de ces lois qui permet de prévoir le plus grand nombre de réactions a été découverte par MM. Dumas et Peligot; elle peut être formulée ainsi qu'il suit :

1° L'acide phosphorique *anhydre* en réagissant sur des corps de la forme  $C^xH^y + 2HO$  enlève tout l'oxygène et une quantité correspondante d'hydrogène à l'état d'eau, et l'on obtient des hydrogènes carbonés de la forme  $C^xH^y$ .

2° Il déshydrate les sels ammoniacaux et forme des nitriles.

Le camphre des laurées. . .	$C^{20}H^{16}O^2 = C^{20}H^{14}$	camphogène.
de Bornéo. . .	$C^{20}H^{18}O^2 = C^{20}H^{16}$	borneène.
L'essence de menthe. . .	$C^{20}H^{20}O^2 = C^{20}H^{18}$	menthène.
L'huile de pomme de terre. .	$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10}$	amylène.

3° L'acide phosphorique peut donner naissance à des acides copulés.

**Lois de l'action de l'acide chlorhydrique (butyrine de M. Pelouze).**

1° *Union* : Camphre artificiel.

2° *Action étherifiante*.

3° *Génération des corps gras neutres*.

**Lois qui président à l'action de l'acide azotique sur les composés organiques.**

1° L'acide azotique se combine directement avec la matière organique sans lui faire éprouver de décomposition. Ex. : Camphre, glycolle.

2° L'acide azotique cède une partie de son oxygène, il se dégage de l'acide hypo-azotique du bioxyde d'azote



et souvent même de l'azote. Dans quelques cas l'oxygène de l'acide azotique se fixe simplement sur la molécule organique.

Ainsi, l'essence de *Cumin*  $C^{20}H^{12}O^2$  se transforme en acide *cuminique*  $C^{20}H^{10}O^3, HO$ ;

L'essence d'amandes amères  $C^{14}H^6O^2$  devient acide *benzoïque*  $C^{14}H^5O^3, HO$ ;

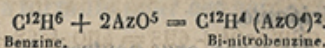
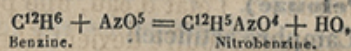
L'indigo  $C^{16}H^3AzO^2$  passe à l'état d'isatine  $C^{16}H^3AzO^4$ .

3° Souvent l'oxygène de l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène de la substance organique;

Ainsi l'alcool  $C^4H^6O^2 + 2(AzO^3, HO)$  se transforme en aldéhyde  $C^4H^4O^2 + 4HO2AzO^4$ .

4° L'acide azotique peut encore brûler l'hydrogène et le carbone former de l'eau, de l'acide carbonique et former de l'acide oxalique; il agit presque toujours ainsi lorsque son action est prolongée à une température convenable, sur le sucre, l'amidon, l'acide tartrique, etc.

5° Une partie de l'hydrogène peut être enlevée à l'état d'eau par l'acide azotique et chaque équivalent être remplacé par le composé  $AzO^4$ . Ainsi,



#### Lois de l'action de l'acide azoteux.

1° *Oxydation.*

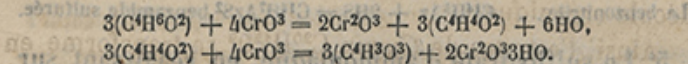
2° *Régénération des corps qui ont produit les amides (Piria) : Asparagine; d'où acide malique.*

#### Lois qui régissent l'action de l'acide chromique sur les substances organiques.

1° L'acide chromique concentré produit quelquefois de véritables combustions.



2° Lorsqu'il agit lentement, une partie de l'hydrogène est enlevée ; si l'action continue, cet hydrogène est remplacé par son équivalent d'oxygène ; ainsi

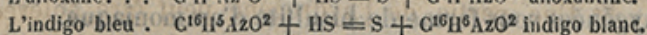
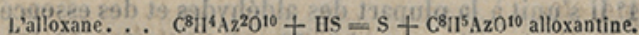


3° Les substances très riches en oxygène, comme le sucre, les gommes, etc., donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique.

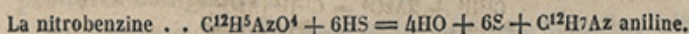
4° Enfin, l'oxygène se combine simplement avec la matière organique. Ainsi, le stilbène  $\text{C}^{28}\text{H}^{12}$  se change, d'après Laurent, en essences d'amandes amères  $2(\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2)$ .

**Lois qui régissent l'action de l'acide sulfhydrique, et des monosulfures alcalins sur les composés organiques.**

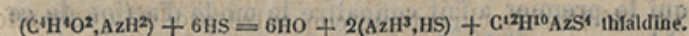
1° L'acide sulfhydrique cède son hydrogène à la substance organique, et son soufre devient libre.



2° L'acide sulfhydrique enlève tout l'oxygène de la matière organique ; à l'état d'eau, une portion de son hydrogène se fixe ; son soufre devient libre, ainsi :

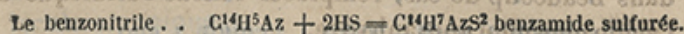


3° D'autres fois, tout l'hydrogène de l'acide sulfhydrique enlève tout l'oxygène du composé organique sur lequel le soufre se fixe, et une autre portion se combine avec les éléments de l'ammoniaque qui lui cède le corps sur lequel il agit. L'aldéhyde ammoniacque offre un exemple de cette réaction.

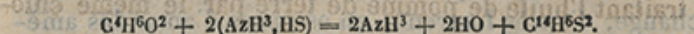




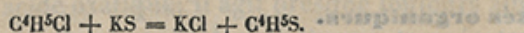
4° L'acide sulfhydrique se combine simplement avec la substance organique :



5° Le sulfhydrate d'ammoniaque, en réagissant sur les substances organiques, enlève tout l'oxygène à l'état d'eau; le soufre se combine alors à la matière organique, et l'ammoniaque devient libre. C'est ainsi qu'on parvient à substituer le soufre à l'oxygène dans l'essence d'amandes amères.



6° Le monosulfure de potassium enlève le chlore aux substances organiques chlorées, et forme les produits sulfurés correspondants.



#### Lois de l'action de l'acide sulfureux.

1° Il s'unit à la plupart des aldéhydes et des essences oxygénées sous forme de bisulfite d'ammoniaque.

2° Il réduit les corps nitrés avec formation d'acide amidés nouveaux (acide sulfo-naphtalidamique) (M. Piria).

3° Il blanchit la plupart des matières colorantes.

#### Lois de l'action des fluorures et chlorures métalliques.

1° Le fluorure de bore déshydrate (papier) produit de l'éther, étherifie, produit des transformations isomériques.

2° Le chlorure de zinc :

D'après les recherches intéressantes de M. Masson, qui le premier a fait connaître le mode d'action de ce chlorure sur l'alcool, recherches qui ont tant éclairé



autrefois la théorie de la formation de l'éther, ce chlorure est un déshydratant très énergique. Ainsi il peut, dans beaucoup de cas, remplacer l'acide sulfurique et l'acide phosphorique anhydre.

En agissant sur l'alcool il produit de l'éther et deux carbures d'hydrogène.

Le camphre, ainsi que l'a prouvé M. Gerhardt, perd complètement son oxygène à l'état d'eau et donne du camphogène.

M. Balard a obtenu de l'amylène  $C^{10}H^{10}$  et de l'eau en traitant l'huile de pomme de terre par le même chlorure.

Le chlorure de calcium s'unit à certaines matières organiques ; chauffé avec l'alcool vers 360 degrés, il produit de l'éther et du gaz oléfiant.

**Lois qui président à l'action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques.**—Ces lois qui résultent des nombreux et importants travaux de M. Cahours se résument ainsi :

1° Le perchlorure de phosphore paraît ne pas agir sur les hydrogènes carbonés ;

2° Avec les substances oxygénées fixes il donne des produits complexes ;

3° Lorsque la substance oxygénée est volatile, elle perd constamment 2 équivalents d'oxygène, qui sont remplacés par 2 ou 4 équivalent de chlore ; dans ce dernier cas il y a formation d'acide chlorhydrique avec 1 équivalent d'hydrogène de la substance, et toujours  $Ph Cl^2$  passe à l'état d'oxychlorure de phosphore,  $Ph Cl^3 O^2$  oxychlorure de phosphore de M. Wurtz, chlorure de phosphoryle de M. Gerhardt.

On obtient de très nombreux composés.



Essence d'amandes amères.  $C^{14}H^6O^2$  donne  $C^{14}H^6Cl^2$  chlorobenzol.  
 Alcool. . . . .  $C^4H^6O^2$  —  $C^4H^5Cl$  éther chlorhydrique.  
 L'acide benzoïque. . . . .  $C^{14}H^6O^4$  —  $C^{14}H^5ClO^2$  chl. de benzoïle.  
 — cinnamique. . . . .  $C^{18}H^8O^4$  —  $C^{18}H^7ClO^2$  chl. de cinnamile.  
 — cœnanthilique. . . . .  $C^{14}H^{14}O^4$  —  $C^{14}H^{13}ClO^2$  chl. d'œnanthile.  
 — anisique. . . . .  $C^{16}H^8O^6$  —  $C^{16}H^7O^4$  chlorure d'anisile.

