

Bibliothèque numérique

medic@

Lutz, H.-C.. - Du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques

1860.

Paris : Imprimerie de L. Martinet
Cote : 90975

57

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION

(SECTION D'ANATOMIE ET DE CHIMIE).

DU

ROLE DE L'EAU

DANS LES

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A LA FACULTÉ LE 13 AOÛT 1860

Par H.-C. LUTZ,

Docteur en médecine,
Licencié ès sciences, Professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie,
Pharmacien en chef à l'hôpital Saint-Louis.



PARIS
IMPRIMERIE DE L. MARTINET
RUE MIGNON, 2.
1860



ACADEMIE DE MEDECINE DE LIEGE
JUGES DU CONCOURS.
PROFESSEURS ET AGRÉGÉS DE LA FACULTÉ.

MM. DENONVILLIERS, président.

BALARD.

BOUCHARDAT.

GAVARRET.

GOSSELIN.

JARJAVAY.

SAPPEY, secrétaire.

WURTZ.

MEMBRE DE L'ACADEMIE DE MEDECINE.

M. ROBIN.

COMPÉTITEURS.

SECTION D'ANATOMIE.

MM. BASTIEN.

LIÉGEOIS.

MM. RAMBAUD.

SÉE.

SECTION DE CHIMIE.

MM. OSSIAN HENRY fils.

LUTZ.

NAQUET.

DU
ROLE DE L'EAU
DANS LES
PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

DIVISION DU SUJET.

L'eau est si universellement répandue sur la surface de notre planète, que sa présence seule pouvait déjà faire pressentir l'im- mense rôle qu'elle est destinée à jouer.

En effet, l'eau intervient dans presque tous les phénomènes chimiques de la nature. C'est par son action physique et chimique sur la croûte terrestre chaude encore, par ses propriétés dissolvantes, par l'action chimique de ses éléments dissociés, sur les composés formés sous l'influence de la haute température du globe incandescent, que se sont produites les différentes couches, ou terrains géologiques. Cette action si grande nous pouvons encore l'admirer aujourd'hui dans l'éruption des volcans. L'eau de la mer pénétrant par des fissures jusque dans les profondeurs de la terre, y rencontre des composés chimiques, peut-être aussi des corps simples, élevés par la chaleur centrale à une température dont il nous serait impossible de donner une idée. Alors dans ces laboratoires gigantesques, de l'action réciproque de l'eau et des corps minéraux simples ou composés il résulte des décompositions dont les produits, en partie gazeux, joints à l'énorme tension de la vapeur d'eau à cette température élevée, produisent une pression capable de vaincre tous les obstacles qui gêneraient son expansion ; de là l'éruption.

La vie, qui n'est possible que par une succession non interrompue de combinaisons et de décompositions chimiques, deviendrait impossible, au moins sur notre planète, sans la présence de l'eau ; et la mort même en a encore besoin pour rendre à la nature les éléments que la vie lui avait momentanément empruntés ; car l'action chimique de la putréfaction n'étant possible que par la présence de l'eau, les corps les plus putrescibles se conservent indéfiniment quand ils sont complètement desséchés et mis à l'abri de l'humidité.

Insister plus longtemps sur ce sujet serait inutile, car personne, je pense, ne doute de l'immense influence de l'eau sur les combinaisons et les décompositions chimiques. Mais cette influence peut s'exercer de différentes manières.

Tantôt l'eau n'intervient dans les réactions chimiques par aucun de ses éléments : elle n'agit alors que comme dissolvant, mettant en présence les corps qui doivent agir l'un sur l'autre, ou au moins l'un d'eux sous la forme liquide ; et l'on sait que, sous cette forme, les combinaisons ou les doubles décompositions se font très facilement, tandis que, présentés l'un à l'autre à l'état solide, la réaction n'aurait pas eu lieu, ou ne se serait effectuée que fort difficilement. Il est vrai que d'autres liquides peuvent aussi servir de dissolvant, mais, comme l'eau est de tous les liquides celui qui se prête le plus généralement à ce rôle et se trouve le plus répandu dans la nature, il n'y a rien d'extraordinaire à ce que le plus grand nombre des réactions se produisent sous son influence.

D'autres fois, l'eau, tout en conservant réunies les parties constituantes, contracte une union avec les corps qu'elle avait tenus en dissolution, et qui se sont déposés dans le sein de ce liquide, et, alors sous les noms d'eau de cristallisation, d'eau d'hydratation, elle n'est pas nécessaire à la constitution des corps avec lesquels elle est combinée, et peut s'en séparer à la faveur d'une légère élévation de température.

Jusqu'à présent, l'eau n'est intervenue dans les phénomènes chimiques que par ses propriétés physiques ; mais il n'en est pas toujours ainsi ; très souvent, elle prend part elle-même, par l'un ou l'autre de ses éléments, ou par tous les deux à la fois, à la réaction qui s'opère ; de là résulte que, le plus souvent, l'oxygène de l'eau décomposée s'unit chimiquement aux corps soumis à son action, tandis que l'hydrogène devient libre. Quelque-

fois aussi, c'est l'hydrogène qui entre en combinaison, et l'oxygène reprend son état gazeux ; puis enfin, les deux éléments de l'eau font partie de la combinaison, et ne peuvent plus en être éliminés sans changer complètement la nature du corps. L'eau alors est indispensable à son existence ; elle préside à sa formation, et l'union devient si intime que, pour l'expliquer, on est obligé d'admettre que l'eau n'y existe plus à l'état d'eau, mais que les éléments se sont unis avec ceux du composé chimique pour constituer un groupe moléculaire plus complexe. Dans ces derniers cas, nous aurons à discuter les opinions émises par les chimistes sur le rôle que joue l'eau dans ces composés.

Dans ce qui précède, je crois avoir suffisamment démontré l'intérêt que présente l'étude du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques. De cet exposé rapide résulte aussi pour moi nécessité de diviser mon sujet en deux parties : l'une que j'intitulerais : *Du rôle physique de l'eau dans les phénomènes chimiques* ; et la seconde : *De son rôle chimique*. Chacune de ces parties sera ensuite subdivisée en autant de chapitres que la nature du sujet l'exigera.

PRÉMIÈRE PARTIE.

ROLE PHYSIQUE DE L'EAU.

L'état physique dans lequel se trouvent les corps lorsqu'on les présente les uns aux autres, a une extrême influence sur la force en vertu de laquelle les corps se combinent, ou se décomposent mutuellement. L'axiome : « *Corpora non agunt nisi soluta* », malgré quelques rares exceptions, est toujours une vérité. On sait, en effet, depuis longtemps que, tandis que les corps solides n'agissent que très rarement les uns sur les autres, cette action a lieu facilement, au contraire, lorsqu'on les a préalablement fait passer à l'état liquide. Cette liquéfaction peut s'opérer de deux manières, ou bien elle se produit sous l'influence d'une

température plus ou moins élevée, ou bien par l'intervention d'un corps liquide qui prend alors le nom de *dissolvant*. De tous les dissolvants, l'eau, qui seule doit nous occuper ici, est un des principaux, et c'est dans son sein que se produisent la plupart des doubles décompositions, doubles décompositions qui se font justement, parce que, d'après les lois de Berthollet, l'un ou l'autre des corps pouvant prendre naissance, se soustrait à l'action dissolvante de ce liquide par son insolubilité, son peu de solubilité ou sa volatilité. Je dois ajouter cependant que, sous l'influence de l'eau, certaines décompositions ont lieu dans un sens tout à fait opposé à celui qu'elles suivent sous l'influence d'une température élevée. Ainsi, par exemple, par la calcination d'un mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium, on obtient du chlorure de baryum et du sulfate de chaux. Sous l'influence de l'eau, la réaction contraire a lieu ; le chlorure de baryum et le sulfate de chaux reforment du sulfate de baryte et du chlorure de calcium. Par l'action de la chaleur, l'acide borique déplace l'acide sulfurique de sa combinaison avec la soude, tandis que, dissous dans l'eau, l'acide borique est éliminé par l'acide sulfurique ; mais tous ces cas, que je pourrais multiplier, trouvent leur explication dans l'application des lois de Berthollet.

Les composés chimiques en dissolution dans l'eau sont donc soumis aux loix de la double décomposition, mais l'eau ne produit-elle aucune modification chimique dans les corps qu'elle tient en dissolution ? Ne constitue-t-elle qu'un milieu passif dans lequel s'accomplit la métamorphose ? Je ne pense pas que dans le plus grand nombre des cas il en soit ainsi, et je crois qu'il est inexact de penser qu'une idée de dissolution entraîne toujours une idée d'inertie.

En effet, les changements qu'un corps éprouve en entrant en dissolution dans l'eau ne sont pas purement d'ordre physique, et comme la dissolution intervient dans toutes les réactions et dans tous les actes de la vie végétale et animale, il est du plus haut intérêt pour nous de rechercher si un corps solide ou gazeux conserve ses propriétés, lorsqu'il est dissous ; si les tendances de son affinité sont les mêmes, s'il n'en contracte pas d'autres, etc.

Les corps dissous entrent dans une sphère d'activité toute nouvelle, et la preuve que le dissolvant ne peut pas être regardé comme un témoin impassible, c'est qu'en son absence les mêmes phénomènes n'auraient pas lieu ; c'est qu'en présence de tout

autre dissolvant ils seraient le plus souvent modifiés. Les exemples ne manquent pas pour démontrer l'influence que l'eau exerce sur la nature du corps dissous; le cas le plus simple se présente dans les sels de bismuth et de mercure. Il suffit d'ajouter une quantité d'eau nouvelle à une dissolution de nitrate de bismuth ou de mercure dans l'eau pour qu'il se forme un précipité qui consiste principalement en oxyde de bismuth ou de mercure. Ici l'eau opère une séparation évidente entre l'acide et la base du sel.

Dans les cas que je viens de citer, le précipité qui se fait indique clairement l'influence de l'eau sur cette séparation; mais on peut se demander si l'eau en dissolvant des corps composés qui ne donnent lieu à aucun précipité, n'en sépare pas moins les principes, ne les amène pas à un état d'écartement, invisible dans la dissolution, mais pouvant devenir évident par quelque réaction chimique. Ici le problème devient extrêmement délicat, mais deux faits que je vais citer autorisent à conclure d'une manière affirmative. Le premier et le plus remarquable de ces faits est offert par le borate de soude et par tous les borates alcalins. Lorsqu'on traite une solution concentrée de borate neutre de soude par le nitrate d'argent, il se forme, comme on pouvait s'y attendre, de l'azotate de soude et un précipité blanc de borate d'argent, soluble dans une grande quantité d'eau. Mais si l'on emploie le même borate de soude et qu'on l'étende préalablement de trente fois son poids d'eau, on obtient, au lieu d'un précipité blanc, un précipité olivâtre, qui n'est formé que par de l'oxyde d'argent. Ainsi donc, le borax dissous dans une grande quantité d'eau agit sur le nitrate d'argent comme le ferait la soude caustique. Il est évident que cet excès d'eau a pour effet d'amener un écartement entre la soude et l'acide borique, de les isoler en quelque sorte l'une de l'autre, et comme l'acide borique est sans action sur le nitrate d'argent, la soude seule manifeste son action.

Un phénomène du même ordre a lieu dans la dissolution du soufre dans les borates alcalins; en effet, la quantité de soufre qui se dissout n'est pas proportionnelle à la concentration de la dissolution de borate, elle croît au contraire dans une certaine mesure, avec la quantité d'eau que l'on ajoute à la dissolution concentrée; ainsi, en doublant la quantité d'eau on dissout deux fois plus de soufre avec la même quantité de borate. La soude

écartée de l'acide borique par l'intermédiaire de l'eau, est la seule qui porte son action dissolvante sur le soufre.

Une preuve encore que le rôle de l'eau n'est pas indifférent dans les dissolutions, c'est que de sa quantité dépend souvent la rapidité de la réaction. Une solution concentrée de carbonate de potasse paraît très propre, de prime abord, à réagir promptement sur une dissolution également concentrée de chlorure de calcium ; les deux sels ne réagissent bien, au contraire, qu'autant que les deux dissolutions sont un peu éloignées de ce maximum de concentration.

L'eau qui tient en dissolution des gaz leur communique également des tendances chimiques nouvelles ; les faits qui suivent le prouveront suffisamment.

Une lame de fer bien décapée se conserve indéfiniment dans de l'air, et même dans l'oxygène parfaitement desséché ; dans l'air humide, au contraire, l'oxydation se fait avec une grande rapidité et ne s'arrête qu'après la destruction complète de la lame. Pourquoi cette différence ? C'est que la légère couche d'eau qui se condense alors sur la lame contient de l'oxygène en dissolution, et cet oxygène présente des affinités chimiques beaucoup plus énergiques que l'oxygène libre, et sous cette forme sa combinaison avec le fer peut s'effectuer sans beaucoup de difficultés ; le rôle de l'eau est donc ici manifeste, il ne l'est pas moins dans le blanchiment de la toile, de la cire jaune, etc. On expose en effet ces matières sur un gazon, à la rosée du matin, qui, comme on sait, contient en dissolution une quantité d'oxygène égale à celle que l'eau dissoudrait si elle se trouvait en contact avec une atmosphère simple de ce gaz exerçant une pression égale à $\frac{1}{3}$ de celle de l'atmosphère ; de plus, on arrose ces matières de temps en temps avec de l'eau aérée ; sous l'influence des rayons solaires, l'oxygène ainsi dissous agit rapidement sur les matières colorantes, et le blanchiment s'opère en peu de temps.

Mais la propriété que possède l'eau de dissoudre l'oxygène, et de le présenter sous cette forme aux corps qui doivent subir son action, acquiert pour nous une immense importance dans l'acte chimique de l'hématose. On sait en effet que, dans l'eau privée d'air, les poissons, les mollusques aquatiques, etc., meurent bientôt asphyxiés : il est donc évident que ces animaux ne vivent que par l'oxygène dissous dans l'eau. Dans la respiration pulmonaire des vertèbres, par exemple, il en est exactement de même ;

dans l'acte de la respiration, l'air arrive au contact de la membrane si délicate des cellules pulmonaires toujours humide, et là, par sa masse, déplace l'acide carbonique du sang veineux, et entre enfin lui-même en dissolution; mais ici la dissolution de l'oxygène n'est plus un acte purement physique, car la quantité dissoute par le sang est plus grande que celle qu'un égal volume d'eau pourrait prendre à égalité de température et de pression; aussi cette quantité d'oxygène fixée par le sang se décompose-t-elle en deux parties: l'une, constante et indépendante de la pression; l'autre, au contraire, suivant toutes les lois de la dissolution des gaz. La première s'unit d'une manière plus ou moins intime avec la matière colorante des globules du sang, tandis que la seconde se dissout purement et simplement dans le sérum.

On sait depuis longtemps que ce n'est pas dans l'intérieur du poumon qu'a lieu la combustion du carbone du sang veineux, mais que le sang artériel amène l'oxygène par les capillaires jusqu'à dans la trame intime des tissus. Que se passe-t-il alors? On admet généralement que ces tissus, le tissu musculaire, par exemple, usés par la vie, entrent en dissolution sous forme d'une matière albuminoïde, laquelle rencontrant l'oxygène du sang artériel est immédiatement brûlée et transformée en urée, qui à son tour est entraînée par la circulation, et finalement expulsée de l'économie avec l'urine.

Qu'il me soit permis d'exposer à ce sujet quelques idées sur l'usage des glandes sanguines en général et des ganglions lymphatiques en particulier. On a bâti tant d'hypothèses sur les fonctions de ces organes, qu'il n'y aura pas un grand malheur d'en émettre une de plus. On sait que les ganglions lymphatiques reçoivent beaucoup plus de sang artériel qu'il n'en faudrait pour entretenir la vie de ces petits organes; le sang artériel qui y entre en sort sous la forme de sang veineux, et y a laissé tout l'oxygène dont il était chargé. Mais quel est l'emploi de cet oxygène? Eh bien! voilà ce que l'on pourrait admettre: la matière albuminoïde provenant de la dissolution des tissus est brûlée par l'oxygène du sang artériel; mais si la quantité de cet oxygène est insuffisante, une partie plus ou moins grande de cette matière échappe à la combustion: cette partie non brûlée est absorbée par les lymphatiques, et soumise dans les ganglions à une combustion supplémentaire; c'est pour cette raison que chez les

scrofuleux, chez lesquels l'hématose est certainement incomplète, une plus grande quantité de matière albuminoïde a échappé à la combustion, et les ganglions lymphatiques, surchargés de travail, commencent par s'hypertrophier, puis par s'enflammer, finissent par suppurer, et enfin par se détruire. C'est alors que, d'après les observations de M. Bazin, on voit apparaître l'albumine dans l'urine des scrofuleux; c'est ce que l'on ne trouvera pas extraordinaire, si l'on veut, pour un instant, accepter ma manière de voir à ce sujet.

Mais revenons à l'influence que l'eau exerce sur les affinités chimiques des gaz qu'elle tient en dissolution. Les exemples ne nous manqueront pas pour prouver cette influence: ainsi le gaz acide sulfureux et l'oxygène peuvent se mêler sans manifester aucune réaction tant qu'ils sont desséchés; mais l'eau intervient-elle, aussitôt ils se combinent pour produire de l'acide sulfurique. Il en est de même de l'oxygène et de l'hydrogène sulfuré qui n'agissent pas l'un sur l'autre tant qu'ils sont à l'état de gaz secs, mais qui, dissous dans l'eau, produisent de l'eau et un dépôt de soufre.

L'oxygène agit de même à l'égard du gaz iodhydrique, ces corps ne réagissent pas l'un sur l'autre tant qu'ils conservent la forme gazeuse; mais par l'intervention de l'eau, l'oxygène s'empare de l'hydrogène et met l'iode en liberté.

Ces exemples que je pourrais multiplier suffiront, je pense, pour établir la proposition qui précède.

Lorsqu'un corps, susceptible de cristalliser, est en dissolution dans l'eau, et qu'on vient à soustraire une partie du liquide, soit par une évaporation artificielle à l'aide de la chaleur, soit par une évaporation spontanée au contact de l'air, ou dans le vide, il arrive un moment où le liquide n'est plus en quantité suffisante pour maintenir le corps en dissolution; une partie de celui-ci s'en sépare alors sous des formes géométriques d'autant plus régulières, que l'évaporation a été plus lente. Quelquefois les cristaux en se séparant ne se combinent pas avec l'eau, on les dit alors anhydres; mais alors ces mêmes cristaux, surtout s'ils sont volumineux, ou s'ils se sont formés très rapidement, retiennent entre leurs lamelles une partie du liquide qui y est seulement interposée, et comme emprisonnée. Cette eau, qui dans ce cas prend le nom d'eau d'interposition, ne joue donc aucun

rôle, elle n'existe qu'accidentellement, et en quantité variable sans aucun rapport avec la composition du corps. Aussi peut-on l'enlever facilement d'une manière toute mécanique, en pressant, par exemple, les cristaux divisés entre des doubles de papier sans colle. En forçant, par un refroidissement brusque ou une agitation continue, les cristaux à se déposer en petits grains, on diminue considérablement cette eau d'interposition, et par des lavages, on obtient les corps d'une pureté plus parfaite.

