

*Bibliothèque numérique*

medic @

Grimaux, Édouard. - Équivalents,  
atomes, molécules

1866.

*Paris : A. Parent, imprimeur de  
la Faculté de médecine*  
**Cote : 90975**

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION  
 (SECTION DE CHIMIE.)

ÉQUIVALENTS, ATOMES, MOLÉCULES

THÈSE

Présentée et soutenue  
 PAR

ÉDOUARD GRIMAUX

DOCTEUR EN MÉDECINE,  
 Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe.



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,  
 31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

—  
 1866

0    1    2    3    4    5 (cm)

ÉCOLE DE MÉDECINE DE PARIS

CONCOURS POUR L'AGGREGATION  
MEMBRES DU JURY.

M. WURTZ, président.

MM. GAVARRET.

JARJAVAY.

LONGET.

RICHET.

ROBIN.

LUTZ.

POLYVALENTS ATOMES, MOLECULES

Présenté à l'École de Médecine

Par le Professeur de la classe



PARIS

A PARIS, IMPRIMERIE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

18 - RUE MONCEAUX - PARIS - 9<sup>e</sup>

TABLE DES MATIÈRES

ÉQUIVALENTS, ATOMES, MOLECULES

6	ÉQUIVALENTE ATOMES, MOLECULES
8	CAPACITÉ POUR LES ÉLECTRONS
8	8.1. Développement de la théorie atomique. Nouveaux
9	électrostatiques des corps simples.
9	Sous-parties électroniques des corps complexes.
9	10. Développement de la théorie des doubles
9	doubles liaisons.
9	11. Description de la théorie des doubles
9	liaisons.
12	12. Application des doubles liaisons.

En quelques proportions se combinant, dans lesquelles doivent régir les conditions suivantes : Il faut examiner les rapports entre les deux éléments et les

**A MON AMI A. NAQUET,**

composition des deux corps.

Professeur agrégé à la Faculté de médecine.

pointe par les rapports entre les deux éléments moléculaires. Mais ces rapports doivent être proportionnels à tous les rapports des deux éléments dans la substance contribuée à la partie de l'objection. Ces rapports sont plus difficiles et les plus élaborés de la manière connue à ce jour.

Les rapports combinatoires peuvent être étudiés dans la première partie dédiée à la théorie de la théorie atomique, mais, on peut voir que la théorie atomique est une théorie de la physique. Elle a été étudiée par le savant en question et il a été montré que la théorie de la physique est une théorie de la physique. Ensuite, il a été démontré que la théorie de la physique est une théorie de la physique. Finalement, elle a été démontrée que la théorie de la physique est une théorie de la physique.

1860. — Paris.

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages:
<b>ÉQUIVALENTS, ATOMES, MOLÉCULES, . . . . .</b>	5
<b>CAPITRE PREMIER. — Équivalents. . . . .</b>	8
§ 1 <sup>er</sup> . Équivalents et nombres proportionnels. . . . .	8
Détermination des nombres proportionnels. Nombres proportionnels des corps simples . . . . .	16
Nombres proportionnels des corps composés . . . . .	18
Table des équivalents des corps simples . . . . .	20
§ 2. Description de la théorie des équivalents. . . . .	20
Application des nombres proportionnels . . . . .	26
Relations numériques entre les équivalents. . . . .	27
Hypothèse de Prout. . . . .	28
<b>CAPITRE II. — Atomes et molécules. . . . .</b>	32
§ 1 <sup>er</sup> . De l'atome et de la molécule. . . . .	32
Molécules, détermination des poids moléculaires. . . . .	34
Discussion de l'hypothèse d'Ampère. . . . .	47
§ 2. Atomes. . . . .	55
Les molécules des corps simples peuvent renfermer plusieurs atomes. . . . .	55
Détermination des poids atomiques. . . . .	60
Table des poids atomiques. . . . .	62
Loi des chaleurs spécifiques. . . . .	63
Table des chaleurs atomiques. . . . .	75
Loi de l'isomorphisme. . . . .	79
Théorie des équivalents et théorie atomique. . . . .	81
§ 3. De l'atomicité. . . . .	83
Volumes moléculaires ; volumes atomiques. . . . .	87
<b>CAPITRE III. — Développement historique des notions d'équivalent, d'atome, de molécule. . . . .</b>	90
Équivalents; Wentzel, Richter. . . . .	90
Loi des proportions multiples; atomes. . . . .	94
Loi des volumes. . . . .	95
Poids atomiques de Berzelius. . . . .	96
Abandon de la théorie atomique. . . . .	100
Poids atomiques de Gerhardt. . . . .	100
Nouveaux poids atomiques. . . . .	103
<b>BIBLIOGRAPHIE. . . . .</b>	107

ÉQUIVALENTS, ATOMES, MOLÉCULES

En quelles proportions se combinent les corps ? Par quelles lois sont régies les combinaisons ? Comment déterminer les rapports des éléments constitutants dans la composition des corps ? Tels sont les problèmes que se sont posés les chimistes, et auxquels ils ont tenté de répondre par les notions d'*équivalents*, d'*atomes*, de *poids moléculaires*. Mais ces mots eux-mêmes ont été employés tour à tour avec des acceptations différentes, et ont ainsi contribué à jeter de l'obscurité sur ces questions les plus difficiles et les plus élevées de la chimie.