4° Il n'y a pas de substitution, dans ce cas il se forme 2 équivalents d'acide chlorhydrique, ainsi :

La butyramide. . .  $C^8H^7AzO^2$  donne  $C^8H^5Az$  butyronitrile.  
 La benzamide. . .  $C^{16}H^7AzO^2$  —  $C^{14}H^5Az$  benzonitrile.

5° Lorsque le perchlorure de phosphore réagit sur deux substances organiques renfermant 2 équivalents de soufre au lieu de 2 équivalents d'oxygène, les réactions sont les mêmes que dans le cas précédent; mais il se forme un chlorosulfure de phosphore  $PhCl^3S^2$ .

Le mercaptan amilique. . . . .  $C^{10}H^{12}S^2$  donne  $C^{10}H^{11}Cl$  chlorhydrate d'amilène.

Le sulfure d'hydro-benzoïle. . .  $C^{14}H^6S^2$  —  $C^{14}H^6Cl^2$ .

6° Le perchlorure de phosphore agissant sur les benzoates, acétates, butyrates, etc., donne naissance à de l'acide benzoïque, acétique, butyrique, anhydre, (Gerhardt.)

7° Il produit en même temps des chlorures de benzoïle, d'acétyle, de butyryle.

8° Il déshydrate les amides et produit des nitriles.

#### Loi de l'action du sulfure de carbone.

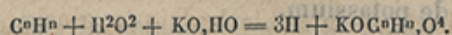
Il s'unit souvent aux alcalis volatils avec élimination d'acide sulfhydrique et formation d'une amide sulfurée.

**Lois qui régissent l'action de la potasse ou de la chaux potassée sur les composés organiques** (Dumas et Stas).

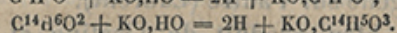
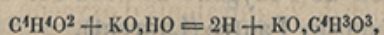
1° Les alcools, sous l'influence de la potasse, perdent



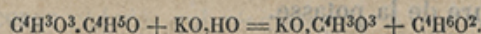
2 équivalents d'hydrogène qui se dégagent à l'état de pureté, et sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène. Il se forme un acide correspondant à chaque alcool, et qui s'unit à la base. La formule générale suivante indique nettement la réaction.



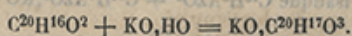
2° Les aldéhydes et les hydrures s'oxydent également, et forment l'acide correspondant : dans tous les cas, 1 équivalent d'oxygène se substitue à 1 équivalent d'hydrogène.



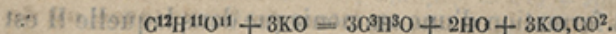
3° Les éthers, composés dans les mêmes circonstances, donnent de l'alcool et leur acide : il y a donc fixation d'un équivalent d'eau.



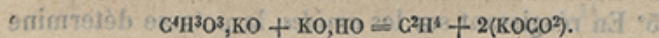
4° Il peut y avoir fixation d'eau sans dédoublement. Ainsi, le camphre, chauffé avec la chaux potassée dans un tube clos, fixe 1 équivalent d'eau, et forme l'acide campholique (Delalande).



5° L'hydrate de potasse peut, en agissant sur un certain nombre de corps neutres, déterminer la formation d'eau et d'acide carbonique, et il se forme un nouveau corps qui ne diffère du premier que par ces deux composés; ainsi (M. Frémy) :



6° La transformation qui précède s'effectue par l'intervention des éléments de l'eau (M. Persoz).





7° A une température modérée, la potasse transforme les corps azotés en ammoniaque qui se dégage, et en composés *non* ou *peu* azotés qui se combinent avec la potasse.

Si la température est élevée et vive, il se forme du cyanure de potassium.

#### Potasse en dissolution.

1° Une solution concentrée de potasse peut déterminer la fixation de l'oxygène de l'eau sur une partie et de l'hydrogène sur l'autre (Laurent).

L'indigo bleu produit de l'isatine et de l'indigo blanc  $2(C^{16}H^5AzO^2) + HO = C^{16}H^5AzO^4 + C^{16}H^6AzO^2$ .

2° Quelquefois il y a simple fixation des éléments de l'eau, surtout si la substance provient d'une réaction antérieure de la potasse.

L'isatine  $C^{16}H^5AzO^4 + HO = C^{16}H^6AzO^5$  acide isatique.

3° Il y a soustraction d'acide carbonique et l'hydrogène se dégage.

L'acide isatique  $C^{16}H^5AzO^5 + C^{14}H^6AzO^3, KO + 2H$ .

4° M. Wurtz a découvert une loi qui permet d'obtenir un grand nombre d'alcalis organiques nouveaux et que nous pouvons formuler ainsi :

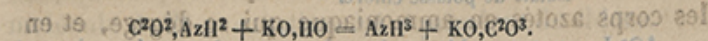
Toutes les fois que l'on fait réagir une solution concentrée de potasse sur les éthers cyaniques; il y a réaction des éléments de l'eau, élimination d'acide carbonique et formation d'une ammoniaque dans laquelle H est remplacé par  $C^aH^a + 1$ .

$C^2AzO, C^4H^5O + 2KO, HO = 2KO, CO^2 + C^4H^7Az$ .

5° En réagissant sur les amides, la potasse détermine

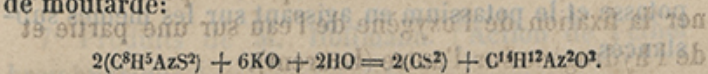


la fixation d'un équivalent d'eau ; il se dégage de l'ammoniaque et l'acide est régénéré, en effet.



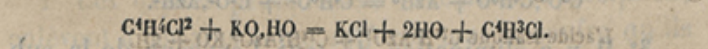
6° Les composés organiques sulfurés donnent avec la potasse du sulfure de potassium avec tout ou partie de leur soufre.

7° Quelquefois la potasse élimine le soufre à l'état de sulfure de carbone, et il se produit un nouvel alcali organique par la combinaison du résidu de 2 molécules, avec 2 équivalents d'eau. Il en est ainsi pour l'essence de moutarde :

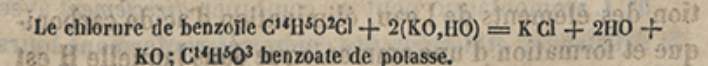


8° Quelques substances chlorées, telles que celles qui dérivent des hydrogènes carbonés par *substitution*, résistent à l'action de la potasse ; cette loi présente des exceptions.

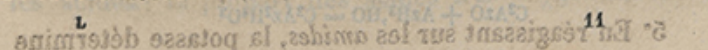
9° Les corps chlorés qui résultent de la combinaison du chlore avec un carbure d'hydrogène, perdent une partie de leur chlore à l'état d'acide chlorhydrique sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse :



10° Certains composés chlorés donnent avec la potasse de l'eau, du chlorure de potassium ; 1 équivalent d'oxygène se substitue à l'équivalent du chlore enlevé, et il se forme un acide oxygéné qui se combine avec la potasse :



11° Les composés chlorés fixent de l'eau sans perdre de leur chlore.





L'isatine monochlorée  $C^{16}H^4ClAzO^4 + KO,HO = KO,C^{16}H^5ClAzO^5$   
isatate de potasse chloré.

12° La potasse détermine des transformations isomériques; ainsi à son contact l'essence d'amandes amères brute se transforme en son isomère la benzoïne; la furfuramide en furfurine.

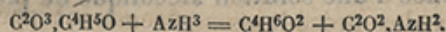
13° La plupart des composés bromés se comportent avec la potasse et le potassium comme les composés chlorés correspondants.

14° Le sodium et la soude se comportent comme la potasse et le potassium en agissant sur les mêmes substances.

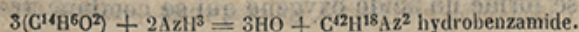
### Lois de l'action de l'ammoniaque sur les composés organiques.

1° Dans quelques cas peu nombreux, l'ammoniaque se comporte comme la potasse.

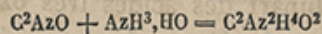
2° L'ammoniaque, en réagissant sur certains éthers composés des acides organiques, régénère de l'alcool et forme une amide :



3° Il y a élimination de tout l'oxygène de la substance et de l'hydrogène de l'ammoniaque à l'état d'eau, et l'azote de l'ammoniaque se combine au résidu de plusieurs molécules; ainsi :



4° L'ammoniaque peut se combiner *directement* avec la substance, et donner des composés renfermant leurs éléments, mais ne possédant plus leurs propriétés (Wöhler); ainsi :





5° En réagissant sur les composés chlorés, l'ammoniaque enlève le chlore à l'état de sel ammoniac, et la molécule  $\text{AzH}^3$  se substitue à 1 équivalent de chlore.

Le chlorure de benzoïle  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^2\text{Cl} + 2\text{AzH}^3 = 7\text{HCl}, \text{AzH}^3 + \text{C}^{14}\text{HO}^2\text{Az}$   
benzamide.