Selon M. Baudrimont, ce ne serait pas à cette eau d'interposition que serait due la propriété de certains sels de décrépiter, c'est-à-dire de faire entendre un bruit sec fréquemment répété, et de voler en éclats lorsqu'on les projette sur des charbons ardents, ou qu'on les chauffe brusquement, phénomène qu'on avait attribué à la vapeau d'eau brisant avec force l'enveloppe solide qui la renferme. M. Baudrimont a fait voir que le pouvoir décrépitant se rencontre dans des cristaux qui ne contiennent pas d'eau, et qui sont formés par des lames superposées ; cette propriété paraît due à la séparation brusque de ces lames sous l'influence de la chaleur qui pénètre irrégulièrement les diverses parties du cristal.

Un grand nombre de sels solubles, en se déposant de leurs dissolutions, retiennent de l'eau en combinaison ; cette eau prend le nom d'*eau de cristallisation*. L'étude des corps ainsi cristallisés va me servir de transition entre la première partie de mon travail et la seconde ; car si, d'un côté, le rôle de l'eau dans les cristaux hydratés peut encore être regardé comme physique, en ce que cette eau peut être enlevée par une légère élévation de température, sans changer la nature intime du corps avec lequel elle était combinée ; d'un autre côté, au contraire, cette combinaison s'effectue déjà dans des rapports très simples, toujours les mêmes quand les cristaux se sont formés dans des conditions identiques de température, dans un liquide de même concentration, propriétés qui appartiennent aux combinaisons chimiques.

Cependant un même sel se combine souvent avec des quantités d'eau très différentes quand il se dépose d'une même dissolution, mais à des températures différentes. Ainsi, le sulfate de soude prend 10 équivalents d'eau, lorsqu'il cristallise dans une dissolution aqueuse à une température inférieure à 33 degrés, tandis qu'il se dépose à l'état anhydre, si la température de la liqueur

est supérieure à 33 degrés. Le chlorure de sodium, qui cristallise à l'état anhydre à la température ordinaire, retient au contraire 4 équivalents d'eau quand il se dépose d'une solution à une température de — 15 degrés. Le borax cristallise avec des proportions d'eau variant du simple au double, selon qu'il cristallise à une température au-dessus ou au-dessous de 69 degrés. Le sulfate de manganèse nous présente encore un exemple remarquable sous ce rapport. Cristallisé dans une dissolution inférieure à + 6 degrés, il a pour formule $MnO_2 \cdot 6H_2O$; le même sel, cristallisé entre + 6 et + 20 degrés, a pour formule $MnO_2 \cdot 7H_2O$; enfin, quand il cristallise entre + 20 et + 30 degrés, il ne prend plus que 4 équivalents d'eau.

On peut donc dire d'une manière générale que les cristaux contiennent d'autant plus d'eau qu'ils se sont formés à une température plus basse, et il est probable que beaucoup de sels, anhydres quand on les a fait cristalliser à la température ordinaire, retiendraient une certaine quantité d'eau, s'ils s'étaient formés à une basse température.

Au moment où des composés chimiques se dissolvent dans l'eau, tantôt il y a un abaissement de température, tantôt il n'y a pas de changement sensible; enfin, on observe souvent un dégagement de chaleur. L'abaissement de la température est un fait nécessaire, puisque tout corps吸吸ue de la chaleur pour passer de l'état solide à l'état liquide.

Mais lorsque dans l'acte de la dissolution il n'y a aucun changement appréciable de température, ou bien s'il y a de la chaleur produite, alors il faut bien admettre une combinaison entre le dissolvant et le corps qu'il dissout; car nous savons que le dégagement de chaleur, lors du contact des corps, est toujours un indice de leur combinaison. Ainsi, le chlorure de calcium anhydre se dissout dans l'eau avec élévation de température. La dissolution du même chlorure cristallisé avec 6 proportions d'eau ne se fait qu'avec un abaissement de température très fort. Le même phénomène se présente dans la dissolution du monohydrate de potasse et de la potasse cristallisée avec 5 équivalents d'eau, et dans d'autres sels encore.

Si dans la dissolution d'un sel aucun changement de température ne se fait sentir, comme le refroidissement est un effet nécessaire du passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide, il faut bien admettre qu'il s'établit un équilibre entre la chaleur

absorbée par la fusion du corps et la chaleur produite par sa combinaison avec le dissolvant. Aussi, le plus souvent, les phénomènes calorifiques que nous apprécions lors de la dissolution d'un corps, n'expriment que des différences. Ainsi quand rien ne se manifeste, c'est que l'absorption et l'émission s'équivalent. Si la chaleur émise par l'hydratation l'emporte sur celle absorbée par la dissolution, il y a échauffement; le contraire a lieu si c'est la chaleur absorbée qui domine.

D'après ce qui précède, on peut déjà pressentir que les différents équivalents d'eau ne sont pas unis au composé chimique par une égale affinité. En effet, cette eau ne se laisse pas expulser entièrement au même degré de chaleur. Ainsi les sulfates de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse, cristallisent avec 5 ou 7 équivalents d'eau; 4 ou 6 de ces équivalents peuvent être éliminés par une température peu supérieure à 100 degrés, tandis que le dernier demande, pour abandonner le sel, une température beaucoup plus élevée. On conçoit, d'après cela, qu'il y a un certain intérêt à étudier avec soin ces déshydratations successives des divers composés hydratés, afin d'attribuer à chaque portion d'eau le rôle qui lui appartient véritablement. M. Graham, qui a entrepris cette étude, en a tiré des conclusions qui ne sont cependant pas admises par tous les chimistes.

M. Graham admet, dans les composés chimiques, l'existence d'un équivalent d'eau sous un état tout particulier, et lui donne le nom d'*eau essentielle* ou *eau saline*, parce que, dans certains cas, elle peut être remplacée par un sel. Je dois cependant faire remarquer qu'il ne s'agit pas ici de l'eau de constitution, qu'un composé chimique ne peut perdre sans éprouver de profondes modifications dans sa constitution, et dont nous étudierons le rôle dans la seconde partie de ce travail.

Dans cette manière de voir, le sulfate de fer, par exemple, qui cristallise avec 7 équivalents d'eau pourrait se présenter par $(FeO, SO_3, HO \ 6HO)$; 6 équivalents d'eau seraient de l'eau de cristallisation et pourraient être éliminés à la température de l'eau bouillante, tandis que le septième serait de l'eau saline qui ne pourrait être expulsée que par une température de 204 degrés.

Cette eau saline pourrait, au contraire, être remplacée très facilement par une quantité équivalente d'un autre sel, le sulfate de potasse par exemple; ce qui conduirait à la formule suivante pour le sulfate double de zinc et de potasse $(ZnO, SO_3,$

$K_2SO_3 + 6HO$ dans laquelle (K_2SO_3) remplace HO de la formule précédente.

Voici quelques expériences que M. Graham a faites pour établir cette manière de voir. Il a vu, par exemple, que le sulfate de zinc $(ZnO, SO_3 + 7HO)$ chauffé à 100 degrés, a perdu 6 équivalents d'eau, tandis qu'il n'abandonnait pas encore le septième à la température de 210 degrés, et qu'il a fallu l'exposer à la température de 258 degrés pour opérer cette élimination. Toutes les fois que le sulfate de zinc n'était pas décomposé, il reprenait cet équivalent d'eau avec avidité et dégagement de chaleur quand on venait à l'humecter.

Mais si l'on mèle du sulfate de zinc à un seul équivalent d'eau avec du sulfate de potasse et qu'on chauffe le mélange, il devient anhydre à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire pour déshydrater le sulfate de zinc seul. Ce fait démontre la substitution d'un équivalent de sulfate de potasse à l'eau.

Les sulfates de soude, de cuivre, de fer, de magnésie, donnent des résultats analogues, mais le sulfate de chaux a présenté à M. Graham des résultats curieux.

On trouve le sulfate de chaux à l'état natif, sous les noms de *gypse* et de *sélénite*; ce sulfate est cristallisé et renferme 2 équivalents d'eau. Ce sel ne perd rien à 100 degrés, mais très peu au-dessus, il laisse dégager de l'eau, quoique avant 130 degrés on ne parvienne pas à l'en priver complètement. L'existence de la *glaubérite*, sulfate double de chaux et de soude, tendrait à prouver la présence de l'eau saline dans le sulfate de chaux.

Le gypse desséché de manière à lui laisser le quart de son eau, constitue le plâtre employé dans les arts: dans cet état, il est très propre à prendre beaucoup de consistance quand on le gâche. Mais en le soumettant à une température de 132 degrés, on peut le rendre tout à fait anhydre sans lui enlever la propriété de reprendre ses 2 équivalents d'eau; seulement, alors, il ne peut plus prendre de consistance. Mais s'il a été chauffé au-dessus de 148 degrés, il devient également anhydre et refuse de se combiner à l'eau; dans les arts on lui donne alors le nom de *stuc brûlé*.

L'*anhydrite* ou sulfate de chaux anhydre qu'on trouve dans la nature, possède la même indifférence pour l'eau, et cependant il a la même composition que le sulfate de chaux chauffé longtemps à 132 degrés, qui peut au contraire s'y combiner facilement.

Je n'ai pas cité les expériences que M. Graham a faites sur le bisulfate de potasse ; car, à mon avis, l'eau joue dans ce sel un autre rôle que l'eau d'hydratation dans les sels neutres, ainsi que nous le verrons plus loin.

M. Isidore Pierre, en étudiant la même question, est arrivé à des conclusions tout opposées à celles de M. Graham. Voici les principaux résultats de ses expériences :

Les sulfates de zinc, de cuivre, de nickel, qui peuvent cristalliser avec des quantités différentes d'eau suivant la température à laquelle se fait la cristallisation, perdent toute leur eau à une température peu supérieure à 100 degrés, pourvu qu'elle soit suffisamment prolongée. Aucun de ces sels ne retient un équivalent d'eau jusqu'à la température de 204 degrés.

Le sulfate de zinc à 7 équivalents d'eau porte toute cette eau dans la combinaison qu'il contracte avec le sulfate de potasse ; celui-ci ne se substitue donc pas à l'eau saline du sulfate de zinc. Ainsi, le sulfate double de zinc et de potasse contiendrait 7 équivalents d'eau comme le sulfate de zinc.

Le sulfate de magnésie cristallisé à une température inférieure à 15 degrés, contient, comme le sulfate de zinc, 7 équivalents d'eau ; dans leur combinaison, ces deux sulfates conservent toute leurs eaux, de telle sorte que le sulfate double en contient 14 équivalents.

Il y a même plus, le sulfate de cuivre qui, au-dessous de 25 degrés, cristallise avec 5 équivalents d'eau en prend 7 quand on l'unit au sulfate de potasse.

Que conclure maintenant de ces résultats si opposés ? Et est-il bien nécessaire de distinguer dans les sels l'eau de cristallisation, l'eau saline, l'eau essentielle, noms qui ne font que compliquer ce qui est simple par soi-même ? car, tout en admettant que de nombreuses molécules d'eau ne soient pas retenues dans une combinaison par une force égale, les mots, *eau d'hydratation* suffisent pour désigner l'eau qui peut être séparée d'une combinaison, sans que celle-ci soit décomposée.

Nous venons de voir que les sels, en cristallisant à des températures différentes, pouvaient se combiner à des équivalents d'eau plus ou moins nombreux. Dans ces différents cas d'hydratation, les cristaux présentent très souvent des formes cristallines différentes et incompatibles, ce qui montre que l'eau de cristallisation influe sur la forme cristalline, de la même manière

que les autres éléments du sel. Quelques exemples que je choisirai parmi le grand nombre que je pourrais citer, viendront à l'appui de cette proposition. Cristallisant avec 10 équivalents d'eau, le borax est prismatique, et avec 5 équivalents, il prend la forme octaédrique. Le carbonate de soude cristallise en prismes quadrangulaires terminés par des pointements à quatre faces ou en cristaux octaédriques à bases rhombes et à sommets tronqués ; le sulfate de manganèse cristallise à une température inférieure à 6 degrés avec 7 équivalents d'eau dans une forme identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à la température ordinaire, à tel point qu'un cristal de sulfate de fer continue à se développer d'une manière régulière si on le tient plongé dans une dissolution de sulfate de manganèse au-dessous de 6 degrés. Le même sulfate de manganèse cristallisé à 5 équivalents d'eau a une forme cristalline tout à fait incompatible avec le sulfate à 7 équivalents. Dans cette nouvelle forme, le sulfate de manganèse est isomorphe avec le sulfate de cuivre cristallisé à la température ordinaire ; enfin, le sulfate de manganèse à 4 équivalents, diffère encore des deux précédents par la forme de ses cristaux, et est alors isomorphe avec le sulfate de fer cristallisé à 80 degrés.

La présence de l'eau n'influe pas seulement sur la forme des composés chimiques, mais aussi sur leur couleur ; en effet, un grand nombre présente des couleurs différentes selon les proportions d'eau qu'ils contiennent. Ainsi, le protoxyde de nickel anhydre est brun noirâtre, et son hydrate vert-pomme ; la litharge est jaune, et le protoxyde de plomb se précipite en blanc, il en est de même du protoxyde de bismuth ; le protoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate d'un jaune orangé, tandis qu'il est rouge à l'état anhydre ; le bioxyde qui est d'un brun noir quand il est privé d'eau, présente une belle couleur bleue, quand il est hydraté. Ce corps présente même le curieux phénomène de se déshydrater au sein de l'eau sous l'influence d'une température de 70 degrés, et de passer ainsi par ces deux teintes si différentes.

Certains sels nous présentent des phénomènes analogues. Le sulfate de cuivre va nous servir d'exemple : ce sel est blanc à l'état anhydre, vert à l'état monohydraté, et bleu quand il contient 5 équivalents d'eau.

Avant de quitter l'étude du rôle physique de l'eau, je dois

dire encore un mot des résultats curieux que M. Chevreul a obtenus, en observant l'action toute physique que l'eau exerce sur un groupe de substances azotées que l'on rencontre toutes formées dans l'économie animale.

Le tissu jaune élastique, les tendons, l'albumine coagulée, la fibrine, les cartilages, la cornée ont, à l'état sec, une si grande ressemblance extérieure, qu'il est très difficile de les distinguer; mais si on les plonge dans l'eau, chacune de ces substances absorbe une certaine quantité de ce liquide, et reprend en même temps les propriétés physiques qui la caractérisent. Ainsi le tendon devient souple et satiné; le tissu jaune reprend toute son élasticité, l'albumine coagulée prend l'aspect du blanc d'œuf cuit, la fibrine reprend une certaine élasticité, le cartilage de la flexibilité, enfin la cornée redevient semblable à ce qu'elle était dans l'animal vivant. Évidemment tous ces changements sont dus à la présence de l'eau, puisque toutes ces propriétés disparaissent par une nouvelle dessiccation.

A l'état frais, ces matières contiennent de l'eau, dont une partie peut être facilement enlevée par la pression entre plusieurs doubles de papier sans colle; mais il y en a une certaine quantité qu'elles retiennent par une sorte d'affinité. En effet, suffisamment desséchées, ces substances deviennent hygrométriques, et l'on ne peut nier qu'un corps qui condense de la vapeur d'eau, qui est à la même température que lui, ne le fasse en vertu d'une action chimique.

Lorsque ces matières ne contiennent que cette seconde fraction d'eau, dont nous venons de parler, elles sont transparentes; mais elles perdent cette transparence, deviennent flexibles, quelques-unes même élastiques, lorsqu'on les plonge dans l'eau; lorsque, au contraire, on les plonge dans l'alcool, elles conservent leur transparence, ce qui prouve bien que c'est à l'eau qu'elles doivent cette propriété.

DEUXIÈME PARTIE.

ROLE CHIMIQUE DE L'EAU.

Dans cette seconde partie de mon travail, de beaucoup la plus importante pour nous, nous ne pouvons plus considérer le rôle de l'eau comme purement passif dans les phénomènes chimiques qui se sont manifestés entre les corps mis en sa présence. Si jusqu'à présent nous avons pu constater une certaine union entre elle et des composés chimiques, cette union a été si peu intime, que le plus souvent une légère élévation de température a pu la détruire, et le composé anhydre, dissous de nouveau dans l'eau, reparaissait avec toutes les propriétés qui le caractérisaient; il n'en sera plus ainsi dans l'étude du rôle de l'eau, qui nous reste à faire.

L'eau en effet peut entrer pour son propre compte dans le mécanisme des actions chimiques : elle y participe tantôt par l'un ou par l'autre de ses éléments disjoints; tantôt, au contraire, par les deux ensemble, sans que, dans certains cas, on puisse dire avec certitude si elle se trouve dans la nouvelle combinaison sous forme d'eau, ou bien si ses éléments y entrent séparément. Dans tous les cas cependant ces combinaisons ne peuvent plus être privées de cette eau, sans que leur constitution et, par suite, leurs propriétés ne soient profondément modifiées.

Nous avons donc à étudier les cas dans lesquels 1^o l'oxygène de l'eau décomposée entre en combinaison, l'hydrogène étant éliminé; 2^o les cas plus rares où l'hydrogène entre en combinaison, avec élimination de l'oxygène, et 3^o enfin l'eau tout entière se combine.

PREMIER CAS. — *L'oxygène se combine, l'hydrogène devient libre.*

Tout le monde connaît la classification des métaux de Thénard, dans laquelle les trois premières sections sont formées justement parce que les métaux qui y entrent décomposent l'eau à des températures de plus en plus élevées. Évidemment cette

décomposition se fait parce que, dans les circonstances où elle se produit, l'affinité de l'oxygène est plus grande pour ces métaux que pour l'hydrogène. Je n'insisterai pas sur la décomposition de l'eau dans ce cas, je ferai seulement quelques remarques sur les circonstances qui peuvent la favoriser ou l'entraver.

Certainement l'affinité est la première cause de la décomposition de l'eau par les métaux de la première section, cependant elle ne le ferait pas avec une énergie et une rapidité si grandes, si les oxydes résultant de cette décomposition n'étaient pas solubles dans l'eau. En effet, ces oxydes à peine formés laissent, en se dissolvant, la surface du métal parfaitement libre, et celui-ci peut agir avec toute son énergie sur une nouvelle quantité d'eau. Les métaux de la seconde section, dont les oxydes sont insolubles dans l'eau, ne décomposent déjà plus ce liquide avec autant de facilité, il faut maintenant que la réaction soit favorisée par une élévation de température plus ou moins grande; c'est que les oxydes insolubles qui se forment s'interposent en partie entre l'eau et la surface métallique, de là un ralentissement de la réaction. Si nous passons aux métaux de la troisième section, nous voyons qu'ils ne décomposent plus l'eau pure à la température ordinaire, mais cette décomposition a lieu si l'on ajoute à l'eau une certaine quantité d'un acide, l'acide sulfurique par exemple. Pourquoi cette différence? On l'explique généralement en disant que l'acide sulfurique ayant une grande affinité pour l'oxyde de zinc, détermine la décomposition de l'eau pour pouvoir s'unir à l'oxyde qui va se former. Mais dans cette explication n'accorde-t-on pas à l'acide sulfurique une espèce de prévision? car cet acide ne peut pas vouloir se combiner à un corps qui n'existe pas encore. Cette explication n'est donc pas satisfaisante. En voici une autre qui attribue un autre rôle à l'acide sulfurique. Le zinc décompose l'eau par lui-même, seulement cette décomposition est immédiatement arrêtée par la formation d'une pellicule extrêmement mince d'oxyde, qui recouvre la surface métallique, et la soustrait au contact immédiat du liquide; le rôle de l'acide ne serait donc que de dissoudre cette pellicule à mesure qu'elle se forme, et de mettre ainsi à chaque instant la surface métallique décapée en contact immédiat avec l'eau.