*Les corps se combinent en proportions définies* : c'est la première vérité acquise à la science. Lavoisier la soupçonna, mais, occupé de la lutte qu'il soutenait contre la doctrine du phlogistique, il n'arrêta pas son attention sur ce point ; ce sont les travaux de Wenzel, de Richter, de Berzélius, qui établirent la loi des proportions définies. Attaquée avec talent par Berthollet, elle fut brillamment défendue par le chimiste français Proust. Enfin elle fut définitivement acceptée, et Dalton la compléta, l'élargit en disant : *les corps se combinent en proportions multiples.*

1866. — Grimaux.

1

Ces lois établies, les chimistes durent s'occuper de déterminer les proportions dans lesquelles se combinent les corps, et de les représenter par des chiffres. Il n'y a pas de chiffre absolu pour nous : on mesure la hauteur d'une maison en la rapportant à une unité de convention, le mètre ; de même les chiffres qui représentent ce qu'on a appelé équivalents, atomes ou molécules, ne sont que des rapports, une unité de convention étant prise pour terme de comparaison.

L'expérience nous apprend que l'eau renferme en poids pour 100 parties :

Oxygène . . . . .	88.89
Hydrogène . . . . .	11.11
	100.00

Ou ce qui est la même chose, 1 d'hydrogène et 8 d'oxygène ; voici donc un rapport établi, un rapport pondéral.

D'autre part, 2 volumes de vapeur d'eau renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène ; voici un autre rapport, un rapport de grandeur, le composé produit, l'eau, étant considéré à l'état gazeux comme ses constituants.

Ajoutons qu'un volume d'hydrogène pèse 1, un volume d'oxygène pèse 16, car la densité de ce dernier gaz est 16 fois celle du premier. Deux volumes d'hydrogène pèsent 2, un volume d'oxygène pèse 16, et combinés ils donnent de l'eau. Dans l'eau, l'hydrogène est donc à l'oxygène comme 2 à 16, ou comme 1 est à 8. La composition volumétrique de l'eau nous donne, on le voit, le moyen de connaître les rapports pondéraux de ses constituants.

Déterminer les *équivalents*, les *atomes*, les *molécules*,  
c'est déterminer les rapports de composition des corps.

Mais ces mots ont varié de signification depuis qu'ils se sont introduits dans la science : ainsi, Berzélius, en choisissant le mot *atome*, regarde comme ayant la même valeur les mots *particules*, *atomes*, *molécules*, *équivalents chimiques* : au mot atome lui-même il attache des significations diverses, et admet des *atomes simples* et des *atomes composés du premier ordre, du second ordre*, etc. M. Dumas distingue des *atomes sécables*, des *atomes insécables*. M. Berthelot parle d'*atomes chimiques* et d'*atomes physiques*.

En présence des diverses acceptations que ces mots ont reçues tour à tour, il me semble plus élémentaire de préciser le sens qu'ils possèdent aujourd'hui. C'est seulement après avoir indiqué leur valeur, que nous pourrons avec fruit en suivre le développement historique et faire connaître à quelles phases successives de la science ils se rattachent.

## CHAPITRE PREMIER.

### ÉQUIVALENTS.

§ 1er. Équivalents et nombres proportionnels. — Détermination des nombres proportionnels. — Table des nombres proportionnels des corps simples.

#### *Equivalents et nombres proportionnels.*

Si nous prenons une quantité d'azotate d'argent renfermant 108 parties de métal, l'expérience nous apprend que l'argent peut être entièrement déplacé de sa combinaison par du cuivre, du plomb, du fer, du potassium, et que

108 parties d'argent sont remplacées par

34,5 — de cuivre.

103,5 — de plomb.

28 — de fer.

39 — de potassium.

Les composés résultant de ces substitutions sont analogues ; ce sont des azotates de cuivre, de plomb, de fer, de potassium, dans lesquels ces métaux jouent le même rôle avec des poids différents. On peut dire que 34,5 parties de cuivre, 103,5 parties de plomb, 28 de fer, 39 de potassium équivalent à 108 parties d'argent : ces quantités équivalentes à un terme commun sont équivalentes entre elles.

Donc, les chiffres ci-dessus représentent les équivalents de l'argent, du cuivre, du plomb, du fer, du potassium. De plus, 28 parties de fer remplacent dans l'acide chlorhydrique une partie d'hydrogène ; un d'hy-

drogène est donc équivalent des poids des métaux que nous venons d'indiquer, et c'est ce poids, un d'hydrogène, que nous choisissons pour unité de convention.