6° Sous l'influence de l'ammoniaque, l'oxygène de l'air transforme une partie de l'hydrogène du corps à l'état d'eau, et les éléments de l'ammoniaque entrent dans la composition du corps produit :

L'orcéine  $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^7 + \text{O}^5 + \text{AzH}^3 = 5\text{HO} + \text{C}^{16}\text{H}^9\text{O}^7\text{Az}$  orcéine.

7° Produits de M. Hoffmann. (Action de l'éther bromhydrique.)

#### Lois de l'action de la chaux et de la baryte sur les substances organiques.

Dans presque toutes les circonstances, les lois que nous avons signalées pour la potasse et la chaux potassée, s'appliquent à ces deux bases.

#### Lois de l'action des oxydes de plomb et de mercure sur les substances organiques.

1° Les oxydes précédents, récemment précipités, enlèvent à certains corps sulfurés tout le soufre qu'ils renferment; leur oxygène enlève une quantité correspondante d'hydrogène, et peuvent ainsi former des bases organiques:

La thiosinamine  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^2\text{S}^2 + 2\text{PbO}^2 = 2\text{Pb}, \text{S} + 2\text{HO} + \text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2$   
sinapoline.

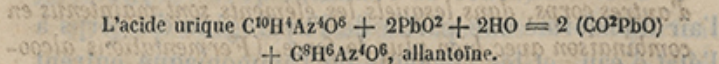
#### Lois de l'action des bioxydes de plomb et de manganèse. (MM. Liebig et Wöhler.)

1° Le bioxyde de plomb transforme souvent à froid les acides; la plupart des acides très oxygénés, tels



que les acides tartrique, citrique, etc., en acides carbonique et formique, qui restent unis au protoxyde de plomb.

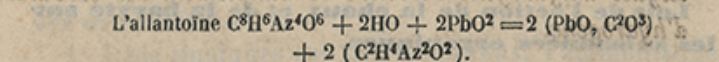
2° Certains corps azotés donnent de l'acide carbonique en perdant 2 équivalents de carbone qui sont remplacés par 2 équivalents d'hydrogène:



3° Il se forme de l'acide oxalique sans l'intervention des éléments de l'eau : ex :

L'alloxane.

4° Il se forme de l'acide oxalique par suite de l'intervention des éléments de l'eau :



5° Le bioxyde de manganèse agit à peu près comme le bioxyde de plomb ; cependant son action est moins énergique, tandis que son mélange avec l'acide sulfurique, oxyde plus profondément les substances que l'oxyde précédent, et produit presque toujours de l'acide formique.

On peut donc, jusqu'à un certain point, obtenir une série de réactifs oxydants qui permettent, suivant les corps sur lesquels on agit, d'obtenir des produits extrêmement variés, surtout en y joignant le permanganate de potasse.

Les ferments constituent des agents de transformations extrêmement énergiques dont le mode d'action est très net dans certains cas déterminés ; d'après M. Liebig nous formulons les lois qui suivent :



**Loi du mouvement transmis.** — Tout corps qui se trouve en décomposition, c'est-à-dire tout corps dont les éléments sont dans un état d'équilibre détruit, dans un état de mouvement, par suite duquel ils se groupent dans de nouvelles directions, suivant leurs attractions spéciales, entraînent, sans le concours d'aucune affinité, la décomposition d'autres corps, dans lesquels les éléments sont maintenus en combinaison avec bien plus de force. (Fermentations alcoolique, acétique, butyrique, amygdalique, sinapisique.)

**Loi des métamorphoses des corps non azotés.**

Les métamorphoses des corps non azotés se réduisent aux produits de l'action du charbon végétal sur l'eau, c'est-à-dire qu'il se produit toujours des oxydes de carbone et des oxydes d'hydrogène carboné, ou simplement des carbures d'hydrogène.

**Loi des métamorphoses des corps azotés.**

Les métamorphoses des corps azotés se réduisent aux produits de l'action de l'eau sur le cyanogène. En effet, le cyanogène peut, en réagissant sur les éléments de l'eau, produire :

- 1° De l'acide cyanique et de l'acide cyanhydrique.
- 2° De l'acide oxalique et de l'ammoniaque.
- 3° Une matière noire indécomposable.

La métamorphose des corps non azotés prend le nom de fermentation, celle des corps azotés celui de putréfaction.

**Loi de l'érémacausie.** — Il y a toujours absorption d'une grande quantité d'oxygène qui réagit d'abord sur l'hydrogène, puis sur le carbone de la substance, jamais il ne se dégage d'hydrogène carboné. Ces produits sont analogues à ceux de la combustion à une haute température d'un hydro-



gène carboné dans une quantité insuffisante d'air ou d'oxygène.

Ces trois espèces de métamorphoses exigent l'intervention d'un ferment, c'est-à-dire d'une matière azotée en décomposition, qui ne peut prendre naissance que par l'intervention de l'air ou de l'oxygène, ainsi que le prouve l'expérience de Gay-Lussac sur le moût de raisin, et celle de M. Colin sur la levûre.

Pour M. Liebig, l'acétification et la nitrification ne sont que des érémacausies.

#### Loi de la pourriture humide des végétaux.

Les produits sont analogues à ceux de l'érémacausie; il se forme de l'acide carbonique.

En résumant les lois particulières que nous avons décrites, comme présidant à l'action des corps ou des agents que l'on fait le plus ordinairement réagir sur les composés organiques, nous avons obtenu le tableau suivant :

TABLEAU.

Pour enlever de :	On emploie
L'acide carbonique. . . . .	{ Chaleur. Alcalis.
L'eau. . . . .	{ chaleur. acide sulfurique. — phosphorique anhydre. — chlorhydrique. chlorure du zinc. fluorure de bore.
L'ammoniaque. . . . .	{ alcalis. acide hypo-azotique.
L'acide hypo-azotique . . . . .	{ sulfures. sulfites.
L'hydrogène . . . . .	{ chlore, brome, iode. acide azotique. — chromique. bioxyde de plomb. — de manganèse.



Le carbone. . . . . { les agents oxydants et surtout  
l'acide azotique et le mélange  
d'acide sulfurique et de bioxyde  
de manganèse.

Pour fixer de :

On emploie :

L'eau . . . . .	{ alcalis. acides étendus.
L'hydrogène . . . . .	{ sulfures. zinc, eau et acide sulfurique.
Du soufre . . . . .	{ hydrogène sulfuré. sulfures.
L'ammoniaque . . . . .	action directe.
L'acide hypo-azotique . . . . .	acide azotique.
Du chlore . . . . .	{ action directe. chlorure de phosphore.
Du brome et de l'iode . . . . .	{ phosphure de brome. — d'iode.
De l'oxygène . . . . .	agents oxydants.

On produit :

Des *alcalis* avec les corps nitrés (par les sulfures et sulfites); les hydramides (par les alcalis); les éthers cyaniques (par la potasse); les éthers bromhydriques et iodhydriques (par l'ammoniaque); certains corps azotés par distillation sèche, etc.).

Des *acides* avec un grand nombre de corps (soit par l'action des agents oxydants, soit par celle de la potasse fondue).

Des *éthers* avec les acides et l'alcool.

Des *combinaisons glycériques* avec les acides et la glycérine.

Des *amides* avec les sels ammoniacaux (en les déshydratant); avec les éthers (par l'ammoniaque); avec les chlorures organiques (par l'ammoniaque); ammoniacques acides (Gerhardt).



Des *chlorures acides*, avec les sels et le perchlorure de phosphore.

Des *acides anhydres* avec les acides (par la chaleur ; par l'oxychlorure de phosphore).

Des *acides copulés* avec les corps organiques et l'acide sulfurique anhydre.

Des *acétones* et des *acides pyrogénés* avec les acides organiques (par la chaleur).

Des *radicaux métalliques* par les éthers iodhydriques et les métaux.

Des *modifications isomériques* avec les carbures et les aldéhydes (par la chaleur et les acides, etc.).

Il suffit de jeter un coup d'œil sur les différentes modifications éprouvées par les substances organiques au contact des divers agents qu'on fait réagir sur elles, pour se convaincre que si les acides et les bases organiques se comportent, dans un grand nombre de cas, de la même manière que les bases et acides inorganiques, ils présentent, ainsi que les autres corps qui ont pris naissance sous l'influence de la vie, une constitution moléculaire complexe, qui, d'après les lois du *dualisme*, tendrait à les éloigner des substances minérales ; mais il est permis d'espérer que l'application des lois récemment formulées par M. Gerhardt, fera bientôt rentrer dans le même système de constitution moléculaire les corps inorganiques et organiques que l'on est accoutumé à regarder comme obéissant à des lois différentes.

C'est ce que nous nous efforcerons de démontrer dans la seconde partie de cette thèse.



## DEUXIEME PARTIE.

CONSTITUTION DES COMPOSÉS INORGANIQUE  
ET ORGANIQUES.

Nous n'examinerons pas les doctrines des anciens philosophes, tels que Leucippe, Démocrite, Anaxagoras, etc., qui parlant de ce principe que rien ne se fait de rien, admettaient l'existence d'atomes inégaux en grosseur, ronds et carrés, et plus ou moins rapides dans leurs mouvements.