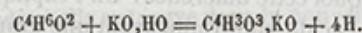
Je sais bien qu'on pourrait m'objecter que le zinc chimiquement pur ne décompose l'eau mélangée d'acide sulfurique, que

très lentement, mais cela prouve seulement que le zinc allié à des métaux plus électro-négatifs que lui, devient lui-même plus électro-positif, et par conséquent décompose l'eau avec plus de facilité.

Certains protoxydes métalliques peuvent aussi opérer la décomposition de l'eau, en s'emparant de son oxygène, pour passer à un degré d'oxydation supérieur et en mettant l'hydrogène en liberté, tels sont les protoxydes de manganèse et de fer.

Mais il n'y a pas seulement que les substances minérales qui jouissent de la propriété de s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'eau décomposée; beaucoup de composés organiques, sous l'influence de certains réactifs, possèdent aussi cette propriété. Ainsi beaucoup de substances s'oxydent sous l'influence de la potasse, de la soude, de la baryte hydratées, avec dégagement d'hydrogène. Dans ce cas sont principalement des composés organiques neutres qui, par leur oxydation, peuvent former des acides capables de saturer l'alcali employé, tels sont surtout les alcools et les aldéhydes.

Lorsqu'on arrose de la chaux potassée avec de l'alcool absolu, la réaction se manifeste bientôt par une élévation de température, et le mélange chauffé au bain-marie dégage de l'hydrogène et forme de l'acétate.



Une réaction semblable a lieu avec les autres alcools de la même série. Ainsi, l'alcool méthylique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ donne de l'acide formique $\text{C}^2\text{HO}^3 + 4\text{H}$. L'hydrate de tétrile donne de l'acide butyrique, l'hydrate d'amyle de l'acide valérique, etc.

L'aldéhyde acétique présente une réaction tout à fait semblable, seulement au lieu de quatre éq. d'hydrogène, il ne s'en dégage que deux.

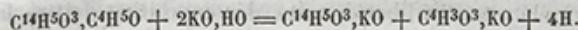


Avec l'aldéhyde benzoïque (huile essentielle d'amandes amères), la réaction est encore toute semblable, il se forme du benzoate de potasse, et deux éq. d'hydrogène sont éliminés.



Les éthers composés traités par une dissolution alcoolique de potasse se décomposent en acides qui s'unissent à la potasse, et, par les fixations des éléments de l'eau, en alcool. Si on les chauffe au contraire avec de la chaux potassée, ils donnent, comme les alcools, des produits d'oxydation, ils dégagent de l'hydrogène, et il se forme deux acides dont l'un préexistait dans l'éther, et l'autre se forme aux dépens de l'alcool auquel ces éthers correspondent.

Ainsi, en chauffant de l'éther benzoïque, par exemple, avec de la chaux potassée, il se dégage quatre éq. d'hydrogène, et il se forme du benzoate et de l'acétate de potasse :



L'éther oxalique donne dans les mêmes circonstances de l'acétate (dérivant de l'alcool) et du carbonate (dérivant de l'acide oxalique) de potasse.

Sous l'influence de la potasse, l'eau, en se décomposant, exerce une action oxydante sur beaucoup d'autres substances organiques; ainsi, chauffés avec la potasse, le sucre, l'amidon, la gomme, donnent du carbonate et de l'oxalate avec dégagement d'hydrogène, provenant, dans ce cas encore, de la décomposition de l'eau.

DEUXIÈME CAS. — *L'hydrogène se combine et l'oxygène devient libre.*

Ces cas sont très rares, et je ne puis guère citer avec certitude que l'action que le chlore exerce sur l'eau, sous l'influence de la lumière ou de la chaleur.

Une dissolution aqueuse de chlore, exposée à la lumière, finit par perdre sa couleur jaune; une fois décolorée, elle ne contient plus de chlore, mais bien de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène libre (et aussi, suivant MM. Millon et Barreswil, de l'acide perchlorique). La décomposition de l'eau est donc manifeste. Elle ne l'est pas moins sous l'influence d'une haute température. On le prouve en faisant arriver du chlore dans une cornue où il y a de l'eau en ébullition, et en faisant passer le mélange de chlore et de vapeurs d'eau à travers un tube de porcelaine, rem-

pli de fragments de pierre ponce et chauffé au rouge. Si à ce tube on adapte un récipient, communiquant avec une éprouvette remplie d'eau et propre à recevoir le gaz, on aura dans celle-ci l'oxygène, et dans le récipient une dissolution d'acide chlorhydrique.

TROISIÈME CAS. — *L'oxygène et l'hydrogène de l'eau décomposée se portent chacun sur un corps différent.*

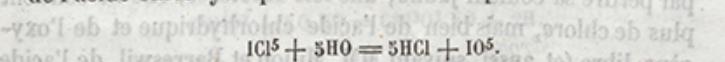
S'il existe des corps dont l'affinité chimique est assez puissante pour opérer la décomposition de l'eau en mettant l'un ou l'autre de ces éléments en liberté, cette décomposition doit se faire, à plus forte raison, quand l'eau est mise en présence de deux corps, dont l'un a une grande affinité pour l'oxygène, et l'autre pour l'hydrogène.

Si, dans ce cas, les deux nouveaux composés qui prennent naissance n'ont aucune affinité l'un pour l'autre, s'ils restent séparés, il ne peut y avoir aucun doute sur le rôle que l'eau joue dans ce phénomène; mais si, au contraire, ils se combinent pour ne former qu'un composé unique, il n'en est plus ainsi, et l'on ne peut plus, avec une certitude complète, connaître l'état sous lequel se trouve l'eau dans ce nouveau composé. Nous allons étudier successivement ces deux cas.

Les exemples où les deux nouveaux composés qui prennent naissance par la décomposition de l'eau restent séparés, ne sont pas rares; je citerai seulement les principaux, pour donner une idée nette de ce genre de réaction.

Action de l'eau sur le chlorure d'iode. — Toutes les fois qu'un composé chloré décompose l'eau, le chlore s'empare toujours de l'hydrogène et laisse l'oxygène à l'autre corps.

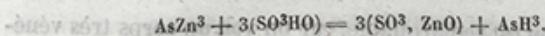
Ainsi par l'action de l'eau sur le chlorure d'iode, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.



C'est à cause de cette réaction qu'il faut avoir bien soin, quand on veut démontrer la présence de petites quantités d'un iodure alcalin dans une liqueur, de ne pas y ajouter un excès de chlore, car l'acide iodique qui se formerait dans cette circonstance, n'aurait plus aucune action sur l'amidon ajouté à la liqueur.

Action de l'eau sur les arsénures métalliques. — Si le métal combiné à l'arsenic est du potassium ou du sodium, l'eau est immédiatement décomposée au contact de l'arsénure; il se fait de la potasse et de l'hydrogène arsénier : $\text{AsK}^3 + 6\text{HO} = \text{AsH}^3 + 3(\text{KO}, \text{HO})$.

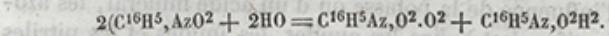
Si c'est le zinc qui est uni à l'arsenic, une réaction semblable a lieu encore, mais il faut alors l'intervention d'un acide :



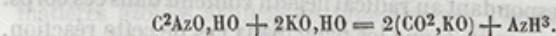
Avec les alliages d'antimoine et de potassium ou de zinc, on a exactement la même réaction, seulement c'est de l'hydrogène antimonier Sb_2H^3 qui prend naissance.

Ces réactions trouvent leur application dans l'appareil de Marsh.

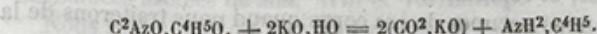
Sous l'influence de l'hydrate de potasse un grand nombre de substances organiques font éprouver à l'eau le même genre de décomposition. Ainsi l'indigo bleu, traité par une solution concentrée de potasse, donne de l'indigo blanc et de l'isatine :



L'acide cyanique C_2AzO , chauffé avec le même réactif, donne, par la décomposition de l'eau, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque :

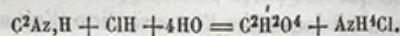


Avec un éther cyanique, à radical de la série $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n+1}$, la même réaction a encore lieu, seulement alors les deux éq. d'hydrogène de l'eau décomposée s'adjoignent le radical alcoolique pour former avec l'azote une ammoniaque composée, dans laquelle ce radical remplace un éq. d'hydrogène de l'ammoniaque :

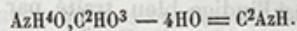


Sous l'influence d'un excès de potasse, ou mieux encore par l'action de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, l'acide cyanhydrique décompose également l'eau, et il en résulte de l'acide formique et de l'ammoniaque. Lorsque, suivant M. Pelouze, on

mélange l'acide cyanhydrique anhydre avec son volume d'acide chlorhydrique fumant, le liquide s'échauffe considérablement et se convertit, dans très peu de temps, en une masse cristalline, composée d'un mélange d'acide formique et de chlorhydrate d'ammoniaque. La décomposition de l'eau explique parfaitement cette réaction :



Cette réaction est remarquable, car on voit un corps très vénéneux se transformer en un autre corps, le formiate d'ammoniaque, d'une innocuité parfaite, et cela par la seule intervention des éléments de l'eau. Ce fait acquiert une plus grande importance encore, quand j'aurai ajouté que l'on peut, à son tour, transformer le formiate d'ammoniaque en acide cyanhydrique, en lui enlevant les 4 éq. d'eau qu'il avait pris ; il suffit pour cela de le distiller à 200 degrés :



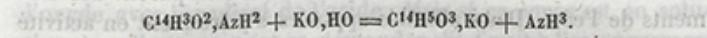
Sous l'influence de la potasse ou d'un acide minéral, les azotures négatifs, c'est-à-dire les amides, les imides et les nitriles ne se comportent pas d'une manière moins remarquable avec l'eau ; en effet, sous cette influence l'eau est toujours décomposée, et de cette décomposition il résulte toujours de l'ammoniaque et un acide correspondant au radical négatif contenu dans ces corps. Nous allons passer en revue les principaux cas de cette réaction.

Les amides représentent le type ammoniaque, dont l'hydrogène est plus ou moins remplacé par un radical d'acide. Si un seul éq. d'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par un radical d'un acide monobasique, on obtient les amides primaires ; ils correspondent aux sels d'ammoniaque neutres des acides monobasiques, et représentent ces sels moins un éq. d'eau. Nous aurons à nous occuper de ces corps quand nous traiterons de la constitution des sels ammoniacaux ; pour le moment, voyons seulement quelles transformations ils éprouvent sous l'influence de l'eau et des alcalis ou des acides.

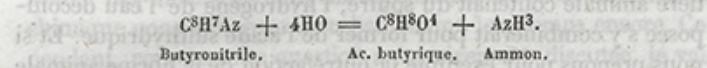
Dans les amides, ni l'ammoniaque, ni l'acide ne peuvent être décelés par les réactifs, mais vient-on à les traiter à 100 degrés par une lessive de potasse, bientôt alors l'eau est décom-

posée, son hydrogène se porte sur AzH^2 pour former de l'ammoniaque, qui se dégage, et l'oxygène sur le radical d'acide, et l'acide, ainsi régénéré, reste en combinaison avec la potasse. Si la décomposition a eu lieu sous l'influence de l'acide sulfurique, par exemple, on obtient alors du sulfate d'ammoniaque et l'acide reste libre. Un exemple va me suffire pour faire voir ce qui se passe.

La benzamide $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^2, \text{AzH}^2$ décompose 1 éq. d'eau et forme de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque :



Les sels ammoniacaux à acide organique, ou les amides correspondants, peuvent, par l'action déshydratante de l'acide phosphorique anhydre, perdre quatre ou trois équivalents d'eau qui se forment aux dépens de tout l'hydrogène de l'oxyde d'ammonium et de l'oxygène de l'acide, on donne le nom de *nitriles* aux composés qui en résultent. Eh bien ! par l'action de la potasse sur ces nitriles, la même réaction que ci-dessus a encore lieu, seulement 4 éq. d'eau sont alors décomposés :



Les diamides, les triamides et les amides secondaires offrent des réactions semblables.

Les substances organiques azotées (à l'exception pourtant des matières azotées artificielles obtenues par l'acide azotique) décomposent également l'eau quand on les calcine avec de la chaux potassée, l'oxygène de l'eau brûle le carbone de la substance pour former de l'acide carbonique, qui reste combiné avec la potasse, tandis que l'hydrogène combiné à tout l'azote de la substance se dégage sous forme d'ammoniaque. C'est sur cette réaction qu'est basé le procédé si ingénieux du dosage de l'azote des substances azotées de MM. Will et Varrentrap.

Nous avons déjà dit que les substances animales azotées pouvaient se conserver indéfiniment quand elles sont complètement desséchées et mises à l'abri de l'humidité. La présence de l'eau est donc indispensable pour que la putréfaction puisse avoir lieu ; mais quel est son rôle dans cette circonstance ? Nous venons de voir, dans les réactions qui précèdent, combien l'affinité du car-

bone pour l'oxygène est grande, affinité qui a pour conséquence la formation de produits extrêmement simples, et dont le dernier terme est l'acide carbonique; nous savons aussi que l'azote se combine facilement à l'hydrogène quand il le rencontre à l'état naissant. Or, puisque dans les matières azotées le carbone ne manque jamais, il est évident que l'affinité de celui-ci pour l'oxygène venant à s'ajouter à celle de l'azote pour l'hydrogène, deux causes d'altération se font sentir simultanément, et la décomposition de la matière devra se faire plus facilement que dans les substances non azotées: deux éléments s'emparent des éléments de l'eau. Deux affinités opposées s'y trouvent en activité et se renforcent mutuellement.

Les attractions les plus énergiques peuvent être vaincues par l'action de deux affinités réunies. Ainsi, on peut décomposer l'alumine en faisant agir simultanément du carbone sur son oxygène, et du chlore sur son aluminium, décomposition qui n'aurait pas lieu si on traitait l'alumine par chacun de ces corps séparément. Les combinaisons azotées renferment donc en elles-mêmes une cause perturbatrice qui produit ses effets aussitôt que ces substances rencontrent les éléments de l'eau. Si la matière animale contenait du soufre, l'hydrogène de l'eau décomposée s'y combinerait pour former de l'acide sulfhydrique. Et si nous prenons pour exemple la putréfaction de la fibrine animale sans le contact de l'air, on trouve que les acides qui se sont formés aux dépens de l'eau décomposée, sont les acides caprique, valérique, butyrique, acétique, et finalement l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène a formé l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque simple, et peut-être l'une ou l'autre des ammoniaques composées.

Jusqu'à présent nous avons pu suivre facilement l'oxygène et l'hydrogène lors de la décomposition de l'eau, parce que les nouveaux composés qui se sont formés sont restés séparés ou se sont séparés après leur formation. Mais qu'arrivera-t-il dans les cas où il y a combinaison entre eux? L'oxygène et l'hydrogène s'unissent-ils pour former de l'eau? Et, dans ce cas, quel est le rôle que cette eau joue dans la combinaison? C'est ce qu'il s'agit maintenant de discuter.

Mais avant d'étudier le rôle de l'eau dans les composés où elle est indispensable, je dois m'arrêter un instant pour examiner les opinions qui ont été émises sur l'état sous lequel elle se trouve dans plusieurs groupes de composés résultant de l'action des hydracides sur les oxydes métalliques.

En saturant un oxyde métallique par de l'acide chlorhydrique, en évaporant et en desséchant le composé résultant de la réaction, il ne peut y avoir aucun doute sur sa nature; ce ne peut être qu'un composé binaire résultant de l'union du métal de l'oxyde avec le radical de l'acide. Mais si ce corps est en solution dans l'eau, on peut se demander s'il s'unit à l'eau purement et simplement, ou si, par la décomposition de celle-ci, il ne s'est pas formé une combinaison d'un oxyde avec un hydracide. Enfin, et pour me résumer, il s'agit de savoir si le chlorure de zinc, par exemple, dissous dans l'eau, est encore du chlorure de zinc ou s'il est transformé en chlorhydrate. Comme on le voit, le rôle de l'eau est différent dans l'une ou l'autre explication. Ces discussions ont aujourd'hui perdu beaucoup de leur importance; elles ne peuvent mener à aucun résultat; car l'arrangement intime des molécules dans une dissolution ou dans un composé chimique nous échappera probablement longtemps encore. Cependant, comme cette question a été vivement discutée, je vais citer les principaux faits qui ont été mis en avant pour soutenir l'une ou l'autre opinion; mais, je dois le dire, tous ces faits peuvent s'expliquer également bien de l'une et de l'autre manière.

Nous pouvons tout d'abord mettre hors de cause les composés insolubles qui ne renferment que le métal, et du chlore, brome, etc., sans retenir de l'eau, tels que les chlorures, bromures, iodures d'argent, le protochlorure de mercure, les sulfures de cuivre, d'argent, etc.

Les principales raisons qui paraissent favorables à l'hypothèse de la décomposition de l'eau, c'est-à-dire à celle des chlorhydrates, bromhydrates, sulphydrates, etc., peuvent se résumer ainsi :

1° L'hydrogène et l'oxygène de l'eau sont dans des proportions telles que le chlore et le potassium, du chlorure de potassium par exemple, en dissolution dans l'eau, peuvent former de l'acide chlorhydrique et de la potasse, et cette transformation pourra se faire, puisqu'il existe une grande affinité entre le chlore

et l'hydrogène d'une part, et de l'oxygène et du potassium de l'autre; mais cela dit seulement que les choses pourraient se passer ainsi, mais ne prouvent nullement qu'elles se passent réellement de cette manière; car l'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène est également très grande, et celle du chlore pour les métaux résulte de ce fait que ce métalloïde décompose la plupart des oxydes métalliques.

2° Certains chlorures acides, tels que ceux de bismuth, d'antimoine, de tungstène, d'osmium, sont décomposés par un excès d'eau, de telle sorte qu'il en résulte de l'acide chlorhydrique et un oxyde ou un oxichlorure. Une dissolution concentrée de protochlorure d'antimoine, versée dans une grande quantité d'eau, devient huileuse; il se dépose par le repos de l'oxichlorure d'antimoine, et la liqueur devient fortement acide. D'autres chlorures, tels que ceux de la deuxième et plusieurs de la troisième section, dès qu'ils sont dissous dans l'eau, ne peuvent plus complètement être ramenés à l'état anhydre. Lorsque l'on veut les dissoudre ou évaporer leur solution, ils se décomposent et passent à l'état d'oxydes. Tous ces faits s'expliquent d'une manière très simple, en admettant que ces métaux se trouvent dans la dissolution à l'état de chlorhydrates, bromhydrates, etc.; mais on peut les expliquer aussi, en admettant que ces composés halloïdes ne décomposent l'eau qu'au moment où le phénomène se produit. D'ailleurs, Berzelius, en évaporant dans le vide une solution de chlorure de calcium, a obtenu des cristaux blancs qui, légèrement chauffés, reparaissaient à l'état de sulfure de calcium, comme un sel qui perd son eau de cristallisation. Cet exemple nous démontre bien que le gaz sulfhydrique, qui se produit lorsqu'on chauffe les sulfhydrates, est le résultat de la réaction des éléments du sulfure sur ceux de l'eau, réaction déterminée par la chaleur et l'élasticité du gaz. Il est probable, d'après cela, que les mêmes causes produisent les mêmes effets dans la décomposition des chlorures terreux.

3° Certains chlorures, mis en contact avec l'eau, dégagent beaucoup de chaleur. Le chlorure de calcium, par exemple, fait monter la température au-dessus de 50 degrés, quoiqu'il y ait beaucoup de chaleur rendue latente, ce qui tenterait à prouver une action énergique et la décomposition de l'eau. Mais d'abord il y a beaucoup de ces composés qui se dissolvent sans élévation sensible de température; d'autres produisent du refroidissement,

Caractère en chimie organique l'analyse a nécessairement prédéposée
 tels sont les chlorures de potassium et de sodium qui cependant devraient décomposer l'eau avec le plus d'énergie. En outre, l'élévation de température, quand elle existe, peut s'expliquer par l'affinité du chlorure pour l'eau, sans qu'on soit obligé d'admettre sa décomposition.

4° Plusieurs chlorures changent de couleur lorsqu'on les dissout dans l'eau. Le protochlorure de fer est blanc ; dissous dans l'eau, il est vert, et son goût est styptique ; or, les sels de protoxyde de fer sont verts et ont une saveur styptique. Le chlorure de nickel est jaune ; sa dissolution aqueuse est verte. Le chlorure de cuivre est brun jaune ; dissous dans l'eau, il est bleu, etc., et les dissolutions des sels ayant pour bases les oxydes de ces métaux, ont précisément les mêmes couleurs et saveurs que les chlorures. A cela, on peut répondre que la présence ou l'absence de l'eau modifie la coloration dans beaucoup de substances, sans que pour cela on puisse invoquer sa décomposition. Ainsi, beaucoup de sels à acides oxygénés présentent des couleurs différentes à l'état anhydre et à l'état hydraté, les sulfates de fer et de cuivre par exemple.

On a donné encore beaucoup de raisons pour et contre la décomposition de l'eau avec les sels halloïdes ; je me contenterai de celles ci-dessus.

RÔLE DE L'EAU DANS LES COMPOSÉS OU ELLE EST INDISPENSABLE.

Le point de vue sous lequel nous allons maintenant considérer le rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques a une importance immense ; la chimie moderne presque tout entière est basée sur ce rôle. L'étude des bases, des acides, des sels ammoniacaux et organiques, des amides et des nitriles, des alcools et des éthers, des aldéhydes, des diverses fermentations, etc., etc., nous fournira des preuves convaincantes de la vérité de cette proposition.

Si nous cherchons à classer et à disposer tous les oxydes métalloïdiques et métalliques dans une même série linéaire, d'après leurs propriétés électriques, positives ou négatives, en commençant, par exemple, par la potasse, et finissant par l'acide sulfurique, nous verrons que les noms de base et d'acide n'ont pas une signification absolue. Ces termes de notre nomenclature

n'indiquent évidemment que les deux côtés extrêmes et relativement opposés d'une même série. L'embarras que l'on éprouve à classer certains corps, tel que l'oxyde d'antimoine, jouant à la fois le rôle de base et le rôle d'acide, démontre bien qu'il n'y a pas d'opposition absolue entre les propriétés acides et les propriétés basiques, un seul et même corps pouvant les réunir ; il n'y a donc entre elles qu'une opposition relative, qu'une différence de plus ou de moins. Les oppositions de propriétés que nous remarquons entre la potasse et l'acide sulfurique tiennent donc à l'intervalle considérable qui existe entre les places occupées par ces corps dans la même série : c'est parce que la potasse et l'acide sulfurique forment des termes extrêmes de cette série. Evidemment l'opposition ne paraîtra pas si grande si, au lieu de considérer seulement des termes extrêmes, on compare d'abord la potasse avec un terme plus rapproché d'elle, avec l'alumine, par exemple, puis celle-ci avec l'oxyde d'antimoine, puis celui-ci avec l'eau, et l'eau avec l'acide arsénieux, et enfin ce dernier avec l'acide sulfurique.

Il est évident que les acides, les bases organiques, peuvent trouver place dans une série pareille ; car, une fois les radicaux organiques admis, la barrière entre la chimie minérale et organique disparaît complètement.

Le milieu de cette série serait nécessairement occupé par l'eau, et c'est pour cela même qu'elle est caractérisée par son indifférence chimique, c'est-à-dire par la propriété qu'elle possède de se combiner indifféremment à des substances douées de caractères chimiques diamétralement opposés. Tous les hydrates, c'est-à-dire des corps qui renferment des proportions définies d'eau, rendent témoignage de cette propriété. En effet, il y en a de basiques, d'acides et de neutres. Dans les premiers, l'eau peut être considérée comme jouant le rôle d'acide ; dans les seconds, celui de base ; et dans les derniers, aucun rôle spécial.

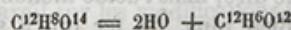
Il résulte de ce qui précède, que nous aurons à considérer l'eau : 1^o comme base ; 2^o comme acide, et 3^o le rôle qu'elle joue dans les sels ammoniacaux et les composés neutres de la chimie organique.

Mais avant de commencer, je crois utile de dire quelques mots des méthodes générales que les chimistes emploient pour faire sortir l'eau d'une combinaison organique et pour l'y faire entrer.

Comme en chimie organique, l'analyse a nécessairement précédé la synthèse; les procédés pour priver une substance organique de toute, ou d'une partie de l'eau qu'elle contient, ou qu'elle est capable de former aux dépens de son oxygène et de son hydrogène, sont plus nombreux que ceux par lesquels on rend une substance plus complexe, en y faisant entrer de l'eau. J'en citerai les principaux.

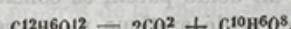
La chaleur. — Le degré de volatilité d'une matière organique non azotée dépend en grande partie de la proportion d'oxygène qu'elle renferme; il est évident qu'en la chauffant de manière à l'altérer, on détermine cet oxygène à se porter sur l'hydrogène ou sur le carbone de la matière organique, de manière à produire de l'eau et de l'acide carbonique; cette décomposition a lieu parce que ces substances sont volatiles et se dégagent, tandis qu'on a un résidu capable de résister à la température où il s'est formé. Si on chauffe plus fortement, ce produit, s'il n'est pas volatil, se métamorphose à son tour: de là résulte un second résidu, qui, obligé de satisfaire également aux conditions de la température, parcourt une troisième série de transformations, et ainsi de suite. Mais on le voit, les produits d'une distillation très ménagée, d'une substance organique très oxygénée, sont toujours, surtout dans le commencement de cette distillation, de l'eau ou de l'acide carbonique, ou les deux à la fois. M. Pelouze, qui a examiné avec soin la manière dont les acides organiques se comportent sous l'influence de la chaleur, a reconnu l'existence d'un rapport très simple entre la composition de ces acides et celle des acides *pyrogénés* qui en résultent. Ces rapports peuvent se formuler de la manière suivante: *Un acide pyrogéné diffère de l'acide primitif par les éléments de l'eau, ou de l'acide carbonique, ou par les éléments des deux corps ensemble.*

Voici quelques exemples de ces métamorphoses:



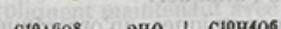
Ac. citrique.

Ac. aconitique.



Ac. aconitique.

Ac. itaconique.



Ac. itaconique.

Ac. citracon. anhydr.

Il existe des corps dont l'affinité pour l'eau est si grande que,

mis en présence des substances organiques, ils sollicitent la formation de l'eau aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène de ces substances : tels sont les acides sulfurique et surtout phosphorique anhydre, le chlorure de zinc, le fluorure de bore, etc. Nous verrons plus tard des applications de ces propriétés.

Pour faire entrer l'eau dans les combinaisons, nos moyens sont plus restreints : je citerai cependant l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon, la cellulose ; sous cette influence, ces substances passent à l'état de glycose en s'assimilant les éléments de l'eau. Je citerai encore la saponification, par laquelle on change les éthers composés en leurs alcools respectifs, toujours par l'assimilation de l'eau.

DE L'EAU CONSIDÉRÉE COMME BASE.

L'eau joue un rôle si important dans la constitution des acides, que si on les en prive, ils ne montrent plus aucune réaction acide, aussi leur donne-t-on alors le nom *d'anhydrides*. Ainsi, par exemple, on peut faire fondre et même distiller l'anhydride sulfurique sur du carbonate de potasse desséché, sans qu'il se dégage la moindre parcelle d'acide carbonique. Les anhydrides d'acides organiques que l'on obtient aujourd'hui avec facilité ne modifient en aucune manière les réactifs colorés, même quand ils sont en dissolution dans l'alcool ou dans l'éther. Ainsi tous les caractères qui constituent les acides leur manquent. Je dois ajouter ici qu'il faut même quelquefois ajouter une quantité d'eau plus grande que celle qui serait nécessaire à la constitution d'un acide hydraté, pour que quelques réactions puissent avoir lieu ; ainsi, par exemple, non-seulement l'anhydride azotique n'attaque pas le fer, ce qui n'a pas lieu de surprendre d'après ce que je viens de dire, mais l'acide monohydraté même est sans action sur lui. Bien plus, du fer qui a séjourné pendant quelque temps dans un acide pareil, se constitue dans un état allotropique tel, que l'acide azotique moyennement concentré n'a plus le pouvoir de l'attaquer.

Les acides tant inorganiques qu'organiques, pour exister comme tels, ont donc besoin d'être unis à de l'eau ; mais quel rôle y joue-t-elle ? quelle en est la quantité absolument nécessaire ? C'est ce que nous allons maintenant examiner. Je dois

prévenir ici que j'expliquerai les faits d'après la théorie dualistique, parce qu'en suivant cette théorie le rôle de l'eau devient plus manifeste. Plus tard, je ferai voir qu'en adoptant la théorie unitaire, les mêmes faits peuvent être expliqués d'une manière plus simple.

Et d'abord quel est le rôle de l'eau dans les acides? Une simple comparaison entre ces acides hydratés et les sels qu'ils forment avec les bases va nous éclairer.

L'acide azotique a pour formule $\text{AzO}^5\text{,HO}$, et l'azotate de potasse, $\text{AzO}^5\text{,KO}$.

L'acide sulfurique, $\text{S}^2\text{O}^6\text{,2HO}$, et le sulfate, $\text{S}^2\text{O}^6\text{,2KO}$.

L'acide phosphorique ordinaire, $\text{PhO}^5\text{,3HO}$, et le phosphate, $\text{PhO}^5\text{,3KO}$.

Nous voyons donc que dans l'azotate de potasse un éq. d'eau de l'acide azotique est remplacé par un oxyde métallique, la potasse; que dans le sulfate de potasse, les deux éq. d'eau de l'acide sont remplacés par deux de potasse, et que le phosphate contient trois éq. de potasse à la place des trois éq. d'eau que renferme l'acide phosphorique. Or, nous savons qu'il n'y a que des bases qui, dans les sels, puissent déplacer d'autres bases; donc l'eau déplacée jouait vis-à-vis des acides le rôle de base, c'est de l'eau basique, et les acides hydratés ne sont, par conséquent, que des sels, et même des sels neutres, d'après nos idées sur la saturation.

En examinant les formules précédentes, nous remarquons que l'acide azotique est combiné à un seul éq. d'eau ou d'oxyde métallique; que l'acide sulfurique en contient deux, et l'acide phosphorique trois; et, pour exprimer ces différences, nous disons que l'acide azotique est monobasique, l'acide sulfurique, bi, et l'acide phosphorique ordinaire tribasique.

M. Graham a, le premier, admis l'existence des acides polybasiques dans un travail sur les modifications de l'acide phosphorique. Cette découverte a eu la plus heureuse influence, non pas seulement sur les progrès de la chimie minérale, mais surtout de la chimie organique; beaucoup d'anomalies qui paraissaient inexplicables, s'expliquent maintenant avec la plus grande facilité, et la découverte d'un grand nombre d'acides polybasiques a jeté une vive lumière sur la constitution de beaucoup de corps, surtout depuis la découverte, non moins heureuse, des bases et des radicaux polyatomiques.

Comme l'importance du travail de M. Graham est très grande, non pas seulement en lui-même, mais parce que, bien compris, il nous facilitera plus tard beaucoup notre tâche, nous allons en donner un exposé aussi rapide que possible.

Examinons d'abord les combinaisons que l'acide phosphorique trihydraté peut former avec les bases. Quand on verse un grand excès d'une dissolution d'acide phosphorique dans de la soude, on obtient un sel cristallisé, dans lequel l'oxygène de l'acide phosphorique est à celui de la soude comme 5 : 1.

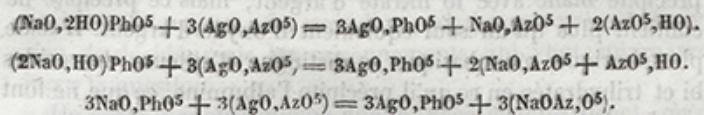
Si à ce sel redissous dans l'eau on ajoute une quantité de soude égale à celle qu'il contient déjà, on obtient, en évaporant la liqueur, un nouveau sel cristallisé dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 2. Enfin, en évaporant une dissolution de ce dernier sel avec un grand excès de soude, on peut obtenir par l'évaporation un troisième phosphate cristallisé, dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 3.

Le premier de ces sels rougit le tournesol, les deux autres ont une réaction alcaline. Mais tous les trois ont la même constitution, tous les trois sont des phosphates neutres tribasiques. Le premier est un phosphate, dans lequel un seul éq. d'eau de l'acide phosphorique, $\text{PhO}^5 \cdot 3\text{HO}$ est remplacé par de la soude, il a pour formule $(\text{NaO}_2\text{HO}) \text{PhO}^5$. Dans le second, 2HO sont remplacés par 2NaO. Sa formule est par conséquent $(2\text{NaO}_2\text{HO}) \text{PhO}^5$, et dans le troisième toute l'eau basique est remplacée par 3Na₂O.

Tous ces phosphates cristallisent, dans différentes circonstances de température, avec 15, 24 ou 26 éq. d'eau de cristallisation, qui peuvent en être expulsés à une température de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pour expulser l'eau basique; car, bien que anhydres, les deux premiers de ces sels n'abandonnent pas moins de l'eau lorsqu'ils sont exposés à une température très élevée; mais cette eau, répétons-le, y joue le rôle de base, et ne peut être éliminée sans que la nature du phosphate ne soit profondément modifiée.

J'ai dit que ces trois sels avaient la même constitution; et, en effet, si l'on verse dans la dissolution de l'un quelconque d'entre eux une dissolution d'azotate d'argent, on obtient un précipité jaune de phosphate d'argent, et la liqueur acquiert une réaction acide avec les phosphates $(\text{NaO}_2\text{HO}) \text{PhO}^5$, et $(2\text{NaO}_2\text{HO}) \text{PhO}^5$,

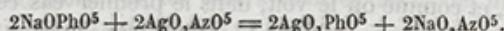
tandisqu'avec le troisième elle reste neutre. Examine-t-on le phosphate d'argent, on trouve que, dans les trois cas, il est formé par un éq. d'acide phosphorique et trois éq. d'oxyde d'argent. On a donc les trois réactions suivantes :



A l'inspection de ces formules on voit immédiatement pourquoi les liqueurs des deux premières réactions sont devenues acides.

Acide phosphorique bibasique. — En calcinant le sel $(2NaO, HO)PhO^5, 24HO$, de manière à lui faire perdre, non-seulement son eau de cristallisation, mais même son eau basique, on obtient un sel qui, redissous dans l'eau, ne reproduit plus le sel primitif. Ce nouveau sel a pour formule $2NaO, PhO^5$. On lui donne le nom de *pyrophosphate de soude*.

Une dissolution neutre d'azotate d'argent, versée dans sa dissolution, donne un précipité blanc de phosphate d'argent $2AgO, PhO^5$, lequel présente, par conséquent, une composition différente du précipité jaune que donnent les phosphates tribasiques. La liqueur était alcaline avant la réaction, elle est neutre après la précipitation.



L'acide phosphorique bibasique, PhO^5, HO , ne peut plus former que deux séries de sels, les deux éq. d'eau basique pouvant être remplacés par deux éq. d'un oxyde métallique; ou bien ce remplacement n'a lieu que pour un seul. Voici leurs formules : $(2NaO)PhO^5$ et $(NaO, HO)PhO^5$.

Ce dernier sel, dont la dissolution présente une réaction fortement acide, donne avec le nitrate d'argent, un précipité blanc de phosphate d'argent, ayant la même composition que le précédent.

Acide phosphorique monobasique. — Enfin le phosphate $(NaO, HO)PhO^5$, chauffé jusqu'à la fusion ignée, l'eau basique se dégage entièrement, l'acide phosphorique reste com-

biné à un seul équivalent de base, et l'on obtient un sel très différent de celui qui lui a donné naissance. En effet, ce phosphate monobasique, auquel on donne le nom de *métaphosphate*, est délicieux et incristallisable; il donne encore un précipité blanc avec le nitrate d'argent; mais ce précipité ne contient plus qu'un seul équivalent d'oxyde d'argent. L'acide phosphorique monobasique se distingue d'ailleurs des acides bi et trihydratés en ce qu'il précipite l'albumine, ce que ne font pas les deux autres.

L'acide phosphorique existe donc comme *anhydride*, et acides mono bi et tribasique. Et pour nous résumer nous pouvons dire qu'un acide, pour exister comme tel, doit être combiné avec de l'eau; qu'un acide monobasique renferme un seul équivalent d'eau pouvant être remplacé par un seul équivalent de base; que dans un acide bibasique, un seul ou tous les deux équivalents d'eau peuvent être remplacés; et que les acides tribasiques forment trois séries de sels, dans lesquels un, deux ou trois équivalents d'eau basique de l'acide sont remplacés par un, deux ou trois équivalents de base.

Mais ici une question se présente. Comment pouvons-nous savoir si un acide est mono ou polybasique? car l'acide sulfurique, l'acide oxalique pourraient aussi bien être regardés comme formés de SO_3^3, HO , et $C_2O_3^3, HO$, que comme $S^2O_6^6, 2HO$ et $C^4O_6^6, 2HO$; et les sulfates et les oxalates neutres comme formés de SO_3^3, MO et $C_2O_3^3, MO$, aussi bien que $S^2O_6^6, 2MO$ et $C^4O_6^6, 2MO$, et comme on le voit, dans le premier cas ces acides seraient monobasiques, et dans le second bibasiques.

Voilà les raisons qui ont porté la majorité des chimistes modernes à regarder ces acides comme bibasiques. Nous allons prendre l'acide sulfurique pour exemple; les mêmes raisonnements peuvent s'appliquer à l'un quelconque des acides bibasiques.

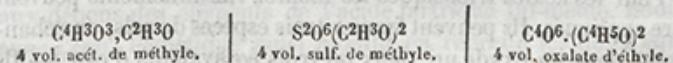
L'acide sulfurique $S^2O_6^6, 2HO$ forme avec la potasse et la soude deux sels, $S^2O_6^6, 2KO$ et $S^2O_6^6, KO, HO$ bien cristallisés: le premier est neutre aux réactifs colorés, le second présente une réaction acide. Regardés comme acide bibasique un seul ou tous les deux équivalents d'eau basique peuvent donc être remplacés par un ou deux équivalents d'un oxyde métallique. Mais rien n'empêche de considérer le premier comme formé de SO_3^3KO , et le second comme formé de $2SO_3^3KO, HO$ ou comme $SO_3^3KO + SO_3^3HO$.