Nous examinerons bien moins encore les idées des alchimistes sur la constitution des corps, et nous aborderons directement l'époque de Lavoisier, tout en éloignant les idées secondaires, qui, sans apporter la moindre preuve sérieuse, pourraient obscurcir l'exposition du sujet, les théories qui, selon l'expression de M. Dumas, « se traînent à la remorque, et qui viennent expliquer après coup les observations suggérées par le point de vue antagoniste, et n'hésitons pas à donner la préférence à celles d'où part le mouvement scientifique. »

M. Dumas, dans un récent rapport lu à l'Académie des sciences, fait remonter à Lavoisier l'idée de la combinaison des corps présentant des propriétés opposées, par exemple des bases et les acides, sans que par ce fait leur constitution soit changée.

Lavoisier admet, dit-il :

« 1° Que tout sel dérive de la combinaison d'un acide et d'une base qui s'unissent sans perdre leur état moléculaire primitif ;



» 2° Que c'est dans l'oxygène que réside la force acidifiante. »

Nous pourrions ajouter que Lavoisier allait bien plus loin encore, et qu'il transportait les mêmes idées aux réactions des corps de nature organique. Voici, en effet, comment il s'exprime à ce sujet dans la seconde édition de son *Traité élémentaire de chimie* au sujet des acides végétaux :

« Des expériences, dont quelques unes me sont propres, et d'autres ont été faites par M. Hassenfratz, m'ont appris qu'en général, presque tous les acides végétaux, tels que l'acide tartreux, l'acide oxalique, l'acide citrique, etc., 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 que par la 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 de l'azote et quelquefois du phosphore, mais il n'existe point encore de calcul exact sur les quantités. Nous nous sommes donc trouvés forcés de donner, à la manière des anciens, à ces différents radicaux, des noms dérivés de la substance dont ils ont été tirés ; sans doute un jour ces noms disparaîtront, et ils ne subsisteront plus que comme témoignage de l'état dans lequel la science chimique nous a été transmise ; ils feront place à ceux des *radicaux hydrocarboneux*, *hydrocarbonique*,.... *carbonhydreux*, *carbonhydrique* et le choix de ces noms sera déterminé par la proportion des deux bases dont ils sont composés.



» On aperçoit aisément que les huiles étant composées d'hydrogène et de carbone, elles sont de véritables *radicaux carbonhydreaux* ou *hydrocarbureaux*, et, en effet, il suffit d'oxygéner les huiles pour les convertir, d'abord en oxydes, puis en acides végétaux suivant le degré d'oxygénation ; on ne peut pas cependant assurer d'une manière positive que les huiles entrent tout entières dans la composition des oxydes et des acides végétaux ; il est possible qu'elles perdent auparavant de leur hydrogène ou de leur carbone, et que ce qui reste de l'une et de l'autre de ces substances ne soit plus dans la proportion nécessaire pour constituer les huiles. C'est sur quoi nous avons besoin d'être éclairés par l'expérience. »

Nous avons à dessein transcrit ce qui précède pour mieux faire ressortir l'état de la science en 1793. On le voit, les radicaux composés ne sont pas de notre époque, qui n'a fait que les modifier à l'aide d'analyses plus exactes.

Ainsi le *dualisme* que Lavoisier avait admis expérimentalement dans les composés inorganiques, il le transportait à la constitution des composés organiques : pour lui, tout corps qui renfermait de l'oxygène contenait un *radical simple* ou *composé* ; de la combinaison de ces radicaux avec l'oxygène, naissaient des oxydes ou bases et des acides, et les corps acides et basiques, en se combinant mutuellement, formaient des sels.

Nous devons ajouter cependant que, pour Lavoisier, le mot *oxyde* n'entraînait pas nécessairement l'idée de *basicité* ; le sucre, pour lui, était un oxyde que l'on pouvait transformer en acide en l'oxygénant ; mais il ne lui attribuait pas la propriété de former des sels.

D'après cet homme illustre, les combinaisons ne se



forment pas de l'antagonisme des substances qui les composent; car, dit-il : *Quæ sunt eadem uni tertio, sunt eadem inter se* (*Traité élémentaire de chimie*, p. 116).

Ainsi, en résumant cette période, on voit que Lavoisier admettait les combinaisons par affinité, et non par antagonisme : pour lui, l'oxygène contenu dans une substance organique ou inorganique, formait une espèce de groupe qui s'unissait au radical, soit simple (métal), soit composé (hydrogène et carbone). Les acides s'unissaient aux bases, parce qu'elles contenaient de l'oxygène : c'est même de cette idée qu'il part pour admettre « qu'il est donc assez probable que les quatre terres salifiables contiennent de l'oxygène, et que c'est par ce *latus* qu'elles s'unissent aux acides. »

Quant à son opinion sur la constitution des corps organiques, nous affaiblirions sa pensée si nous ne la transcrivions.

Les oxydes et acides animaux et végétaux peuvent différer entre eux :

« 1° Par le nombre des principes acidifiants qui constituent leur base; 2° par la différente proportion de ces principes; 3° par le degré différent d'oxydation, ce qui suffit et au delà pour expliquer le grand nombre de variétés que présente la nature. Il n'est donc pas étonnant, d'après cela, qu'on puisse convertir presque tous les acides végétaux les uns dans les autres : il ne s'agit, pour y parvenir, que de changer la proportion du carbone et de l'hydrogène, ou de les oxygéner.

» Doit-on conclure de ces réflexions que les huiles soient la base, qu'elles soient le radical des acides végétaux et animaux? J'ai déjà exposé mes doutes à cet égard. Premièrement, quoique les huiles paraissent uniquement formées de carbone et d'hydrogène, nous



ne savons pas si la proportion qu'elles en contiennent est précisément celle nécessaire pour constituer les radicaux des acides. Secondement, puisque les acides végétaux et animaux ne sont pas seulement formés d'hydrogène et de carbone, mais que l'oxygène entre également dans leur combinaison, il n'y a pas de raison de conclure qu'elles contiennent plutôt de l'huile que de l'acide carbonique et de l'eau. Ils contiennent bien, il est vrai, les matériaux propres à chacune de ces combinaisons; mais ces combinaisons ne sont pas réalisées à la température habituelle dont nous jouissons et les trois principes sont dans un tel état d'équilibre, qu'un degré peu supérieur à celui de l'eau bouillante suffit pour le troubler. »

Lavoisier résumant toute une époque, il serait fastidieux de citer les opinions de ses contemporains, qui ne sont pour ainsi dire que l'écho de la voix qui dominait alors la science.

Le *dualisme* de Lavoisier fut adopté par tous les chimistes du commencement de ce siècle. Berzélius, bien que partisan de la théorie électro-chimique, lui est resté fidèle jusqu'à sa dernière heure; cela ressort du reste de la manière la plus évidente de l'exposé que nous avons fait de sa théorie des *radicaux* qui, il faut le dire en passant, appartient à Lavoisier.

Davy contesta la réalité des idées de Lavoisier. Pour lui l'hydrogène était le seul agent acidificateur. Tous les acides étaient des hydracides, tous semblaient dériver de l'acide chlorhydrique. S'agissait-il de formuler un oxyacide, tel que l'acide sulfurique monohydraté, il le représentait par un groupe de molécules formé de 4 équivalent de soufre uni à 4 équivalents d'oxygène, combiné avec



1 équivalent d'hydrogène ( $\text{SO}^+\text{H}$ ), et ainsi de même pour les autres.

Cette manière d'envisager les acides présentait l'avantage de ramener à l'unité l'action des hydracides et des oxacides. Ainsi, le dégagement d'hydrogène s'expliquait exactement de même, soit que l'on fit réagir l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique sur le zinc. Tous les corps que nous nommons des *sels* étaient assimilés aux chlorures et aux sulfures.

Les propriétés de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique anhydres s'expliquaient également bien pour Davy, puisqu'il ne les considérait pas comme des acides; tandis que dans le dualisme de Lavoisier ces corps forment aujourd'hui encore des exceptions, car ils ne peuvent se combiner directement aux oxydes sans l'intervention de l'eau.

Mais cette théorie ne prévalut pas dans la science, surtout en France, où la théorie de Lavoisier est encore admise aujourd'hui; et l'on formule l'acide sulfurique hydraté  $\text{HO}, \text{SO}^3$ , et le sulfate de potasse  $\text{KO}, \text{SO}^3$ , etc.

En réalité, la théorie des hydracides ne fit faire aucun progrès à la science et surtout à l'étude des corps organiques, ainsi qu'on en peut juger par le passage suivant que nous extrayons de la première édition du *Traité de chimie* de M. Thénard, et qui résume à peu près tout ce que l'on connaissait alors sur la nature des substances organiques.

« Quand le rapport de l'oxygène à l'hydrogène est plus grand que dans l'eau, elles sont acides; si c'est le contraire, elles se rapprochent des huiles, des résines; si le rapport est le même que dans l'eau, elles sont neutres. »



Les corps sont étudiés dans cet ouvrage avec le plus grand soin sous le rapport de leurs propriétés physiques et chimiques, et quelquefois on rencontre leur composition en centièmes ; mais pas la moindre opinion sur la constitution de tous ces corps, pas même sur les éthers dont l'histoire était déjà très avancée.