Dans ce cas, l'acide sulfureux monobasique échangerait son eau contre un équivalent de base dans le sel neutre; et dans le sel acide, deux équivalents d'acide seraient combinés à un seul équivalent de base, en conservant un équivalent d'eau d'hydratation, ou bien on aurait un double sel formé par du sulfate de potasse et du sulfate d'eau. On voit donc que jusqu'à présent il n'y a rien de décidé, mais les raisonnements qui vont suivre vont juger la question.

Un acide monobasique ne donne, avec chaque alcool, qu'un seul éther composé, et cet éther est toujours neutre. Ainsi, par exemple, les acides azotique, benzoïque, tous les acides gras, etc., qui sont monobasiques, ne forment qu'une seule combinaison avec les oxydes d'éthyle, de méthyle, d'amyle, de phényle, etc., et les combinaisons acides, ou acides vinyques n'existent pas.

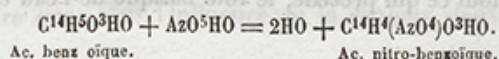
Un acide bibasique peut donner, avec chaque alcool, deux éthers composés, un éther neutre et un éther acide. Les éthers biatomiques neutres peuvent même contenir deux radicaux d'alcool différents. Les acides sulfurique, oxalique, tartrique, etc., forment avec les alcools ces deux composés. Dans l'acide sulfo-vinique $S_2O_6 \cdot C_4H_8O \cdot HO$ par exemple, un seul équivalent d'eau est remplacé par C_4H_8O ; et dans l'éther méthylsulfurique $S_2O_6 \cdot (C_2H_5O)^2$, les deux équivalents d'eau sont remplacés par $2C_2H_5O$.

Considérés à l'état de vapeur sous le même volume, les éthers neutres des acides bibasiques renferment deux fois le radical d'alcool, alors que les éthers neutres des acides monobasiques ne contiennent qu'une fois ce radical :



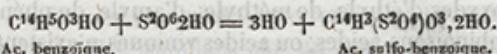
Une autre preuve résulte de la basicité des acides conjugués. Quelques acides minéraux, tels que l'acide nitrique et l'acide sulfurique, ont la propriété de réagir sur certains acides organiques de manière à produire des composés à radicaux conjugués. La basicité de ces nouveaux composés est renfermée dans cette loi : *La basicité d'un acide conjugué est égale à la somme des basicités des deux corps générateurs, moins une.*

Si c'est l'acide azotique qui réagit sur l'acide benzoïque, par exemple, nous avons la réaction suivante :



On voit qu'un équivalent d'oxygène de l'acide azotique a formé de l'eau avec un équivalent d'hydrogène de l'acide benzoïque, et que le radical AzO^1 s'est substitué à H de l'acide benzoïque pour former l'acide nitrobenzoïque. L'expérience prouve que ce dernier acide ne contient qu'un seul équivalent d'eau basique et ne sature qu'un seul équivalent de base : ce qui confirme la loi précitée.

Or cette loi, qui est constante pour l'acide azotique, toutes les fois qu'il réagit sur un acide organique, s'applique également à l'acide sulfurique, mais à la condition de le regarder comme un acide bibasique. C'est ce que la réaction suivante va nous démontrer :



Le radical ($S^2O_4^2-$) s'est substitué dans cette réaction à deux équivalents d'eau de l'acide benzoïque, et l'expérience prouve que l'acide sulfobenzoïque renfermant 2 équivalents d'eau basique, peut saturer deux équivalents de bases, et est par conséquent bibasique. Si nous lui appliquons la loi précitée, nous trouverons :

Basicité d'un équivalent d'acide benzoïque. = 1

Basicité d'un équivalent d'acide sulfurique.... = 2

Basicité d'un équivalent d'acide sulfo-benzoïque. = 3 - 1 = 2

Pour les acides tribasiques les mêmes raisonnements peuvent être appliqués. Ils peuvent former trois espèces de sels, en échangeant pour un oxyde un, deux ou trois équivalents d'eau. — Ils forment avec chaque alcool trois éthers composés, un éther neutre et deux éthers acides. — Considérés à l'état de vapeur, sous le même volume, les éthers neutres des acides tribasiques renferment trois fois le radical d'alcool, tandis que les éthers neutres des acides monobasiques ne contiennent qu'une fois ce radical. De tout cela il résulte que les chimistes, qui regardent les acides sulfurique, oxalique, carbonique, comme monobasiques, devraient logiquement considérer l'acide phosphorique aussi comme monobasique.

D'après tout ce qui précède, le rôle basique de l'eau est donc

clairement démontré; il ne nous reste plus qu'à mentionner quelques particularités.

L'acide tartrique $C_8H_4O^{10}, 2HO$ est un acide bibasique, un ou deux équivalents de son eau basique pouvant être remplacés par un ou deux équivalents d'un oxyde métallique MO . Lorsqu'on maintient cet acide pendant longtemps en fusion, il perd un équivalent de son eau basique, et se change en acide tartralique, $C_8H_4O^{10}, HO$. Ce nouvel acide est monobasique. Il ne forme qu'un seul sel avec la potasse, $C_8H_4O^{10}, KO$; ce sel est neutre; mais si on le fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau, il en reprend un équivalent, devient acide et se change en tartrate acide de potasse $C_8H_4O^{10}, KO, HO$.

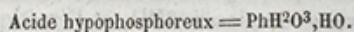
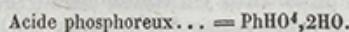
Ce dernier sel joue le rôle d'un acide monobasique, puisqu'il ne contient plus qu'un seul équivalent d'eau pouvant être remplacé par un oxyde de la forme MO . Si on le fait bouillir avec de l'oxyde d'antimoine SbO^3 , il y a combinaison, et le dernier équivalent d'eau est remplacé par SbO^3 . Mais SbO^3 est un oxyde triatomique pouvant remplacer $3HO$, et l'émétique d'antimoine $C_8H_4O^{10}, KO, Sb, O^3$, serait ainsi un sous-sel, et pourtant il a tous les caractères d'un sel neutre; comment accorder cela? Eh bien, dans cette circonstance on admet que l'oxyde d'antimoine joue le rôle d'un oxyde de la forme MO , dans lequel M serait formé par le radical composé (SbO^2) qui se combinerait à l'oxygène, et la composition de l'émétique serait alors représenté par $C_8H_4O^{10}, KO, (SbO^2)O$.

L'émétique desséché, chauffé à 200° , perd deux équivalents d'eau, et devient $C_8H_2O^8KO(SbO^2)O$. Cette eau s'est donc formée aux dépens des éléments de l'acide tartrique lui-même. Bouilli avec l'eau, l'émétique ainsi modifié en reprend les deux équivalents que la chaleur lui avait fait perdre, et l'émétique ordinaire est régénéré.

L'acide hydraté, qui correspond à l'émétique modifié par la chaleur, a pour formule $C_8H_2O^8, 2HO$. Le même acide se forme par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique ordinaire. Deux équivalents d'eau se dégagent, et on obtient ce que l'on désigne sous le nom d'acide tartrique anhydre $C_8H_4O^{10}$. Mais, à mon avis, ce nom ne lui convient pas, puisque, en dissolution dans l'eau, il a une réaction acide, et qu'il peut saturer les bases, propriétés qui, ainsi que nous l'avons vu, n'appartiennent pas aux anhydrides. Il faut admettre que, sous l'influence de la chaleur, deux nouveaux

équivalents d'eau basique se sont formés, et le nouvel acide a pour formule $C^8H^2O^8,2HO$. Les modifications que l'émétique éprouve sous l'influence de la chaleur, viennent à l'appui de cette opinion.

Il me reste encore à dire un mot du rôle particulier que l'eau joue dans les acides inférieurs du phosphore. M. *Wurtz*, dans une suite de mémoires remarquables par la précision des analyses, et la hardiesse des déductions théoriques, arrive à cette conclusion, que l'eau des acides phosphoreux et hypophosphoreux n'est jamais remplacée complètement par les bases, de sorte que ces acides contiennent l'eau sous deux formes : une partie qui fait partie intégrante de ces acides, ne pouvant jamais être déplacée sans destruction du composé acide ou salin ; et l'autre sous forme d'eau basique. C'est pourquoi M. *Wurtz* représente ces deux acides par les formules rationnelles suivantes :



L'acide phosphoreux prend deux équivalents d'eau basique, il correspond à l'acide pyrophosphorique, et peut, comme lui, se combiner à deux équivalents de base.

L'acide hypophosphoreux ne se combine qu'à un seul équivalent d'eau basique et correspond à l'acide métaphosphorique. Ces acides, supposés hydratés, renferment le même nombre d'équivalents d'eau, mais cette eau n'y joue pas le même rôle. 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. L'acide hypophosphoreux, qui ne contient qu'un seul équivalent d'eau basique, éprouve la même décomposition si on cherche à lui enlever les deux autres.

Du reste, d'après les mêmes travaux, ces acides transportent, dans leurs combinaisons avec les éthers, les groupements moléculaires, et les propriétés que je viens d'indiquer. Je dois dire cependant que, dans ces derniers temps, M. *Gaillon* paraît être parvenu à préparer du phosphite d'éthyle (éther phosphoreux) où l'eau a été complètement remplacée.

DE L'EAU CONSIDÉRÉE COMME ACIDE.

L'eau se combine avec les oxydes métalliques pour constituer des hydrates. Dans ces combinaisons, sa présence n'a pas acquis l'importance que nous lui avons reconnue jusqu'à présent. Cela tient peut-être seulement à ce que le rôle qu'elle y joue n'a pas été si bien étudié. Nous pouvons dire, cependant, que plusieurs hydrates ne peuvent plus être décomposés par les moyens ordinaires, sans que l'eau y soit remplacée par un acide, ce qui prouve bien que l'eau joue vis-à-vis des oxydes un rôle semblable à celui des acides. Les hydrates de potasse et de soude, calcinés au rouge blanc, perdent bien leur eau d'hydratation, mais cette eau est immédiatement remplacée par deux équivalents d'oxygène dans la potasse, et par un seul dans la soude (la baryte et la strontiane retiennent un équivalent d'eau aux températures les plus élevées). Les autres hydrates, au contraire, perdent leur eau facilement quand on les expose à une température plus ou moins élevée. Mais les oxydes ainsi déshydratés conservent-ils leurs propriétés basiques ? Ils se dissolvent bien dans les acides hydratés, mais, dans ce cas, est-on bien sûr qu'ils ne s'hydratent pas au moment de la combinaison ? et comme nous savons que les anhydrides ne sont pas des acides, nous ne pouvons rien conclure de leur inaction en face des oxydes.

M. *Millon* admet cependant une classe de corps qu'il désigne sous le nom de bases hydriques. Elles résultent de la combinaison d'une base avec un ou plusieurs équivalents d'eau. Elles sont caractérisées par la tendance qu'elles ont à entrer en combinaison avec toute leur eau : cette eau se maintient en présence des acides faibles. M. *Millon* admet de plus que ces bases se combinent intégralement avec l'acide chlorhydrique, sans que l'oxygène de l'oxyde se porte sur l'hydrogène de l'acide. Je laisse la responsabilité de cette opinion à M. *Millon*.

D'après M. *Fremy*, l'eau de certains hydrates joue un rôle très important dans leur constitution, car elle leur donne la propriété de se comporter comme des acides faibles. Les alcalis peuvent dissoudre avec facilité des hydrates de cuivre, d'étain, d'antimoine, de chrome séchés à la température ordinaire, dans l'air sec, pour former des sels ; et ce qui prouve que ces combinaisons

doivent leur existence à l'eau, c'est qu'elles se détruisent toutes quand on vient à les évaporer, même dans le vide ; l'alcali s'empare de l'eau de l'hydrate, et laisse précipiter l'oxyde anhydre.

Les oxydes des ammoniums composés doivent très probablement leur existence à l'eau d'hydratation qu'ils contiennent, on n'a pas encore pu les obtenir anhydres. Cette eau sert sans doute à maintenir leurs éléments réunis, à peu près de la même manière que la soude, par exemple, maintient réunis les éléments de l'acide hyposulfureux.

Ce serait ici peut-être le cas d'examiner le rôle que l'eau joue dans la constitution des alcools ; mais comme ces composés sont parfaitement neutres aux réactifs colorés, nous réservons cette étude pour l'un des chapitres suivants.

DU ROLE DE L'EAU DANS LES SELS AMMONIACAUX.

On sait que le gaz ammoniaque desséché se combine avec la plus grande facilité avec son volume d'acide chlorhydrique, également sec pour former un composé très connu, le sel ammoniac. Mais vient-on à mettre en présence le gaz ammoniac sec avec de l'acide sulfurique anhydre, la combinaison se fait encore, mais ce n'est pas du sulfate d'ammoniaque qui prend naissance, car si l'on fait dissoudre le produit de leur combinaison dans l'eau, les sels solubles de baryte n'y forment aucun précipité, ce qui indique que ce produit n'est pas un sulfate, et ni la potasse ni la chaux n'en dégagent de l'ammoniaque, ce qui prouve que ce n'est pas non plus un sel ammoniacal. Le sulfate d'ammoniaque se produit au contraire avec facilité en saturant une dissolution aqueuse d'ammoniaque par de l'acide sulfurique hydraté ; seulement ce sel retient toujours 1 éq. d'eau qu'on ne peut pas lui enlever sans le détruire. Ce que je viens de dire de l'acide sulfurique est vrai pour tout autre acide oxygéné. Ainsi donc, tous les sels ammoniacaux à acides hydrogènes sont anhydres, et tous les sels ammoniacaux à acide oxygéné contiennent, outre leur eau de cristallisation, 1 éq. qu'on ne peut pas leur enlever. Pourquoi cette différence ? et quel est le rôle que l'eau a à jouer dans les oxy-sels ammoniacaux ?

Si nous comparons ce sulfate de potasse avec le sulfate d'am-

moniaque, nous trouvons la plus parfaite ressemblance entre le cristaux des deux sels, tous les deux cristallisent en prismes semblables, à sommets pyramidés semblables ; il en est de même des chlorures et des azotates, et de tous les sels ammoniacaux et potassiques à acide semblable. Bien plus, des cristaux d'alun de potasse pourront grossir et se développer dans une solution d'alun ammoniacal, comme celui-ci le ferait dans une solution du premier sel, car Gay-Lussac, à qui l'on doit cette observation, fait concourir successivement ces deux sels à la formation d'un même cristal.

C'est en partant de ce fait, autour duquel viennent s'en grouper un grand nombre, que M. Mitscherlich arrive à poser la loi de l'isomorphisme, en montrant que *le même nombre d'atomes, combinés de la même manière, produit la même forme cristalline, et que la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par leur nombre et leur position relative.* Eh bien, chose remarquable, les aluns de potasse et d'ammoniaque, dont l'isomorphisme a été découvert le premier, échapperait à la définition de M. Mitscherlich, car les aluns ammoniacaux, outre leurs 24 éq. d'eau de cristallisation, en contiennent encore 1 éq. que l'on ne peut pas leur enlever sans les détruire ; les aluns de potasse, au contraire, quand ils sont privés de leur eau de cristallisation, sont anhydres.

Il faut évidemment que cet éq. d'eau des sels ammoniacaux à oxacides ait un rôle à jouer, puisque sa présence est si nécessaire ; il faut aussi que l'hydrogène des hydracides serve à quelque chose, puisqu'il reste là, au lieu d'être éliminé.

Si nous comparons les oxydes métalliques à l'ammoniaque, il est évident, d'après ce que je viens de dire, que l'analogie entre les premiers et la dernière n'existe qu'autant que cette dernière est combinée avec les éléments de l'eau, ce n'est pas l'ammoniaque AzH^3 qui, par elle-même peut jouer le rôle de base, mais bien AzH^4O ou AzH^3HO , qui est comparable à une base ordinaire.

Ce fait a fait concevoir l'idée que l'ammoniaque, plus les éléments d'un éq. d'eau, constitue un véritable oxyde métallique, dont le métal serait AzH^4 , et auquel on a donné le nom d'*ammonium*.

L'avantage de cette hypothèse consiste à rendre parfaitement comparables les combinaisons métalliques ordinaires avec les

combinaisons ammoniacales, et de simplifier beaucoup les formules des dernières.

Par elle les anomalies que j'ai citées disparaissent complètement ; tout s'explique avec la plus grande facilité ; si les deux gaz, ammoniaque et acide chlorhydrique, se sont combinés sans avoir besoin de la présence de l'eau, c'est que l'hydrogène de l'acide chlorhydrique s'est combiné avec AzH^3 pour former l'ammonium, et celui-ci, comme les autres métaux, se combine avec le chlore pour former le chlorure d'ammonium AzH^4Cl . Les oxacides ont besoin de la présence de l'eau pour se combiner à l'ammoniaque et pour former de véritables sels ; l'hydrogène de cette eau se combine avec l'ammoniaque pour former AzH^4 , et l'oxygène oxyde ce métal de nouvelle formation, et les sels qui résultent de la combinaison de cet oxyde avec les oxacides ont ainsi la même constitution que les autres sels métalliques.

L'isomorphisme entre les sels potassiques et ammoniacaux s'explique également bien dans l'hypothèse de l'ammonium, car on n'a plus besoin d'admettre la présence de l'eau dans ces derniers, et leur constitution devenant identique, il n'y a plus lieu de s'étonner de cet isomorphisme. Il y a même plus, car, si jamais on parvenait à isoler l'ammonium, on peut prédire que cet ammonium serait isomorphe avec le potassium.

Mais ce précieux métal n'a jamais été isolé. Cependant on connaît une combinaison de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque qui a toutes les apparences d'un amalgame, et l'hydrogène et l'ammoniaque s'y trouvent précisément dans les rapports convenables pour former l'ammonium, c'est-à-dire 4 volumes d'ammoniaque, et 2 volumes d'hydrogène, ou $\text{AzH}^3 + \text{H}$. Cette combinaison a conservé l'éclat métallique du mercure ; or il n'y a que les métaux qui, en se combinant au mercure, lui conservent son apparence métallique. Le mercure éteint ou combiné à un métalloïde perd tout à fait cette apparence. Cette considération s'oppose à ce qu'on puisse regarder l'amalgame d'ammonium comme un hydrure ammoniacal de mercure.

Pour préparer cet amalgame, on place une coupelle de sel ammoniac sur une plaque de platine, puis, mettant un peu de mercure dans cette coupelle légèrement humectée, on fait agir sur elle les pôles d'une pile puissante, en mettant le pôle positif en contact avec la plaque métallique, le pôle négatif plongeant dans le mercure. Aussitôt d'un côté (pôle +) on perçoit l'odeur

pénétrante du chlore, tandis que de l'autre (pôle —) on voit le mercure se tuméfier considérablement et prendre l'aspect, les propriétés d'un amalgame métallique, produit si éphémère toutefois qu'il ne semble exister qu'en présence du courant électrique, et qu'il se désagrège dès qu'il échappe à cette force.

Le même résultat peut cependant être obtenu sans le concours de l'électricité. On introduit dans un tube un peu de mercure, dans lequel on fait dissoudre $\frac{1}{100}$ de potassium ou de sodium, puis on y verse une dissolution concentrée d'un sel ammoniacal, on bouché le tube avec le doigt et l'on agite ; à l'instant même le mercure prend peu à peu un volume 10 à 50 fois plus grand que son volume primitif, et se transforme en une masse butyreuse douée d'un éclat argentin. A une température inférieure à 0°, cette matière devient solide et dure, et cristallise en cubes réguliers, quelquefois aussi beaux que ceux de bismuth, et comme sont aussi ceux de l'amalgame de potassium.

Si l'on accepte la théorie de l'ammonium, l'explication des expériences précédentes devient extrêmement simple ; en effet, le chlorure d'ammonium, comme tous les chlorures métalliques, est décomposé par la pile ; le chlore, élément électro-négatif, se rend au pôle positif de la pile, et le métal électro-positif, l'ammonium, se rend au pôle négatif, où il rencontre le mercure auquel il s'unit, et qui maintient, au moins pour quelque temps, ses éléments réunis.

Dans la seconde expérience, le sulfate d'oxyde d'ammonium, par exemple, est décomposé par le potassium ; il se forme du sulfate d'oxyde de potassium, et l'ammonium mis en liberté s'unit au mercure.

Si nous supposons que le sulfate d'ammoniaque soit composé d'acide sulfurique, d'ammoniaque et d'eau ($S^2O^6, 2AzH^3, 2HO$), il faut admettre que cette eau est décomposée par le potassium, que son oxygène s'y unit, et que l'hydrogène, devenu libre, et l'ammoniaque se combinent avec le mercure, l'acide sulfurique restant uni à la potasse formée.

Ainsi, en admettant la théorie de l'ammonium, toutes les anomalies disparaissent, et le rôle que l'eau joue dans les sels ammoniacaux devient on ne peut plus manifeste.

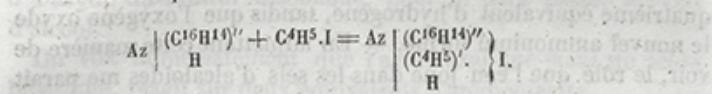
Une des principales objections que l'on ait faite contre cette théorie, c'est que l'on n'a jamais pu isoler ni l'ammonium ni son oxyde. Et d'abord, est-il absolument nécessaire qu'un radical

soit isolé pour admettre son existence ? La chimie moderne tout entière est basée sur l'existence de ces radicaux, et cependant le plus grand nombre n'en a pas pu être isolé. D'ailleurs, pourvu que par double décomposition on puisse faire entrer l'un de ces corps dans des compositions nouvelles, ou qu'on puisse l'en faire sortir, son existence comme radical est suffisamment prouvée. Mais nous avons des preuves plus certaines encore. Tout le monde connaît aujourd'hui cette admirable découverte des ammoniaques composées. Ces ammoniaques ont tout à fait la même constitution que l'ammoniaque AzH^3 . La substitution de 1, 2 ou 3 éq. de radicaux alcooliques à 1, 2 ou 3 éq. d'hydrogène de cette dernière, n'a apporté aucune modification essentielle dans l'arrangement de ses molécules. Dans ces nouveaux composés, tous les caractères essentiels de l'ammoniaque sont conservés à tel point qu'il est quelquefois très difficile de les distinguer. Les raisonnements que l'on peut faire sur les uns s'appliquent donc parfaitement à l'autre. Je viens de dire que les trois éq. d'hydrogène de AzH^3 peuvent être remplacés par leurs équivalents de radicaux alcooliques ; mais on peut aller plus loin encore, on peut remplacer les 4H de l'oxyde d'ammonium AzH^4O par quatre de ces radicaux, et dans ces nouveaux composés, quoiqu'ils ne peuvent pas être obtenus à l'état anhydre, on a réalisé, on a éliminé cet oxyde d'ammonium $\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^5)^4\text{O},\text{HO}$. Or, puisque ces composés existent, puisque leur analogie avec les composés ammoniaux ne peut être mise en doute, il faut également admettre l'existence de l'oxyde d'ammonium, et, par suite, le rôle que l'eau joue dans les sels ammoniaux devient évident. Il le devient encore plus par les considérations suivantes : cet oxyde hydraté d'un ammonium composé à tous les caractères d'une base énergique, telle que la potasse ou la soude ; il attire l'acide carbonique de l'air, déplace l'ammoniaque, la magnésie, l'oxyde de zinc, etc., de ses combinaisons ; mais ce qui nous intéresse ici, il peut former des sels anhydres avec les acides oxygénés ; ce dernier caractère ne peut plus laisser aucun doute dans l'esprit.

Les alcalis organiques naturels partagent avec l'ammoniaque la propriété de se combiner aux hydracides sans l'intervention de l'eau, et d'exiger la présence de ce liquide dans les combinaisons avec les oxacides. L'eau joue donc encore ici une rôle très important, puisqu'elle ne peut être éliminée des sels à oxacide, lorsque ces derniers se détruisent. Pour pouvoir comprendre

ce rôle, il faut d'abord examiner la nature de ces alcaloïdes.

Les alcaloïdes naturels ne sont que des ammoniaques composées dans lesquelles deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical diatomique (cicutine), ou, ce qui a lieu le plus souvent, trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical triatomique (nicotiné, morphine, codéine, strychnine, etc.). Dans la cicutine, $\text{AzH}(\text{C}^{16}\text{H}^{14})$, deux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par le radical diatomique ($\text{C}^{16}\text{H}^{14}$)*, car, en la traitant par un équivalent d'éther iodhydrique d'un alcool, le dernier équivalent disponible sera remplacé par le radical alcoolique :



On obtient ainsi l'iodure d'un ammonium dans lequel deux équivalents de H sont remplacés par un radical diatomique, le troisième forme un radical monoatomique, le quatrième restant disponible. Cet iodure, traité par de la potasse caustique, donne de l'iodure de potassium, de l'eau et de l'éthyl-conine, c'est-à-dire une ammoniaque qui ne contient plus d'hydrogène à remplacer.

Cette éthyl-conine, traitée par un nouvel équivalent d'iodure d'éthyle, s'y combine, et il en résulte un iodure d'ammonium dans lequel les quatre équivalents d'hydrogène sont remplacés. Cet iodure, traité enfin par de l'oxyde d'argent, donne de l'iodure d'argent, et l'hydrate d'oxyde de diéthylconylammonium.

Comme on le voit, la conine est arrivée à ce dernier état en passant par deux opérations successives ; la conséquence en est que l'on ne peut la regarder que comme une ammoniaque secondaire.

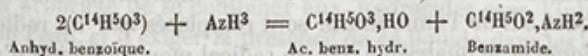
Il n'en est pas de même de la plupart des autres alcaloïdes : en effet, la nicotine, la morphine, la quinine, la strychnine, etc., ne peuvent plus se combiner qu'avec une seule proportion d'un radical d'alcool ; traités par de l'iodure de méthyle, par exemple, ils donnent immédiatement l'iodure d'un ammonium composé, dans lequel 3 H de l'ammonium sont remplacés par un radical triatomique, et le quatrième par un radical monoatomique d'un alcool ; aussi, l'hydrate d'oxyde d'éthyl-quinine, que l'on obtient par la décomposition de l'iodure, par l'oxyde d'argent, ne forme-t-il plus d'autres combinaisons quand on le traite par de

l'iodure d'éthyle, il n'y a plus alors qu'une double décomposition par laquelle l'iodure d'éthyl-quinine est reproduit, tandis que l'oxygène et l'eau de l'oxyde se combinent à l'éthyle de l'iodure d'éthyle pour former de l'alcool.

De tout cela, il résulte que ces alcaloïdes sont des ammoniaques tertiaires, et partagent, à ce titre, toutes les propriétés de l'ammoniaque ; ainsi, les hydracides anhydres s'y combinent, parce qu'alors il se forme des chlorures, bromures.... d'ammoniums, dans lesquels le quatrième équivalent d'hydrogène est formé par l'hydrogène de l'hydracide. L'eau est indispensable dans leurs sels à oxacide, parce que c'est elle qui fournit ce quatrième équivalent d'hydrogène, tandis que l'oxygène oxyde le nouvel ammonium formé. — En admettant cette manière de voir, le rôle que l'eau joue dans les sels d'alcaloïdes me paraît suffisamment expliqué.

Nous avons dit que par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides, on n'obtenait pas des sels ammoniacaux, mais qu'il en résultait des combinaisons, dans lesquelles les propriétés de l'acide et de l'ammoniaque avaient complètement disparu. On donne le nom d'*amides* à ces nouveaux composés. Mais l'eau ne joue-t-elle aucun rôle dans la formation de ces corps ? Nous allons faire voir qu'il n'en est pas ainsi. Seulement l'eau, au lieu de contribuer par l'un ou l'autre de ses éléments, ou par tous les deux à leur formation, se forme, au contraire, elle-même aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'acide.

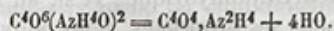
Les amides ne diffèrent donc des sels ammoniacaux correspondants que par un, deux ou trois équivalents d'eau, selon que l'acide du sel ammoniacal neutre est mono, bi ou tribasique. Un exemple va aider à me faire comprendre. En laissant réagir l'ammoniaque sur l'anhydride benzoïque, on obtient de la benzamide et de l'acide benzoïque hydraté :



On le voit, un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque s'est combiné avec un éq. d'oxygène de l'acide benzoïque pour former

de l'eau, qui a changé un équivalent de l'acide benzoïque en acide hydraté, tandis que AzH^2 s'est uni avec $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^2$ pour former la benzamide.

Si l'on décompose l'oxalate neutre d'ammoniaque par la chaleur, quatre équivalents d'eau se forment encore aux dépens de l'acide et de la base, et on obtient l'oxamide

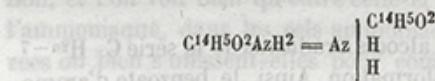


Par l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, l'oxamide se forme encore, seulement alors l'eau formée se combine à l'oxyde du radical alcoolique, pour le faire passer à l'état d'alcool.

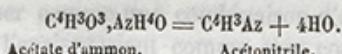
On voit immédiatement que l'acide oxalique étant un acide bibasique, réagit sur deux équivalents d'ammoniaque.

La citramide se forme encore par une réaction semblable, seulement, l'acide citrique étant un acide tribasique, exige trois équivalents d'oxyde d'ammonium, pour former un sel neutre, et, par conséquent, la quantité d'eau éliminée est plus grande que dans les deux premiers cas.

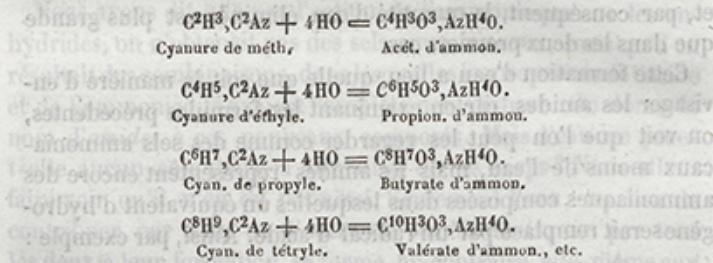
Cette formation d'eau a lieu, quelle que soit la manière d'envisager les amides, car en examinant les formules précédentes, on voit que l'on peut les regarder comme des sels ammoniacaux moins de l'eau, mais les amides représentent encore des ammoniaques composées dans lesquelles un équivalent d'hydrogène serait remplacé par un radical d'acide. Ainsi, par exemple :



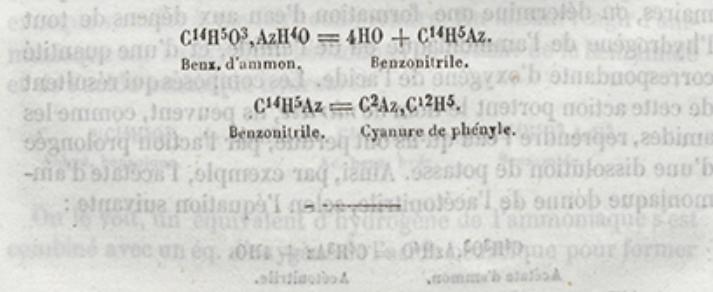
En faisant réagir un corps très avide d'eau (l'acide phosphorique anhydre) sur les sels ammoniacaux, ou sur les amides primaires, on détermine une formation d'eau aux dépens de tout l'hydrogène de l'ammoniaque ou de l'amide, et d'une quantité correspondante d'oxygène de l'acide. Les composés qui résultent de cette action portent le nom de *nitriles*, ils peuvent, comme les amides, reprendre l'eau qu'ils ont perdue, par l'action prolongée d'une dissolution de potasse. Ainsi, par exemple, l'acétate d'ammoniaque donne de l'acétonitrile, selon l'équation suivante :



Le rôle que l'eau joue dans ces composés a une importance extrême qu'il s'agit maintenant de faire ressortir. L'acétonitrile C_4H^3Az est de l'acétate d'ammoniaque moins de l'eau, mais si nous examinons attentivement sa formule, nous pourrons y distinguer encore autre chose, car si nous l'écrivons de cette manière, C^2Az, C^2H^3 , nous voyons que cette formule est exactement celle de l'éther méthylecyanhydrique ; et si, au lieu de sa formule, nous examinons ses propriétés, nous pouvons nous convaincre que ces deux corps, l'acétonitrile et le cyanure de méthyle, ne sont pas seulement isomères, mais identiques. Comme nous pouvons obtenir des éthers cyanhydriques avec tous les alcools à radicaux $C^{2n}H^{2n+1}$, et des nitriles avec tous les acides qui y correspondent, nous voyons qu'il nous sera facile de passer des uns d'une série, aux autres placés dans une série immédiatement au-dessus, et *vice versa*, et cela par la séparation et la combinaison de l'eau. Quelques exemples suffiront pour le démontrer :



Les acides dérivant des alcools à radicaux de la série C H_{2n-7} , éprouvent la même transformation. Ainsi, le benzoate d'ammoniaque, chauffé avec l'acide phosphorique anhydre, donne le benzonitrile, qui est identique avec le cyanure de phényle.



DU RÔLE DE L'EAU DANS LA CONSTITUTION DES ALCOOLS.

Alcools monoatomiques. — Tous ces alcools comprennent dans leur constitution les éléments de deux éq. d'eau, que l'on peut leur enlever successivement ou simultanément par différents moyens. Le rôle que cette eau joue dans ces composés, a été, de la part des chimistes, le sujet de controverses aussi animées que celles soulevées pour les sels ammoniacaux ; et cela se comprend, car, au fond, la question est la même, transportée seulement sur un autre terrain. Il s'agit en effet de savoir si toute l'eau s'y trouve à l'état d'eau, ou bien si une partie ne se serait pas décomposée, de manière que son hydrogène s'unirait à l'hydrogène carboné restant, pour former un radical composé, que son oxygène transformerait en oxyde. Il s'agit enfin de savoir si l'alcool vinique (que je prendrai comme exemple dans les raisonnements qui vont suivre) $C^4H^6O^2$, serait formé par $C^4H^4 + 2HO$, ou bien par $C^4A^3O.HO$. On voit, en examinant ces formules, que pour le premier éq. d'eau tout le monde est d'accord, on le considère comme transformé, et constituant, dans le premier cas, la moitié de l'eau d'hydratation de l'éthylène, et dans le second celle tout entière de l'oxyde d'éthyle. C'est donc sur le second éq. que porte la difficulté. Ainsi donc, l'éther est-il du monhydrate d'éthylène, ou bien de l'oxyde d'éthyle ? Telle est la question, et l'on voit bien qu'entre celle-ci et cette autre : L'eau et l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, restent-elles séparées ou bien s'unissent-elles pour constituer l'oxyde d'ammonium ? la différence n'est pas grande. Si l'on accepte la théorie de l'ammonium, celle de l'éthyle doit s'en suivre logiquement. Il nous serait impossible ici de mentionner tout ce qui a été dit et écrit à ce sujet ; l'utilité d'une pareille discussion ne me paraît d'ailleurs pas très grande, car tous les effets peuvent s'expliquer en admettant l'une ou l'autre des deux hypothèses. Je citerai seulement l'appréciation de Gerhardt sur ces discussions. « Il y a une vingtaine d'années, dit-il, les premiers travaux sur l'alcool et les éthers provoquèrent des discussions fort animées. Les chimistes étaient divisés en deux camps ; les uns représentaient l'éther comme une combinaison d'éthyle et d'oxygène, les autres l'envisageaient comme une combinaison d'eau et

» d'hydrogène bicarboné ; chacun des deux partis apportait des
 » faits nombreux à l'appui de sa doctrine. Aujourd'hui la théorie
 » de l'éthyle est presque universellement adoptée (sous une forme,
 » il est vrai, modifiée) ; est-ce parce que réellement la théorie de
 » l'éthyle aurait été reconnue comme plus vraie que la théorie
 » de l'hydrogène bicarboné ? Je ne le pense pas ; dans mon opi-
 » nion, les deux théories disent moins qu'elles n'avaient la pré-
 » tention de dire, ni l'une ni l'autre ne sauraient donner la con-
 » stitution absolue de l'éther ; chacune ne fait que résumer un
 » certain nombre d'analogies ; seulement la théorie de l'éthyle
 » comprend plus d'analogies que la théorie de l'hydrogène bicar-
 » boné ; et ce qui a fait la fortune de la première, c'est que les
 » analogies qu'elle exprime sont du même ordre que celles qui
 » ont fait donner la préférence à la formule du sulfate de baryte,
 » comme combinaison d'acide et de base. Logiquement la théorie
 » de l'éthyle devait survivre à la théorie de l'hydrogène bicar-
 » boné, du moment qu'en chimie minérale la formule dualistique
 » du sulfate de baryte se maintenait à l'exclusion des formules
 » rappelant d'autres modes de formation de ce sel. Ceci, bien
 » entendu, n'empêche pas d'être parfaitement rationnelle la for-
 » mule qui représente l'alcool comme une combinaison d'eau et
 » d'hydrogène bicarboné, puisqu'on peut transformer l'alcool en
 » eau et en gaz oléfiant, tout comme on peut effectuer la réac-
 » tion inverse et convertir le gaz oléfiant en alcool. »

On reconnaît, dans cette appréciation de Gerhardt, son an-
 cienne aversion pour les radicaux composés ; radicaux que, par
 l'évidence des faits, il a été néanmoins obligé d'admettre, tout
 en cherchant à leur donner une signification un peu différente.

Examinons maintenant comment les alcools peuvent perdre le
 premier éq. d'eau pour le changer en éthers simples, et prenons
 toujours l'alcool vinique pour exemple. Si l'on chauffe un mé-
 lange d'une partie de cet alcool à 85 degrés avec deux parties en
 poids d'acide sulfurique concentré, il se forme un liquide très
 volatil, l'éther, dont la formule est C_4H_8O . Celle de l'alcool étant
 $C_4H_8O^2$, il semble tout naturel d'admettre que l'acide sulfurique,
 corps très avide d'eau, détermine la formation de cette eau pour
 s'y combiner et met ainsi l'éther en liberté. Mais si l'on examine
 les choses de plus près, on s'aperçoit bientôt qu'avec l'éther il
 distille une certaine quantité d'eau, et dans des proportions telles,
 que, combinés, cette eau et cet éther renfermeraient précisément

l'alcool d'où ils dérivent. On ne peut donc pas admettre que c'est l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau qui a déterminé la décomposition. D'ailleurs, on peut distiller l'alcool avec un grand excès de potasse caustique, sans qu'il se forme une trace d'éther; et cependant l'hydrate de potasse fondu a pour l'eau une affinité aussi grande que l'acide sulfurique. Il y a donc autre chose.