Quant aux substances animales, on ne connaissait guère comme généralités que les produits qu'elles donnent par l'action du feu.

Les recherches de chimie organique firent découvrir un grand nombre de nouveaux produits ; l'analyse organique perfectionnée fut appliquée plus fréquemment, et l'on commença à se préoccuper de la constitution des corps organiques.

La découverte des alcalis végétaux par Seguin, Pelletier et Sertuerner, et, en 1830, celle de l'oxamide par M. Dumas, produisirent une sensation profonde dans la science ; mais les matériaux étaient épars ; ils furent recueillis dans les nouvelles éditions de l'ouvrage de M. Thenard, et surtout dans le *Traité de chimie* de M. Dumas, où se trouvent réunies les opinions de cette époque.

Dans ce dernier se reflète l'activité scientifique d'alors, et, comme nous avons trouvé dans cet ouvrage des *Prophéties scientifiques* qui semblent sur le point de se réaliser, nous laisserons parler son illustre auteur, qui s'exprime ainsi à propos des hypothèses émises sur la constitution des corps :

« Il faut conclure que la chimie est dirigée dans ses recherches par une méthode qui n'est pas tellement vicieuse, qu'on puisse dédaigner, sans motif évident, le genre de raisonnement qu'elle oblige à admettre. La confiance que paraît mériter cette méthode porterait



donc à regarder comme vraisemblable que les corps simples forment des composés binaires, et que ceux-ci s'unissent ensuite, sans perdre leurs caractères, pour former des sels, etc.

» Les considérations qui tendent à renverser ce système, ne reposant pas sur des faits, on peut, sans les repousser au fond, les considérer comme une vue de l'esprit, jusqu'à ce qu'elles se soient traduites en déductions susceptibles d'être vérifiées par l'expérience, et absolument incompatibles avec les idées actuelles des chimistes.

» J'admettrai donc jusqu'à preuve du contraire que les éléments d'un corps binaire conservent leur disposition dans les combinaisons salines. »

Plus loin, il considère les composés organiques comme des produits inorganiques formés sous l'influence de la vie à l'aide d'un petit nombre d'éléments.

« En chimie organique, on voit un petit nombre d'éléments produire une foule de combinaisons. Celles-ci sont peu stables et se modifient avec une surprenante facilité.

» Les lois de combinaisons observées dans la matière inorganique sont insuffisantes pour expliquer les faits observés de la nature organique, comme si quelque chose de vital restait toujours dans ces dernières et leur imprimait le cachet originel, qui donne souvent à ces corps un air de famille et les fait reconnaître à l'instant.

» En effet, dans beaucoup de combinaisons organiques, il existe très probablement deux composés binaires dans un état électrique différent, et dans chacun d'eux on retrouve un élément commun, le carbone. Tandis que le carbone est électro-positif dans l'acide, il



est négatif dans la base. Cette circonstance ne se reproduit dans la chimie minérale qu'à l'égard du nitrate d'ammoniaque où l'azote se trouve à ces deux états opposés dans la base et dans l'acide.

» L'éther oxalique, par exemple, considéré comme un composé d'acide oxalique, d'hydrogène carboné et d'eau, nous offre le carbone négatif dans la base, positif dans l'acide.

» Si j'attache quelque prix à voir disparaître bientôt cette barrière inutile qui sépare encore les combinaisons des deux règnes, c'est précisément parce que j'ai la conviction *intime et profonde*, que les progrès futurs de la chimie générale seront dus à l'application des lois observées dans la chimie organique.

» Ainsi, loin d'être surpris que la chimie organique nous offre de nouveaux types, je suis étonné qu'ils ne soient pas plus différents qu'ils ne le sont des types minéraux correspondants; et loin de me borner à prendre les règles de la chimie minérale pour les reporter dans la chimie organique, *je pense qu'un jour, et bientôt peut-être, la chimie organique prêterait des règles à la chimie minérale.*

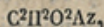
» De telle sorte que les corps organiques mieux connus, se rangeront sous des lois plus *simples*, tandis que les forces de la chimie minérale mieux appréciées feront naître des composés plus *compliqués*: c'est ainsi que s'opérera la fusion de fait, qui serait prématurée aujourd'hui, quoique, en principe, on puisse la considérer comme nécessaire.»

Les prévisions de M. Dumas semblent sur le point de se réaliser par suite des lois générales découvertes en ces derniers temps par M. Gerhardt et que nous examinerons bientôt.

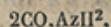


Résumons cependant les idées scientifiques qui existaient vers 1830 sur la constitution des composés organiques, et qui représentent très bien les théories qui suivent.

*Théorie des amides.* L'analyse de l'oxamide qui avait donné

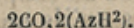


permettait donc de représenter ce corps sous la forme suivante :



puisqu'elle fixe les éléments de l'eau sous l'influence d'une température convenable et se transforme en oxalate d'ammoniaque.

L'urée pouvant également fixer les éléments de l'eau et se transformer en carbonate d'ammoniaque, on la considéra comme formée de :



Le corps  $AzH^2$  était considéré comme jouant le rôle de corps simple électro-négatif; on lui donnait le nom d'amide, qui pouvait être comparé au cyanogène, au chlore.

*Théorie des éthers.* — Partant de ce fait que les hydracides forment avec l'alcool un éther qui peut être représenté par des volumes égaux d'acide et d'hydrogène bicarboné sans eau, on admettait que l'alcool avait pour formule  $C^4H^4, 2HO$ , l'éther  $C^4H^4O$ ; et que l'on pouvait, dans ce dernier, remplacer l'eau par l'acide chlorhydrique, bromhydrique, ou par un équivalent d'un acide hydraté. Enfin, d'autres chimistes considéraient l'éther comme l'oxyde d'un radical  $C^4H^5$  pouvant se combiner directement aux métalloïdes.

*Combinaisons benzoïques.* — Ici nous rencontrons encore les deux théories que nous avons signalées pour les



éthers. Dans l'une, on admet l'existence d'un radical inconnu, le benzoïle  $C^{14}H^8O^2$ , pouvant se combiner directement avec les métalloïdes, et par conséquent avec l'oxygène; dans l'autre, on admet l'existence d'un hydrogène carboné hypothétique, le radical benzoïque  $C^{14}H^3$  pouvant se combiner à 3 équivalents d'hydrogène, comme l'azote, pour former de l'hydrure de benzoïle, etc.

Voici, du reste, l'opinion de M. Dumas sur les théories qui précèdent :

« Ceux qui essaieront de tout rapporter à la théorie des oxydes, ceux qui verront partout des hydrogènes carbonés, tomberont dans la même erreur que si l'on s'obstinait à chercher l'oxygène dans l'ammoniaque et l'hydrogène dans la potasse. »

On voit, en résumé, qu'à cette époque les théories des radicaux étaient en pleine vigueur, mais on les représentait sous deux formes qui, du reste, permettaient d'expliquer toutes les réactions; quelques chimistes admettaient les hydrogènes carbonés en combinaison avec l'eau; d'autres, au contraire, admettaient des radicaux (hydrogènes carbonés) pouvant se combiner à l'oxygène; dans le premier cas, le nombre des équivalents d'hydrogène était toujours pair, dans le second, il était toujours impair.

M. Liebig a reproduit l'hypothèse des radicaux jouant le rôle de métaux, et pouvant, comme ces derniers, se combiner avec un certain nombre de corps simples et composés.

Quant aux types de M. Dumas, nous les avons fait connaître dans la première partie en parlant de la théorie des substitutions, ainsi que ceux de M. Laurent.

Vers la même époque parurent les théories des for-



mules brutes et quelques autres auxquelles sans doute M. Dumas fait allusion, en parlant des théories qui n'expliquent les phénomènes qu'*après coup*. Comme ces diverses manières d'envisager la constitution des corps ne fit faire aucun progrès à la science, nous ne les développerons pas.

Depuis 1840 jusqu'à ces dernières années, il ne fut émis aucune théorie importante sur la constitution des composés organiques ou inorganiques. Pendant cette période les produits nouveaux se multipliant presque à l'infini, une classification devenait nécessaire.

La seule classification méthodique générale des composés organiques que nous connaissions, a été publiée, par M. Gerhardt; elle repose sur ce fait qu'un grand nombre de corps peuvent être considérés comme formés d'un radical hydrocarboné, combiné à l'oxygène et à d'autres corps, et présentant dans presque tous les cas les coefficients simples 1, 2, 3..., etc. Cette manière de grouper les corps en rendit l'étude plus facile et permit de saisir une foule de rapports entre des substances que l'on considérait comme très différentes.

La chimie minérale, cependant, éprouvait de son côté une transformation dont elle était loin de se douter, et dont on ne peut comprendre les liens qu'en étudiant tous les faits dans leurs rapports, c'est ce que nous allons tenter d'exposer.