Si l'on chauffe un mélange d'une partie d'alcool absolu avec deux parties d'acide sulfurique concentré à une température d'environ 100 degrés, on obtient une combinaison dans laquelle la présence de l'acide sulfurique ne peut plus être décelée par l'eau de baryte, il ne se forme plus de précipité de sulfate de baryte (au moins avec l'acide entré en combinaison). On donne le nom d'*acide sulfovinique* à cette combinaison.

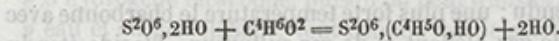
La composition de cet acide est représentée par l'union de 1 éq. d'acide sulfurique anhydre S^2O^6 avec 1 éq. d'alcool absolu, mais il est préférable de le considérer comme de l'acide sulfurique (bibasique) hydraté, dans lequel 1 éq. d'eau basique serait remplacé par de l'oxyde d'éthyle C^4H^5O . L'acide sulfovinique, ou sulfate double d'eau et d'oxyde d'éthyle, prend alors la formule suivante $S^2O^6 \cdot (HO, C^4H^5O)$. Chauffé à une température d'environ 130 ou 140 degrés, cet acide se décompose en éther et en acide sulfurique étendu; une plus forte température le charbonne avec dégagement de gaz oléifiant et de gaz sulfureux. L'acide étendu d'eau régénère promptement de l'eau et de l'acide sulfurique.

C'est par la formation de l'acide sulfovinique, et par sa décomposition par la chaleur en eau et en éther que l'on a cherché à expliquer l'éthérification. On peut cependant faire des objections à cette manière de voir; et d'abord on a reconnu que les proportions d'alcool et d'acide sulfurique les plus convenables pour la formation de l'acide sulfovinique, ne sont pas celles qui produisent la plus grande quantité d'éther. On a chauffé des proportions variables d'alcool et d'acide sulfurique, à une température de 170 degrés, dans des tubes de verre scellés à la lampe; dans ces circonstances, le liquide se sépare en deux couches: la couche supérieure est formée par de l'éther pur, la couche inférieure consiste en acide sulfurique plus ou moins hydraté. La plus grande quantité d'éther se forme lorsque le mélange se compose d'une partie d'acide sulfurique et de 6 ou 8 parties d'alcool; or, pour obtenir une quantité notable

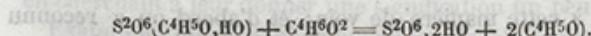
d'acide sulfovinique, il faut augmenter beaucoup la proportion d'acide sulfurique.

En faisant passer des vapeurs alcooliques chauffées à la température de 140 degrés dans un mélange bouillant d'acide sulfurique et d'eau, fait dans des proportions telles qu'il bouille à la température de 145 degrés, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, on reconnaît qu'il passe constamment à la distillation, un mélange d'éther et d'eau avec un peu d'alcool qui provient de ce qu'une partie des vapeurs alcooliques a échappé à l'action de l'acide sulfurique. Dans ce cas, la formation de l'acide sulfovinique me paraît difficile à admettre; car il faudrait supposer que cet acide se forme dans les circonstances où il se décompose.

La théorie de l'éthérification, par la décomposition de l'acide sulfovinique, a reçu cependant un grand appui par M. Williamson. Ce chimiste distingué a démontré, par une série d'expériences, que la transformation continue de l'alcool en éther, sous l'influence de la même quantité d'acide sulfurique, est le résultat de deux doubles décompositions qui se produisent successivement. Dans la première, il y a production d'eau et d'acide sulfovinique par la réaction suivante :



Dans la seconde, l'acide sulfovinique ainsi formé réagit sur un nouvel équivalent d'alcool, pour former de l'éther et pour régénérer l'acide sulfurique :



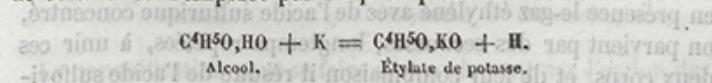
L'acide sulfurique, ainsi mis en liberté, forme de l'acide sulfovinique avec un troisième équivalent d'alcool, et celui-ci, avec un quatrième, se décompose en acide sulfurique et en éther, et ainsi de suite.

Cette théorie rend parfaitement compte de la nécessité où l'on est de doubler la formule de l'éther, car, dans la dernière équation, on voit que les deux molécules d'éther résultant de la double décomposition, se combinent ensemble; ce qui le prouve, c'est qu'en traitant l'acide amylsulfurique, homologue de l'acide ethylsulfurique, par de l'alcool éthylique, la double dé-

composition se fait encore, mais, au lieu des éthers amylique et éthylique séparés, on obtient une combinaison des deux, l'éther amyléthylique. Il est évident, puisque dans ce cas, la combinaison de deux éthers différents se fait, que cette combinaison ne doit pas moins avoir lieu entre deux molécules du même éther; c'est ce que la comparaison de la composition de l'alcool et de l'éther pris à l'état de vapeurs, sous le même volume, avait déjà fait admettre.

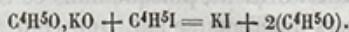
Mais il reste toujours cette difficulté, que la précédente théorie n'explique pas : pourquoi la *formation* et la *décomposition* de l'acide sulfovinique ont-elles lieu dans les mêmes conditions de température et de pression ? Il serait peut-être plus convenable d'admettre que l'étherification ne consiste tout simplement que dans une distillation blanche, qui se produirait toutes les fois que l'alcool, retenu à l'état liquide dans une combinaison quelconque, peut être exposé à une température élevée ; car il n'y a pas que les acides sulfurique, phosphorique et arsenique, qui peuvent opérer la décomposition de l'alcool ; mais le chlorure de zinc, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, peut produire cette transformation. Et que voyons-nous dans ce cas ? Une combinaison dans laquelle l'alcool est retenu par le chlorure de zinc, de manière à pouvoir être exposé à une température de 180 à 200 degrés sans se dégager, et alors il s'opère une décomposition analogue à celle que l'acide citrique, par exemple, éprouve sous l'influence de la même température. Ces considérations peuvent s'appliquer aux cas dans lesquels l'alcool s'étherifie, lorsque, mêlé à certains chlorures ou à certains sels, tels que le chlorure d'aluminium, de calcium, etc., on l'expose à une température de 200 degrés environ, dans des tubes fermés à la lampe. Ici encore l'alcool, ne pouvant pas se dégager, est obligé de subir l'influence d'une température qui le décompose.

Il me reste encore à parler d'une autre formation très intéressante de l'éther. En traitant l'alcool absolu par du potassium ou du sodium, il se dégage de l'hydrogène et il se forme une combinaison de potassium et d'alcool, dans lequel 1 éq. d'hydrogène de celui-ci est remplacé par 1 éq. de potassium.

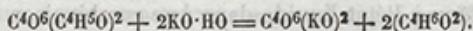


En traitant cet alcool potassé par 1 éq. d'iodure d'éthyle, on

obtient, par double décomposition, 2 éq. d'éther et 1 éq. d'iodure de potassium.



On peut tout aussi facilement régénérer l'alcool par la combinaison de l'eau et de l'éther que nous avons pu opérer la décomposition. Pour cela il faut d'abord faire entrer l'éther dans une combinaison avec un acide, l'acide oxalique, par exemple, et décomposer ensuite l'éther oxalique par l'hydrate de potasse. Sous l'influence de la potasse l'éther oxalique se décompose, il se forme de l'oxalate de potasse, mais l'oxyde d'éthyle, au lieu de rester libre, se combine avec de l'eau et l'alcool est reconstitué :



Si, au lieu de traiter l'alcool par deux parties d'acide sulfurique seulement, nous le chauffons avec *h* ou 6 parties de cet acide, la température du mélange monte bientôt au-dessus de 175 degrés, alors la décomposition de l'alcool devient plus radicale, tout son oxygène se combine à de l'hydrogène, et les 2 éq. d'eau qui peuvent se former, se dégagent, et au lieu d'éther, on obtient l'hydrogène bicarboné C_4H_4 , ce radical diatomique, qui a acquis une si grande importance par les remarquables travaux de M. *Wurtz*, travaux qu'il faut admirer, non pas seulement parce qu'ils ont enrichi la science d'un nombre considérable de corps nouveaux, mais surtout à cause de l'idée qui les a inspirés. On le voit donc, par l'action d'un seul réactif employé en quantité plus ou moins grande, produisant un mélange bouillant à des températures plus ou moins élevées, on peut priver l'alcool de deux ou d'un seul éq. d'eau, d'où résultent de l'éthylène dans le premier cas, de l'éther dans le second.

Ainsi que nous avons pu transformer l'éther en alcool en lui restituant son éq. d'eau, de même aussi nous pouvons transformer l'éthylène en éther d'abord, en alcool ensuite. En mettant en présence le gaz éthylène avec de l'acide sulfurique concentré, on parvient par des secousses, longtemps répétées, à unir ces deux corps, et de leur combinaison il résulte de l'acide sulfovinique par l'absorption d'un éq. d'eau, et nous savons comment

avec cet acide nous pouvons obtenir de l'éther, et finalement de l'alcool.

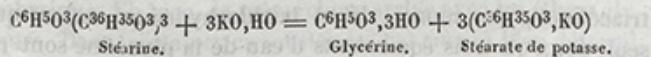
Quant au rapport de l'eau avec les alcools di et triatomiques, il est absolument le même que pour les alcools monoatomiques ; seulement, tandis que les derniers ne perdent qu'un seul éq. d'eau pour s'éthérifier, les premiers en perdent deux et les seconds trois équivalents.

DU RÔLE DE L'EAU DANS LA SAPONIFICATION.

L'acte par lequel nous avons transformé, à l'aide de la potasse, l'éther oxalique en oxalate de potasse et en alcool, est une véritable saponification ; en effet, les corps gras neutres ne sont autre chose que des éthers composés résultant de la combinaison des acides gras avec un éther simple triatomique, *l'oxyde de glycéryle*. Cependant, comme jusque dans ces derniers temps le nom de saponification n'avait été appliqué qu'à la fabrication des savons, nous avons cru devoir lui consacrer un chapitre à part. Cette division sera d'ailleurs justifiée par d'autres considérations.

La glycérine est un alcool triatomique, et comme tel, elle contient 3 éq. d'eau qui peuvent être remplacés par 3 éq. d'un acide monobasique. Dans les corps gras naturels, la stéarine par exemple, cette substitution a lieu intégralement. Voyons d'abord ce premier cas.

Si l'on traite la stéarine en présence de l'eau par un oxyde métallique tel que la potasse, la soude ou l'oxyde de plomb, elle sera décomposée, il se formera 3 éq. d'un stéarate métallique, tandis que la glycérine sera mise en liberté, mais le poids des produits formés sera plus grand que celui des matières employées ; il s'y est donc ajouté de l'eau, puisque les corps réagissants n'étaient en contact qu'avec ce liquide. En effet, l'oxyde de glycéryle $C_6H_5O_3$, au moment de devenir libre, a fixé les éléments de 3 éq. d'eau pour se changer en glycérine.



La saponification peut se faire non-seulement par l'action des oxydes métalliques, mais aussi par celle des acides sur les corps

gras. L'acide alors en détermine la décomposition en s'unissant à l'oxyde de glycéryle pour former une glycéride, et en mettant l'acide gras en liberté ; mais la glycéride formée se décompose immédiatement au contact de l'eau en acide hydraté et en glycérine, par la fixation de 6HO. C'est ainsi qu'on obtient aujourd'hui l'acide stéarique pour la fabrication des bougies, par l'action de l'acide sulfurique sur le suif.

Cette décomposition peut même avoir lieu sous l'influence de l'eau seulement, mais à une température et sous une pression fort élevées. Que l'on soumette de la stéarine et de l'eau renfermées dans un fort tube de verre scellé à la lampe à une température de 200° assez longtemps soutenue, la saponification aura encore lieu, mais ici six équivalents d'eau seront fixés, dont trois pour les trois équivalents d'acide stéarique, et les trois autres pour la glycérine ; l'eau en excès renfermera la glycérine, et l'acide gras restera séparé.

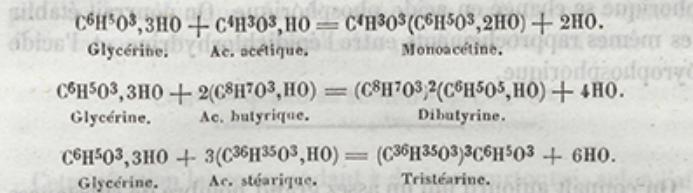
La formation des éthers composés de la glycérine, c'est-à-dire la synthèse des corps gras, peut se réaliser aujourd'hui avec facilité. Il n'y a pas seulement que les acides gras qui aient le privilégié de former des combinaisons pareilles, on a obtenu des glycérides (éthers glycériques) avec un grand nombre d'acides minéraux et organiques.

Pour obtenir ces composés, on n'a qu'à mettre en présence les parties constituantes (acide et glycérine), et la combinaison s'effectue, sous l'influence d'un contact prolongé, en vase clos, et avec le concours d'une température plus ou moins élevée.

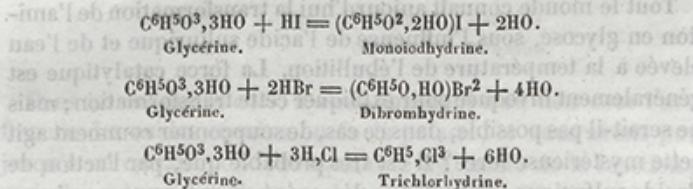
La glycérine ($C_6H_{10}O_3, 3HO$) étant un alcool triatomique, renferme trois équivalents d'eau, dont un seul, deux, ou tous les trois, peuvent être remplacés par un acide anhydre. Il existe donc, sous ce rapport, la plus grande analogie entre l'acide phosphorique tribasique et cet alcool ; seulement, dans le premier, cette eau joue le rôle de base, et, dans le second, on pourrait facilement admettre qu'elle joue le rôle d'un acide, puisque des acides véritables la remplacent.

Il existe donc des mono, bi et tristéarines, des mono, bi et triacétines, des mono, bi et trichlorhydrines, selon qu'un seul, deux ou trois équivalents d'eau de la glycérine sont remplacés par un seul, deux ou trois équivalents de l'un des acides monobasique, stéarique, acétique ou chlorhydrique. Ces combinaisons ne peuvent donc avoir lieu que par l'élimination d'une

quantité d'eau plus ou moins grande ; en effet, du côté de l'acide, de l'eau devient libre parce que l'eau basique de l'acide est remplacée par une autre base, l'oxyde de glycérine, et du côté de la glycérine, nous venons de voir qu'il en est de même. Les équations suivantes vont rendre cette proposition très claire :



Les hydracides se combinent également avec la glycérine pour former des glycérides ; dans ce cas, la quantité d'eau éliminée est exactement la même que par l'action d'un oxacide hydraté ; pourtant, les hydracides ne renferment pas d'eau. Il arrive alors ce qui se passe toutes les fois qu'un hydracide réagit sur un oxyde, il se forme de l'eau, et un chlorure, bromure, etc. Les équations suivantes vont le faire comprendre :

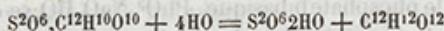


Nous allons faire voir maintenant que l'analogie entre l'acide phosphorique tribasique et la glycérine se poursuit plus loin encore. Nous avons vu qu'en calcinant le phosphate, $\text{PhO}^3(2\text{NaO},\text{HO})$, il abandonnait son dernier équivalent d'eau basique, et devenait *pyrophosphate*, c'est-à-dire un sel à acide bibasique ; et que le phosphate bibasique, $\text{PhO}^5,\text{NaO},\text{HO}$, se changeait par la calcination en métaphosphate, c'est-à-dire en sel à acide monobasique. Eh bien, la même chose arrive avec les éthers glycériques. Dans certaines circonstances pas encore bien déterminées, sous l'influence de la chaleur peut-être, la chlorhydrine, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^2,2\text{HO})\text{Cl}$, peut perdre deux équivalents d'eau, et devient *épichlorhydrine*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^2,\text{Cl}$. On le voit, la glycérine, de même que

l'acide phosphorique, peut perdre deux équivalents d'eau, le premier, pour former l'épichlorhydrine, et le second, pour devenir métaphosphate. Sous l'influence de l'oxyde d'argent et de l'eau, l'épichlorhydrine se transforme peu à peu en glycérine, de même que, sous l'influence de l'eau, l'acide métaphosphorique se change en acide phosphorique. On pourrait établir les mêmes rapprochements entre l'épidichlorhydrine et l'acide pyrophosphorique.

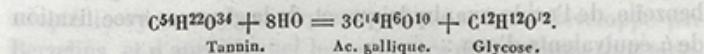
On connaît aujourd'hui un assez grand nombre de substances qui sont susceptibles de se dédoubler en s'assimilant les éléments de l'eau. Ces dédoublements peuvent être rapprochés, jusqu'à un certain point, de la saponification. On attribue généralement cette décomposition à une action *catalytique* exercée par certains corps, tels que les acides, les alcalis, certaines substances azotées, etc., sur les substances complexes susceptibles de se dédoubler. Nous allons passer en revue quelques cas des plus remarquables, pour faire voir en quoi cette réaction consiste.

Tout le monde connaît aujourd'hui la transformation de l'amidon en glycose, sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'eau élevée à la température de l'ébullition. La force catalytique est généralement invoquée pour expliquer cette transformation ; mais ne serait-il pas possible, dans ce cas, de soupçonner comment agit cette mystérieuse force ? Il est très probable que, par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon désagrégé, il se forme une glycoside sulfurique, éther composé de l'alcool glycosique, et que cet éther, ne pouvant pas exister en présence de l'eau à une température élevée, éprouve, immédiatement après sa formation, une décomposition en vertu de laquelle il se produit de l'acide sulfurique hydraté et de la glycose.



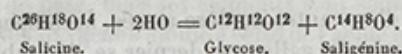
Ce qui tendrait à prouver que les choses se passent réellement ainsi, c'est l'existence de l'acide sulfo-glycosique, que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'amidon, acide qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en glycose et en acide sulfurique hydraté.

Le tannin de la noix de galle, $C^{54}H^{22}O^{34}$, peut être regardé comme une véritable glycoside formée par l'union de 3 équiv. d'acide gallique avec 1 équiv. de glycose, avec élimination de 8 équiv. d'eau. Ce que ce corps présente de remarquable, c'est que, comme les glycérides, il peut être saponifié par la potasse et par l'acide sulfurique. La décomposition qu'il éprouve dans les deux cas peut être rendue sensible par l'équation suivante :



Cette réaction laisse cependant à désirer, surtout si, selon l'affirmation de M. *Strecker*, l'acide gallique est un acide tribasique, car alors les relations entre l'eau, l'acide et la glycose n'existeraient plus d'une manière aussi simple que dans les cas précédents.

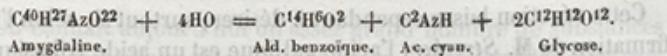
La salicine peut également trouver sa place dans les glycosides, car, chauffée avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, elle se dédouble en glycose et en saligénine, en fixant les éléments de 2 équivalents d'eau :



Dans les cas précédents, le dédoublement a eu lieu sous l'influence des acides étendus ou de la potasse, et nous avons pu, jusqu'à un certain point, comprendre les causes de la réaction ; mais les mêmes réactions ou des réactions semblables peuvent avoir lieu sous l'influence de corps albuminoïdes, qu'on considère alors comme des ferment, et dont le rôle n'a pas encore été expliqué d'une manière satisfaisante ; nous sommes donc obligé de nous contenter, au moins jusqu'à présent, du mot de *force catalytique*.

En distillant les amandes amères avec de l'eau, on obtient une huile essentielle (aldehyde benzoïque) et de l'acide cyanhydrique, et, pourtant ces amandes ne contiennent aucun de ces corps tout formé, car si, après les avoir desséchées, on exprime l'huile grasse qu'elles renferment, cette huile ne contient pas d'essence, qui aurait dû s'y dissoudre cependant, si elle avait été toute formée dans les amandes. L'eau est donc indispensable pour cette formation, car, si l'on humecte avec ce liquide

le tourteau qui jusque-là était sans odeur, immédiatement l'odeur bien caractérisée de l'essence et de l'acide cyanhydrique se manifeste. Si, au lieu de traiter ce tourteau par l'eau, on le traite par l'alcool bouillant, on obtient un corps cristallisé, l'amygdaline qui, au contact de l'eau, ne se décompose pas; mais vient-on à ajouter à sa solution aqueuse le blanc des amandes douces ou amères (*émulsine, synaptase, albumine végétale*), immédiatement la décomposition a lieu, il se forme de l'hydrure de benzoïle, de l'acide cyanhydrique et de la glycose, avec fixation de 4 équivalents d'eau :



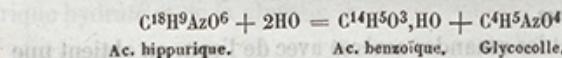
Une solution de la même synaptase dédouble la salicine en glycose et en saligénine, dédoublement que nous avons vu se produire sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.

Une autre matière albuminoïde, *la diastase*, sous l'influence de l'eau élevée à une température de 60 à 65 degrés, produit également la transformation de la féculle en dextrine et en glycose.

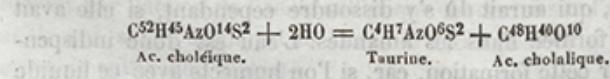
Sur l'action d'une autre matière azotée, accompagnant le tanin dans les noix de galle, ce dernier se dédouble comme il l'aurait fait sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la potasse.

Beaucoup d'autres encore peuvent fixer de l'eau en se dédoublant : je citerai seulement encore les cas suivants.

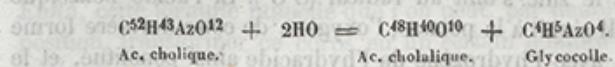
L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout l'acide hippurique ; si l'on maintient la dissolution pendant quelque temps en ébullition, ce dernier se dédouble en acide benzoïque et glycocolle :



Sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse, les acides de la bile, l'acide choléique et l'acide cholique se transforment : le premier, en acide cholalique et en taurine :



Et le second, en acide cholalique et en glycocolle :



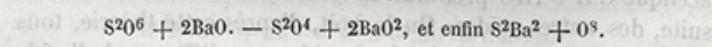
Comme on l'a vu, dans tout le courant de ce travail nous avons adopté le système dualistique, système si bien développé par Berzelius, et d'après lequel les composés de la chimie sont tellement constitués, qu'ils peuvent être représentés par deux groupes moléculaires, dont l'un joue le rôle électro-négatif, l'autre le rôle électro positif. C'est ainsi, par exemple, que nous avons considéré les acides hydratés comme des composés dans lesquels l'anhydride, l'élément électro-négatif, l'acide, étaient combinés avec l'eau, l'élément électro-positif ou la base, et les sels ne se formaient que par la substitution de quantités correspondantes d'oxydes à la place de cette eau.

Davy est l'auteur d'une théorie d'après laquelle un rôle tout différent est assigné à l'eau; elle ne joue plus dans les acides hydratés le rôle de base, mais ses éléments sont séparés et disposés de manière que l'oxygène s'ajoute à celui de l'acide pour constituer avec lui un radical composé, qui, à son tour, s'unit à l'hydrogène pour former un hydracide. Ainsi, l'acide azotique ne serait plus représenté par AzO^5HO , mais bien par AzO^6H , et les acides phosphoriques, mono, bi et trihydratés prendraient les formules PhO^6H , PhO^7H^2 , et PhO^8H^3 . Cette manière de voir peut s'appliquer également aux acides organiques, qui, comme on le sait, ne sont des acides qu'en combinaison avec l'eau, l'acide tartrique $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, 2\text{HO}$, par exemple, deviendrait $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{12}, \text{H}^2$, et l'acide acétique $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, \text{HO}$ prendrait la formule $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4, \text{H}$, et ainsi de suite, des autres acides. On le voit, d'après cette théorie, tous les oxacides deviennent des hydracides, ne différant de l'acide chlorhydrique, par exemple, que parce que le radical chlore de celui-ci est un corps simple, tandis que dans les premiers le radical est composé. Il en résulte que, dans cette hypothèse, l'action des oxacides et des hydracides sur les métaux et les oxydes métalliques est exactement semblable, et que la différence entre les sels haloïdes et amphides disparaît complètement. Ainsi, si l'on fait réagir l'acide sulfurique $\text{S}^2\text{O}^8, \text{H}^2$ sur le zinc, cet acide

est décomposé, comme le serait l'acide chlorhydrique. H^2 se dégage, et le zinc s'unit au radical (S^2O^8). Si l'acide benzoïque $C^4H^5O^4$, H s'unit à la potasse, l'oxygène de cette dernière forme de l'eau avec l'hydrogène de l'hydracide ainsi constitué, et le potassium s'unit encore au radical ($C^4H^5O^4$).

Dans le système de Devy la forme dualistique est encore conservée, car dans l'azotate de zinc, par exemple, AzO^6, Zn , le radical AzO^6 est toujours l'élément électro-négatif, et le zinc l'élément électro-positif. Cependant on peut considérer, jusqu'à un certain point, cette théorie comme formant une transition entre les systèmes dualistique et unitaire. Nous allons faire voir en quoi ce dernier consiste. Cependant, pour ne pas sortir de notre sujet, nous allons choisir nos exemples parmi les composés dans lesquels le rôle de l'eau est expliqué d'une manière toute différente que dans la théorie dualistique. L'examen des acides anhydres et hydratés et des sels peut suffire pour donner une définition du système unitaire proposé par Gerhardt.

On admet, dans le système dualistique, que, dans les acides hydratés et les sels, l'acide et l'eau d'une part, et l'acide et la base de l'autre, se trouvent tout formés, et l'on se base, pour justifier cette opinion, sur ce fait que l'on peut obtenir ces composés par la combinaison directe de ses deux parties constitutantes, et qu'ils peuvent de nouveau y être transformés. Mais on peut obtenir du sulfate de baryte, en traitant le bioxyde de barium par l'acide sulfureux, ou bien encore par la combinaison du sulfure de barium avec l'oxygène; et on peut de nouveau transformer le sulfate de baryte en acide sulfureux, ou en sulfure de baryum. Si donc le mode de formation ou de décomposition d'un composé chimique pouvait nous faire connaître sa constitution moléculaire, la formule du sulfate de baryte pourrait s'écrire au moins de trois manières différentes :



La première de ces formules a été adoptée par les chimistes, parce qu'elle rappelle un plus grand nombre d'analogies avec d'autres corps d'une composition semblable; c'est que, présentée sous cette forme, on comprend que nous pouvons remplacer la baryte par tout autre oxyde métallique, les oxydes de plomb ou de cuivre par exemple, et transformer ainsi le sulfate de baryte en d'autres sulfates; ou bien que nous pouvons substituer d'autre

tres acides, l'acide phosphorique ou nitrique, par exemple, à l'acide sulfurique, et le changer en d'autres sels de baryte. Enfin, cette formule rappelle que l'on peut, par double décomposition, transformer ce corps en un certain nombre de composés analogues.

Ce raisonnement est exactement applicable aux acides hydratés, car l'eau considérée comme base y joue le même rôle que les oxydes métalliques dans les sels. Cette manière de voir a donc une grande utilité pratique, mais elle ne prouve nullement que dans les acides et les sels, l'eau ou l'oxyde métallique se trouve tout formé.

Comme il nous est impossible de pénétrer le secret de la constitution moléculaire intime des corps, les *unitaires* regardent un acide hydraté, par exemple, comme un seul tout unique dans lequel l'oxygène et l'hydrogène de l'eau entrent au même titre que les autres éléments de l'acide. L'acide azotique devient alors AzH_2O^6 ; l'acide sulfurique devient $\text{S}^2\text{H}_2\text{O}^8$; l'acide oxalique $\text{C}^4\text{H}_2\text{O}^8$, et ainsi des autres.

L'hydrogène dans ces composés joue le rôle d'un métal plutôt que d'un métalloïde; aussi peut-il être remplacé, tout ou partie, par un autre métal, et c'est de cette substitution que résulte alors la formation des sels proprement dits. Ainsi, par exemple, si dans l'acide oxalique $\text{C}^4\text{H}_2\text{O}^8$, un seul éq. d'hydrogène est remplacé par un métal, on obtient des oxalates acides, C^4HMO^8 ; les deux équiv. d'hydrogène sont-ils remplacés, on obtient les oxalates neutres $\text{C}^4\text{M}^2\text{O}^8$, et par cette substitution la constitution de l'acide oxalique n'est nullement changée; c'est encore le même corps, seulement un ou deux équiv. d'hydrogène (métal) sont remplacés par un ou deux équiv. d'un autre métal simple ou composé, et son unité est ainsi parfaitement conservée. Il en est de même des autres acides.

Dans presque tous les acides organiques tout l'hydrogène ne peut pas être remplacé par un métal. Il y existe donc sous deux formes différentes : l'une, l'hydrogène basique, pouvant s'échanger contre un métal, et l'autre ne pouvant pas l'être, reste uni aux autres éléments de l'acide; mais dans tous les cas on voit que, dans ce système, le rôle de l'eau est complètement changé.

L'hydrogène basique d'un acide, au lieu d'être remplacé par un métal simple, peut l'être par un corps composé, qui joue alors vis-à-vis de cet hydrogène le même rôle qu'un métal; on

donne le nom de *radicoux* aux corps qui peuvent ainsi se substituer à l'hydrogène. Ainsi, par exemple, si dans l'acide acétique $C_4H_4O_4$, on remplace H par un métal, on obtient un acétate neutre, $C_4H_3MO_4$; si H est remplacé par le métal composé AzH^4 , la formule de l'acétate d'ammoniaque devient $C_4H_3(AzH^4)O_4$, et celle de l'éther acétique de l'éthyle : $C_4H_3(C_2H_5)O_4$, les symboles (AzH^4) et (C_2H_5) compris entre parenthèses indiquent le rôle que ces radicaux jouent dans ces combinaisons.

Comme on le voit, le système unitaire n'exclut pas les formules rationnelles, c'est-à-dire des formules qui, tout en conservant au composé son *unité*, indiquent clairement qu'il entre dans ses parties constituantes des corps complexes, dont la stabilité est assez grande pour qu'on puisse les faire entrer dans la combinaison, ou les en faire sortir par substitution ou par double décomposition.

Gerhardt, en faisant, par des substitutions, dériver tous les corps de la chimie de quatre types principaux, a contribué à donner à ces formules rationnelles une précision et une simplicité remarquables. L'unité de la substance y est clairement indiquée, et la place des parties constituantes, simples ou composées, parfaitement désignée. Ces quatre types principaux adoptés par Gerhardt sont : l'eau, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque et l'hydrogène, qu'il note de la manière suivante :

| | |
|------------------------|--|
| Eau..... | $H \left\{ O_2 \right.$ |
| Acide chlorhydrique... | $Cl, H.$ |
| Ammoniaque..... | $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ |
| Hydrogène..... | $H, H.$ |

Le type *eau*, le seul dont nous ayons à nous occuper dans ce travail, comprend les oxydes (bases, acides, sels, alcools, éthers simples et composés), les sulfures, les séléniums et les tellurures.

Les oxydes dérivent de l'eau par la substitution d'un seul, ou de deux radicaux, simples ou composés, à un seul ou à deux molécules d'hydrogène; et les sulfures, séléniums et tellurures

par la substitution du soufre, du sélénium, ou du tellure à l'oxygène.

Les oxydes électro-positifs, les bases, hydratés, dérivent de l'eau par la substitution d'un seul radical positif à une molécule d'hydrogène. Ainsi :

L'hydrate de potasse devient :



L'hydrate d'oxyde de plomb :



L'alcool :



On voit que, dans tous ces cas, l'unité du composé est indiquée, parce que le radical positif est lié à l'hydrogène par leur union commune avec l'oxygène.

Les oxydes basiques anhydres résultent de la substitution de deux radicaux, simples ou composés, à tout l'hydrogène de l'eau :

L'oxyde de calcium = $\begin{matrix} \text{Ca} \\ | \\ \text{Ca} \end{matrix} \{ \text{O}^2$

L'oxyde de mercure = $\begin{matrix} \text{Hg} \\ | \\ \text{Hg} \end{matrix} \{ \text{O}^2$

L'oxyde de méthyle = $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ | \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \{ \text{O}^2$

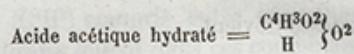
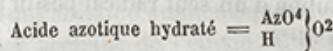
L'oxyde d'éthyle = $\begin{matrix} \text{C}^4\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^4\text{H}^5 \end{matrix} \{ \text{O}^2$

L'oxyde d'éthyle et d'amyle = $\begin{matrix} \text{C}^4\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^4\text{H}^{11} \end{matrix} \{ \text{O}^2$

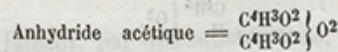
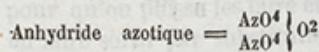
Les trois dernières formules indiquent très bien la nécessité de doubler la formule ancienne des éthers simples, nécessité que nous avons fait ressortir ailleurs.

Les acides monobasiques résultent de la substitution d'un ou de deux radicaux négatifs à une ou à deux molécules de l'eau.

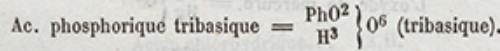
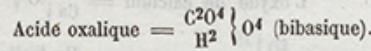
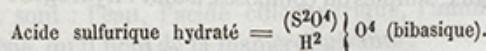
Dans le premier cas, on obtient les acides hydratés, et dans le second, les anhydrides :



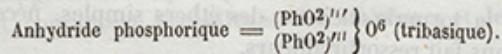
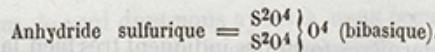
Les corps $\text{AzO}^4, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2$ sont des radicaux composés, pouvant être transportés dans d'autres combinaisons par double décomposition :



Les acides bi et tribasiques résultent de la substitution d'un ou de deux radicaux diatomiques négatifs à l'hydrogène, de deux ou trois molécules d'eau condensées en une seule :

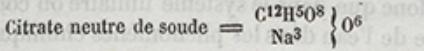
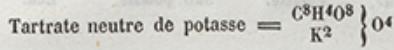
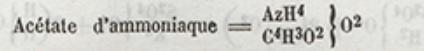
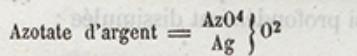


Quand les deux molécules doubles ou triples de l'hydrogène de deux ou de trois molécules d'eau condensées sont remplacées par deux radicaux négatifs diatomiques ou triatomiques, on obtient les anhydrides des acides bi ou tribasiques.

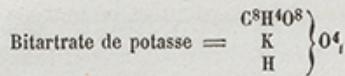
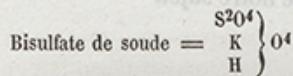


Les sels oxygènes résultent de la substitution d'un radical électro-positif à l'une des molécules de l'hydrogène de l'eau et d'un radical électro-négatif à l'autre.

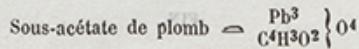
Un sel neutre, comparé à l'acide qui lui correspond, représente cet acide, l'hydrogène basique y étant *entièrement* remplacé par son équivalent de radical positif :



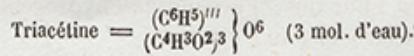
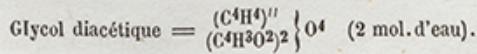
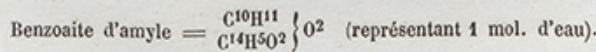
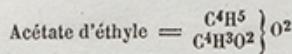
Dans un sel acide, l'hydrogène basique de l'acide qui lui correspond, n'est que partiellement remplacé par le radical positif :



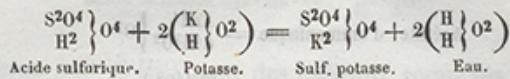
Un sel basique est le sel neutre, plus la base correspondante :



Les éthers composés prennent naissance par la substitution simultanée d'un radical d'acide et d'un radical d'alcool à l'hydrogène d'une ou de plusieurs molécules d'eau. On voit que les éthers composés ne diffèrent des sels oxygénés que parce qu'à la place du radical métallique, ils renferment un radical alcoolique.



Si nous examinons ces formules, nous voyons que le rôle de l'eau n'y est nullement indiqué, ce rôle cependant n'en est pas moins réel, et par de doubles décompositions, à l'aide des mêmes formules, nous pouvons faire réapparaître cette eau qui se trouvait si profondément dissimulée :



On voit donc que dans le système unitaire on comprend autrement le rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques que dans le système dualistique, mais que ce rôle n'y est pas moins important; c'est ce qui nous a déterminé d'en faire un exposé aussi succinct que possible, autant du moins que nous avons pu le faire sans sortir de notre sujet.

Les radicaux H et O^2 — H — sont en effet substitution d'un ou de deux radicaux d'oxygène négatifs à l'hydrogène de deux ou trois molécules d'oxygène appartenant à une sorte

$\frac{O}{H}$ — $\frac{H}{H}$ — sont les deux obstructions

Acide sulfurique hydraté —

Un des radicaux est si peu mobile que la base forte le déplace

Acide oxylique —

$\frac{O}{H}$ — $\frac{H}{H}$ — sont les deux obstructions

FIN.

Ac. phosphorique —

La dernière composition présente plusieurs points de vue intéressants pour la substitution d'un radical d'oxygène à l'hydrogène de l'eau. On voit d'abord que l'acide sulfurique hydraté est formé par la substitution d'un radical d'oxygène à l'hydrogène de l'eau. On voit ensuite que l'acide oxylique est formé par la substitution d'un radical d'oxygène à l'hydrogène de l'eau. On voit enfin que l'acide phosphorique est formé par la substitution d'un radical d'oxygène à l'hydrogène de l'eau.

$\text{CH}_3\text{COO}^2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Acide acétique — CH_3COO^2 — CH_3COO^- — H_3O^+ —

Les deux oxygènes de l'acide acétique sont en effet substitution d'un radical d'oxygène à l'hydrogène de l'eau. C'est ce qui nous a déterminé d'en faire un exposé aussi succinct que possible, autant du moins que nous avons pu le faire sans sortir de notre sujet.