M. Graham avait démontré que l'acide phosphorique était un acide tribasique dans lequel trois équivalents d'eau pouvaient être remplacés en totalité ou en partie par des oxydes métalliques. Cette belle découverte permettait donc d'expliquer toutes les anomalies que présentaient l'acide phosphorique et les phosphates. On



savait de plus que les acides anhydres ne se combinaient pas directement aux bases, et qu'ils offraient dans leurs réactions des anomalies alors inexplicables. Vers 1845, M. Würtz entreprit de compléter l'histoire des composés oxygénés du phosphore; dans une suite de mémoires remarquables par la précision des analyses, la netteté des réactions et la hardiesse des déductions théoriques, il arrive à cette conclusion, que tous les acides du phosphore dérivent du même type  $\text{PhO}^3$ , dans lequel un ou deux équivalents d'oxygène sont remplacés par un ou deux équivalents d'hydrogène, et cet hydrogène, on ne peut l'enlever sans décomposer l'acide. Il représente donc :

L'acide phosphorique anhydre par	$\text{PhO}^3$
— phosphoreux . . . . .	$\text{PhHO}^4$
— hypophosphoreux . . . . .	$\text{PhH}^2\text{O}^3$

Mais sous cette forme anhydre, les deux derniers acides ne sont pas connus, et le premier ne se combine pas directement aux bases. Il faut, pour qu'ils possèdent cette propriété, qu'ils soient préalablement unis à l'eau; le premier en prend un, deux ou trois équivalents, suivant les conditions où on le place, et forme la série  $\text{PhO}^3, \text{HO}$ ;  $\text{PhO}^3, 2\text{HO}$  et  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ .

L'acide phosphoreux ne prend que deux équivalents d'eau, et devient  $\text{PhHO}^4, 2\text{HO}$ , qui correspond à l'acide métaphosphorique, et peut, comme lui, se combiner à 2 équivalents de base.

Tandis que l'acide hypophosphoreux ne se combine qu'à un seul équivalent d'eau, et devient  $\text{PhH}^2\text{O}^3, \text{HO}$ , qui est monobasique, et correspond ainsi à l'acide pyrophosphorique. Il résulte de l'examen des formules qui précèdent, que tous les acides du phosphore supposés hydratés renferment le même nombre d'équivalents



d'eau, mais que cette eau n'y joue pas le même rôle que dans l'acide phosphorique. Toute l'eau est basique dans l'acide phosphorique et peut être chassée sans entraîner la décomposition de l'acide. Dans l'acide phosphoreux, il n'y a que deux équivalents d'eau basique. Cherche-t-on à entraîner le troisième, on détruit le groupement moléculaire, l'eau se décompose, de l'acide phosphorique prend naissance, et de l'hydrogène phosphoré se dégage.

Dans l'acide hypophosphoreux, il n'existe qu'un seul équivalent d'eau basique. Tente-t-on d'enlever les autres, on le décompose comme l'acide précédent. Du reste, d'après les mêmes travaux, ces acides transportent, dans leurs combinaisons avec les éthers, les groupements moléculaires et les propriétés que nous venons d'indiquer.

A l'époque où ces recherches furent publiées, les opinions que nous venons de résumer étaient extrêmement hardies; car on s'en aperçoit facilement, c'est la théorie des substitutions remontant de la chimie organique à la chimie minérale: bien plus, c'est l'hydrogène venant se substituer à l'oxygène dans le groupement  $\text{PhO}^5$ . C'était, ainsi que l'avait prévu M. Dumas en 1835, la chimie organique appliquant déjà ses lois à la chimie inorganique.

Mais ce commencement de transformation passa presque inaperçu; on ne prit pas garde à cette tentative de ramener à l'unité toutes les réactions qui se produisent et sur les substances organiques et sur les substances inorganiques.

Les découvertes des éthyliques, méthyliques, etc., par M. Würtz, imprimèrent une nouvelle activité aux recherches et aux idées spéculatives. Ce fait nouveau



de la substitution d'un groupe moléculaire complexe,  $C^aH^{a+1}$  à une seule molécule d'hydrogène sans modifications profondes des propriétés de l'ammoniaque, était en effet bien digne de fixer l'attention des chimistes. N'est-il pas en effet surprenant de rencontrer dans la formation de ces composés la *démonstration* complète de la théorie de M. Dumas sur les amides et de celle de M. Liebig sur l'éthyle? Pour M. Dumas, l'amide joue le rôle d'un corps simple électro-négatif; pour M. Liebig, l'éthyle est un radical électro-positif et M. Würtz vint non seulement démontrer la réalité de l'existence de ces deux corps, mais de plus prouver, que ces deux corps peuvent s'unir pour former les composés les plus intéressants. Pourtant, il faut bien le dire, M. Würtz n'admit pas cette hypothèse, et considéra ses nouveaux alcalis comme dérivés par substitution de l'ammoniaque; ces vues nouvelles réagirent de la manière la plus heureuse sur les progrès de la science.

Les recherches de MM. Kolbe et Frankland ont démontré l'existence réelle de l'éthyle et du méthyle; malheureusement on n'est pas encore parvenu à isoler l'amide, et comme les belles recherches de M. Hofmann ont prouvé que l'on pouvait successivement remplacer dans l'ammoniaque et même dans l'ammonium, tous les équivalents d'hydrogène par le groupe moléculaire  $C^aH^{a+1}$ , il faudrait donc admettre, pour rattacher les ammoniaques organiques à la théorie des amides, l'existence des corps  $Az H^2$ ,  $Az H, Az$ , comme jouant le rôle électro-négatif; — l'azote électro-négatif? dira-t-on; — pourquoi non? Berzelius l'a bien regardé comme un corps composé; savons-nous si l'azote en combinaison est le même que l'azote libre? l'ozone ne semble-t-il pas être de l'oxygène électrisé? Mais la formation des amme-



niaques peut également bien s'expliquer par la théorie des substitutions et par suite, au lieu de les considérer comme de l'amidure d'éthyle, de méthyle, d'amyle, etc., on les regarda comme des corps dérivant de l'ammoniaque par substitution de  $C^mH^{n+1}$  à un équivalent de H. Cette dernière hypothèse invoque en sa faveur l'analogie la plus complète entre les propriétés chimiques et physiques des ammoniaques organiques et l'ammoniaque ordinaire; ces arguments semblent irrésistibles.

Du reste, les travaux de M. Hofmann sur l'action des éthers bromhydriques, sur l'ammoniaque et l'aniline qui ont enrichi la science de tant de faits nouveaux appuient cette dernière manière de voir; car dans l'hypothèse des amidures il faudrait créer une *anilure*, une *inilure* et qui sont autant de corps hypothétiques.

Tant de faits accumulés rendaient donc évidente la loi des substitutions qu'on avait tant combattue, et l'on parvint même dans ces derniers temps à substituer à l'hydrogène des molécules d'une complexité beaucoup plus grande que celle que l'on était parvenu à fixer jusqu'alors.

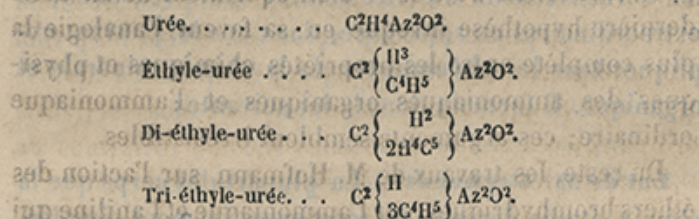
M. Hofmann avait obtenu par la substitution des hydrogènes  $C^mH^{n+1}$ , aux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, la diéthylamine, la triéthylamine, qui forment des molécules organiques d'une très grande complexité, bien plus M. Würtz est parvenu à fixer ces bases ainsi que celles qu'il avait obtenues lui-même dans des groupements moléculaires dérivant tous de l'urée.

M. Würtz obtient, en général, ces nombreux et intéressants produits, en faisant réagir le sulfate de l'ammoniaque organique sur le cyanate de potasse. C'est, on le voit, le procédé de préparation de l'urée artificielle, et il



obtient, de cette manière, des corps dans lesquels, un, deux ou trois des équivalents d'hydrogène de l'urée, sont remplacés par les hydrogènes  $C^2H^{+1}$ .

On obtient de cette manière la série :



Les autres ammoniacs organiques produisent des séries analogues.

L'histoire des réactions organiques se simplifiait donc de plus en plus. Déjà on s'accoutumait à voir les molécules complexes jouer le rôle de corps simple et obéir aux mêmes lois que les substances minérales, lorsque MM. Gerhardt a publié une série de travaux très importants sur les acides organiques anhydres, auxquels M. Chiozza vint ajouter de nouveaux termes. Les procédés que ces chimistes mirent en usage consistent à faire réagir sur un sel à acide organique tel que, acétate, benzoate, etc., le perchlorure du phosphore. Il se forme un chlorure métallique, du chlorure d'acétyl, de benzoyle, et de cinnamyle et de l'oxychlorure de phosphore (oxichlorure de phosphore de M. Wurtz, chlorure de phosphoryle de M. Gerhardt).

En faisant réagir, à leur tour, les chlorures d'acétyl, de benzoyle, de cinnamyle sur l'acétate de potasse, le benzoate de potasse, le cuminate de potasse, il se forme par double décomposition du chlorure de potassium et des acides acétique, benzoïque, cinnamique, anhydres. Ces acides, ainsi que l'acide sulfurique et



phosphorique anhydres, ne peuvent pas se combiner aux bases sans l'intervention de l'eau.

Ils ne jouent donc pas réellement le rôle d'acides.

Frappé de l'anomalie que présentaient les *anhydrides*, M. Gerhardt tenta de faire rentrer leurs réactions, si extraordinaires en apparence, dans une loi pouvant expliquer tous les phénomènes de la chimie minérale et organique. Il formula donc la loi suivante :

**Loi de M. Gerhardt.** — La plupart des corps que la chimie étudie dérivent de *types* excessivement simples, tels que l'hydrogène, l'eau, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, etc.

Tous ces faits intéressants eussent eu sans doute le sort de tant d'hypothèses ingénieuses qui ont disparu de la science, si M. Gerhardt, avec cet esprit généralisateur dont il a tant de fois donné des preuves, n'eût recherché les rapports que pouvaient présenter entre eux les corps appartenant au même type. Il arriva ainsi à trouver les relations les plus intimes entre tous ces corps, et appliquant alors l'idée de *série* à tous ces faits, il a ainsi formulé sa pensée : Tous les corps appartenant à la même série présentent les rapports de composition les plus intimes, bien que leurs propriétés aillent en divergeant du centre de la série vers les extrémités, et la différence entre deux termes de la même série est d'autant plus grande que l'espace compris entre ces deux termes est plus considérable, à tel point qu'aux deux extrémités de la même série on peut trouver des corps acides et des corps alcalins, tandis qu'au centre il existe des corps neutres. Ainsi ce système est basé sur la composition chimique, qui est un caractère *invariable*; les réactifs colorés ne sont plus considérés



que comme des caractères secondaires propres à établir l'individualité de deux termes de la même série.

D'après cette manière de voir, puisque tous les corps composés dérivent d'un type par la substitution d'une molécule complexe à une molécule d'hydrogène, etc., il faut qu'il existe des corps qui communiquent ou conservent au composé des propriétés alcalines (corps positifs), tels sont l'éthyle, le phényle, etc., et d'autres qui, au contraire, doivent conserver ou communiquer des propriétés acides au type dérivé (corps négatifs), tels sont l'acétyle, le benzoïle, le cumyle.

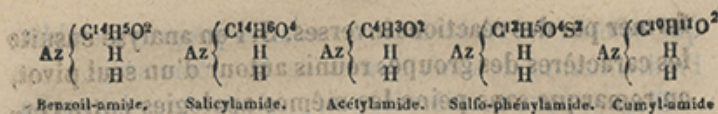
Ces faits étaient parfaitement démontrés pour le type eau ou oxyde, comprenant les alcools, les éthers, les acides hydratés et les acides anhydres; il en était de même pour le type acide chlorhydrique, renfermant les chlorures qui correspondent aux oxydes organiques précédents.

M. Gerhardt vient, par une série de recherches importantes, de trouver les termes négatifs du type ammoniacal, par la découverte des ammoniacs *acides*.

Ainsi à l'extrémité *positive* de la série des ammoniacs, se trouvent les ammoniacs *alcalins* découvertes par M. Würtz et M. Hofmann et à l'extrémité *négative* les ammoniacs *acides* découvertes par MM. Gerhardt et Clibozza.

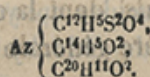
Déjà pour M. Gerhardt il existait quelques termes négatifs du type des ammoniacs, tels étaient les corps qu'il appelle *amides* primaires et qu'il prépare en faisant réagir sur le carbonate d'ammoniac le chlorure de l'acide organique correspondant: ces amides représentent de l'ammoniac dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par les radicaux négatifs, benzoïle, acétyle, cumyle, etc.





En faisant réagir sur ces amides les chlorures de benzoïle, etc., en quantité convenable, on remplace successivement les deux autres équivalents d'hydrogène; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient les ammoniacques acides. Toutes ces réactions sont, on le voit, produites par double décomposition.

Bien plus, M. Gerhardt est parvenu à substituer aux trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque trois groupes moléculaires différents, et à produire le composé :



qu'il nomme cumylbenzoïlsulphénylamide.

L'ensemble des travaux que nous venons d'esquisser a été pour M. Gerhardt le point de départ d'un nouveau système à l'aide duquel, ainsi que nous l'avons déjà dit, tous les phénomènes chimiques sont ramenés à l'unité.

Comme il serait impossible de résumer ce système sans lui enlever toute son importance, nous l'empruntons à l'ouvrage de M. Gerhardt.

« Lorsqu'on passe en revue les composés organiques dont les métamorphoses sont connues, on est frappé de l'analogie extrême que certains d'entre eux présentent, autant sous le rapport des caractères que sous celui de la composition et des métamorphoses. Ces composés, qui obéissent aux mêmes lois de transformation, sont comme des pivots autour desquels viennent se grouper une foule d'autres combinaisons résultant de la métamorphose des premiers, ou susceptibles de s'y trans-



former par des réactions inverses. Si l'on analyse ensuite les caractères des groupes réunis autour d'un seul pivot, on remarque sans peine les mêmes analogies entre certains composés appartenant à différents groupes qu'entre les pivots eux-mêmes.

» On a surtout constaté ce genre de rapports entre les combinaisons organiques dont la composition ne diffère que par  $C^nH^n$ ,  $n$  étant un nombre entier. Ces combinaisons sont dites *homologues*.

» Un exemple fera comprendre en quoi consiste cette homologie.

» Sous l'influence des agents oxygénants, une foule de substances organiques se transforment en certains acides volatils et odorants, dont la composition peut se représenter d'une manière générale par



» Ces acides sont :

L'acide formique . . . . .	$C^2H^2O^4$	= 1
— acétique . . . . .	$C^4H^4O^4$	= 2
— propionique . . . . .	$C^6H^6O^4$	= 3
— butyrique . . . . .	$C^8H^8O^4$	= 4
— valérique . . . . .	$C^{10}H^{10}O^4$	= 5
— caproïque . . . . .	$C^{12}H^{12}O^4$	= 6
— cœnanthylque . . . . .	$C^{14}H^{14}O^4$	= 7
— caprylique . . . . .	$C^{16}H^{16}O^4$	= 8
— pécargonique . . . . .	$C^{18}H^{18}O^4$	= 9
— rutique ou caprique . . . . .	$C^{20}H^{20}O^4$	= 10
etc., etc.		

» Les rapports de propriétés entre ces composés sont tels qu'ils permettent de prévoir des faits que vient vérifier l'expérience, comme les combinaisons, les métamorphoses, etc.»

On ignore, par exemple, le point d'ébullition de l'acide propionique, mais on connaît les points d'ébullition de ses homologues :



L'acide formique bout à	100°.
— acétique	à 120°.
— propionique	à »
— butyrique	à 164°.
— valérique	à 178°.
— caprique	à 202°.
etc., etc.	

Or, d'après les points d'ébullition précédents, on peut prédire avec certitude que le point d'ébullition de l'acide propionique sera aux environs de 140 degrés, dans les conditions de pression ordinaire.

Les corps homologues, disposées en séries parallèles et verticales, forment des lignes horizontales renfermant les premiers, les seconds et derniers termes de chaque série de corps semblables appartenant à des générations différentes. Les lignes verticales renfermeront au contraire une série de corps résultant les uns des autres, mais dissemblables.

Du reste, si on considère le terme supérieur et le terme inférieur d'une série verticale, on est frappé d'abord par la dissemblance qu'ils présentent, tandis que si on examine successivement et par ordre, tous les termes intermédiaires, on trouve que la transition est insensible.

« Parmi les analogies qui ont frappé les chimistes dans l'étude des combinaisons organiques, il faut surtout citer celle qui existe entre elles et certaines espèces minérales.

» Ils ont remarqué, en effet, que les mêmes modes de combinaison propres à certains éléments, comme par exemple, à l'hydrogène, aux métaux, se reproduisent de la manière la plus variée dans les composés organiques : de même que les métaux simples ont leurs hydrides, leurs oxydes, leurs sulfures, leurs chlorures,



ces métaux organiques, ou comme on les appelle aussi, ces radicaux composés, renferment du carbone ou de l'hydrogène (méthyle, éthyle, amyle), ou du carbone et de l'azote (cyanogène), ou du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (acétyle, butyryle, benzoyle, cumyle), ou du carbone, du chlore et de l'oxygène (trichloracétyle), du carbone, de l'hydrogène et de l'arsenic (cacodyle), etc.

« Si l'on place ces radicaux composés en série avec les corps simples, on remarque que, suivant leurs aptitudes chimiques, les uns viennent se ranger à gauche avec l'hydrogène, le potassium et le sodium; d'autres, au centre, avec l'arsenic et l'antimoine; d'autres encore, à droite, avec le chlore, le soufre, l'oxygène. Si l'on série de même les combinaisons de ces radicaux composés avec l'oxygène, on trouve les unes semblables aux bases métalliques, comme la potasse et la soude, d'autres semblables aux oxydes intermédiaires, comme l'oxyde d'antimoine ou l'acide arsénieux; d'autres enfin semblables à l'acide sulfurique ou à l'acide phosphorique. Enfin, des analogies du même ordre se constatent entre les sulfures des radicaux composés et les sulfures des corps simples, entre les chlorures des radicaux composés et les chlorures des corps simples, etc.

« On peut donc, pour définir ces analogies, rapporter les combinaisons organiques à un certain nombre de types empruntés à la chimie minérale, en maintenant, bien entendu, à ces types le sens de jalons de série, ayant leur gauche et leur droite. Voici les principaux d'entre ces types :

Type métallique ou hydrogène (radical, corps simple) notation :  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ .

« A ce type, on peut rapporter les hydrocarbures



connus sous le nom de radicaux organiques, le méthyle, l'éthyle, l'amyle, le gaz des marais et les autres hydrocarbures appelés *hydrures*. Ces métaux organiques occuperaient la gauche de la série. A l'extrémité opposée, sur la droite, on placerait les *radicaux oxygénés*, l'acétyle, le benzoïle, le cyanogène, ainsi que les *aldéhydes*; au centre, viendraient l'*acétone* et ses analogues, comme étant des métaux doubles, renfermant à la fois un radical de gauche et un radical de droite.

» Voici quelques uns de ces composés :

$C^2H^3$	}	hydrure de méthyle (gaz des marais).
H		
$C^4H^5$	}	hydrure d'éthyle.
H		
$C^4H^3O^2$	}	hydrure d'acétyle (aldéhyde).
H		
$C^2H^5$	}	méthyle.
$C^2H^5$		
$C^4H^5$	}	éthyle.
$C^4H^5$		
$C^4H^3O^2$	}	acéthyle.
$C^4H^3O^2$		
$C^4H^3O^2$	}	acétique de méthyle (acétone).
$C^2H^3$		

Type oxyde ou eau : notation :  $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} O^2, \text{ ou bien } \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}$

« Il comprend : à gauche, les *alcools* et les *éthers hydriques*, homologues de l'éther ordinaire; à droite, les *acides hydratés*, semblables à l'acide acétique, et les *acides anhydres* correspondants; au centre, les *éthers dits composés*, renfermant à la fois un radical de gauche et un radical de droite. »

$C^2H^3O$	}	oxyde de méthyle et d'hydrogène (esprit de bois).
HO		



$\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}$	}	oxyde d'éthyle et d'hydrogène (alcool).
$\begin{matrix} C^4H^3O^2, O \\ HO \end{matrix}$	}	oxyde d'acéthyle et d'hydrogène (acide acétique hydraté).
$\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}$	}	oxyde de méthyle (éther méthylique).
$\begin{matrix} C^4H^5O \\ C^4H^5O \end{matrix}$	}	oxyde d'éthyle (éther ordinaire).
$\begin{matrix} C^2H^3O^2, O \\ C^4H^3O^2, O \end{matrix}$	}	oxyde d'acétyle (acide acétique anhydre).
$\begin{matrix} C^4H^3O^2, O \\ C^2H^3O \end{matrix}$	}	oxyde d'acétyle et de méthyle (acétate de méthylène).

Types chlorure ou acide chlorhydrique : notation :  $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$  }.

« Il comprend à gauche les éthers dits chlorhydriques ; à droite, les chlorures dits électro-négatifs, comme le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoïle : »

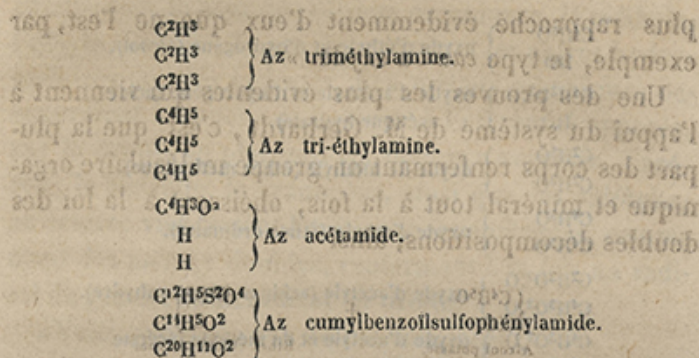
$\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}$	}	chlorure de méthyle (chlorhydrate de méthylène).
$\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}$	}	chlorure d'éthyle (éther chlorhydrique).
$\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}$	}	chlorure d'acéthyle (chlorure acétique).

Type azoture ou ammoniacque : notation :  $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$  } Az.

Il renferme : à gauche, les alcalis dits ammoniacaux composés ; à droite, les amides, comme la benzamide, l'acétamide, et les ammoniacaux acides.

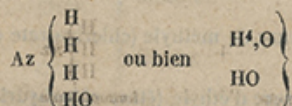
$\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}$	}	Az méthylamine.
$\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}$	}	Az diméthylamine.





« Beaucoup de combinaisons peuvent être rapportées aux types précédents conjugués, c'est-à-dire réunis par deux ou par trois.

» L'hydrate d'oxyde d'ammonium, par exemple, correspond au type ammoniacal réuni au type oxyde :



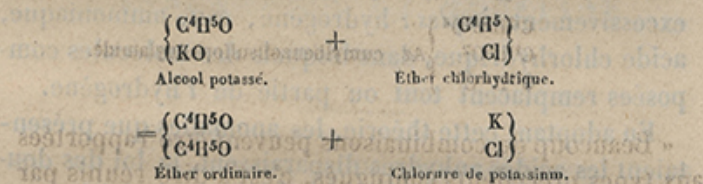
» Les acides bibasiques résultent de la combinaison de deux corps du type oxyde, etc.

» Les quatre types, auxquels nous venons de rapporter les combinaisons organiques les plus connues, sont loin d'être les seuls qu'il convienne de choisir pour disposer en série les corps semblables; suivant les relations qu'il s'agit d'exprimer, il peut souvent même être plus avantageux de choisir pour types certains composés organiques eux-mêmes, occupant dans la série une place plus rapprochée de celle où se trouvent les corps semblables qu'on veut dériver. C'est ainsi que nous avons déjà rapporté les acides homologues de l'acide formique au type acide formique, celui-ci se trouvant

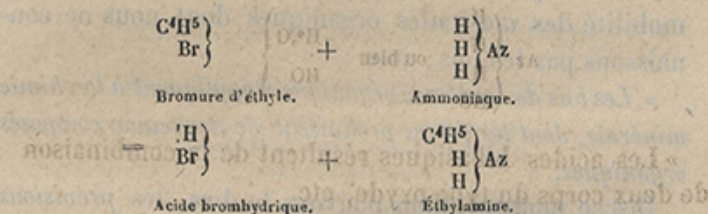


plus rapproché évidemment d'eux que ne l'est, par exemple, le type *eau* ou oxyde. »

Une des preuves les plus évidentes qui viennent à l'appui du système de M. Gerhardt, c'est que la plupart des corps renfermant un groupe moléculaire organique et minéral tout à la fois, obéissent à la loi des doubles décompositions, ainsi



Prenons un exemple dans lequel réagissent un corps du type oxyde et un corps du type ammoniacal, et nous obtiendrons encore une double décomposition :



Ces deux exemples suffisent pour prouver la tendance des molécules organiques à obéir aux lois de la chimie minérale.

En résumant cette partie de notre thèse, on voit que, dès 1846, M. Würtz a démontré par ses recherches sur les acides du phosphore, que la loi des substitutions de M. Dumas pouvait s'appliquer à des substances minérales, telles que les acides phosphoreux et hypophosphoreux, dont la mobilité moléculaire présentait quelque analogie avec celle des composés organiques.



M. Gerhardt vient de prouver que les composés organiques et inorganiques obéissent aux mêmes lois, quant aux corps bien étudiés, et, dans un vaste système, il embrasse un grand nombre de combinaisons renfermant, soit des molécules minérales, soit des molécules organiques.

Il fait dériver ses groupes les plus complexes de *types* excessivement *simples* : hydrogène, eau, ammoniaque, acide chlorhydrique, dans lesquels des molécules composées remplacent tout ou partie de l'hydrogène.

En adoptant cette théorie, les anomalies que présentaient les acides anhydres disparaissent, la loi des doubles décompositions s'applique avec régularité à presque toutes les réactions de la chimie, il ne reste plus qu'à faire rentrer dans les lois générales les corps qui semblent s'y soustraire, en raison, sans doute, de la mobilité des molécules organiques dont nous ne connaissons pas les lois ; donc :

*« Les lois de la chimie organique s'appliquent à la chimie minérale, dont les forces produisent de nouveaux composés organiques. »*

Dès ce moment, nous pouvons le dire, les *prévisions* de Lavoisier, la *prédiction* de M. Dumas viennent de se réaliser, car M. Gerhardt a brisé les *barrières* qui séparaient la chimie minérale de la chimie organique, et fondé l'unité de réaction en prouvant que LES COMPOSÉS INORGANQUES ET ORGANIQUES POSSÈDENT LA MÊME CONSTITUTION.

FIN.