Les chiffres des équivalents, nous l'avons déjà dit, indiquent des rapports de poids : nous rendons ces chiffres moins élevés, et, par suite, plus commodes à introduire dans les calculs, en prenant l'hydrogène pour unité (1).

Voici la notion des équivalents des corps simples : dans les exemples cités plus haut, le mot *équivalent* implique une analogie de fonctions chimiques, et n'est pas seulement un rapport pondéral.

De leurs combinaisons avec l'oxygène, nous déduisons encore les quantités équivalentes d'un grand nombre de métaux, et l'on rendra les résultats des analyses comparables en les rapportant à un même poids d'oxygène ; soit ce poids d'oxygène égal à 8 :

Si l'oxyde d'argent renferme 8 d'oxygène pour 108 d'argent,  
L'oxyde de calcium id. 8 d'oxygène id. 20 de calcium,  
L'oxyde de potassium id. 8 d'oxygène id. 39 de potassium.  
L'oxyde de plomb id. 8 d'oxygène id. 403,5 de plomb.

Par rapport à 8 d'oxygène, les poids de ces métaux sont équivalents.

Ainsi considérée la notion de l'équivalence, un même corps peut avoir plusieurs équivalents. Dans l'oxyde cuivreux, un poids de cuivre égal à 31,5 se combine avec un poids d'oxygène égal à 8 : dans l'oxyde cuivrique,

(1) On prenait autrefois (et quelques chimistes prennent encore aujourd'hui) l'oxygène = 100 pour unité de convention. — En choisissant l'hydrogène pour unité, l'oxygène devient 8 : en effet, dans le premier cas, l'eau renferme 100 d'oxygène et 12,50 d'hydrogène ; dans le second, 8 d'oxygène et 1 d'hydrogène : le rapport est le même, car  $\frac{100}{12,50} = \frac{8}{1}$ .

c'est un poids de cuivre égal à 63 qui se combine avec ce même poids d'oxygène égal à 8.

Il en est de même de l'hydrogène : on connaît deux combinaisons de ce gaz avec l'oxygène : l'une est l'eau qui renferme 1 d'hydrogène pour 8 d'oxygène, l'autre est le bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) qui renferme  $\frac{1}{2}$  d'hydrogène pour 8 d'oxygène. Comme on détermine l'équivalent d'un corps en prenant la quantité de ce corps qui se combine à 8 d'oxygène, on arrive à avoir deux équivalents pour le cuivre, deux équivalents pour l'hydrogène. En présence des difficultés de ce genre, on a établi une règle de convention : toutes les fois qu'un corps se combine en proportions différentes avec l'oxygène, on choisira, dit-on, pour équivalent la plus petite quantité de ce corps qui se combine avec 8 d'oxygène. Dans l'exemple précédent, on choisit pour équivalent du cuivre le nombre 31,65, qui avec 8 d'oxygène donne de l'oxyde cuivreux.

Cette convention est à l'encontre de la notion de l'*équivalent*; elle méconnaît justement ce qu'elle veut établir, l'équivalence des corps relativement les uns aux autres : elle se contente de marquer un rapport pondéral, *un nombre proportionnel*. Elle dit simplement que la plus petite quantité de cuivre qui se combine avec 8 d'oxygène est égale à 31,5.

Mais, comme

L'oxyde d'argent renferme 8 d'oxygène et 108 d'argent;

Que l'oxyde cuivreux id. 8 id. 31,5 de cuivre.

Que l'oxyde cuivrique id. 8 id. 63 id.

31,5 parties et 63 parties de cuivre sont également équivalentes de 108 parties d'argent. Si l'on veut conserver en présence de cas semblables la notion de l'équi-

valence, il faut admettre avec Gerhardt qu'un même corps peut avoir plusieurs équivalents.

« Quand on parle de l'équivalent d'un corps, il faut « toujours indiquer à quel autre corps, à quelles fonc- « tions, à quelles propriétés cet équivalent doit ré- « pondre. » (1)

Il est évident que les équivalents admis d'après la convention répondent aux rapports pondéraux, mais le mot *équivalent* doit représenter un autre ordre d'idées; il est donc essentiel d'en réservier l'emploi.

C'est par l'étude attentive des fonctions chimiques qu'on est arrivé à préciser cette notion et à classer les corps réellement équivalents : ainsi les nombres représentant les quantités de soufre, d'oxygène, de sélénium, de tellure qui se remplacent sont des équivalents, si l'on ne considère que ce groupe de corps : les combinaisons qu'ils forment offrent entre elles une remarquable analogie de fonctions; il en est de même pour le groupe de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine. Mais entre l'azote et l'oxygène, ou bien entre le soufre et le chlore, il y aura des rapports de poids; il n'y aura pas d'équivalence. Voici donc deux notions différentes : l'*équivalence* et le *rapport pondéral*.

« L'équivalent d'un corps simple, dit Thenard, repré- « sente la quantité de ce corps qui, en se combinant à 8 « d'oxygène, donne naissance à un protoxyde. » (2)

« On appelle équivalent d'un corps, suivant MM. Pe- « louze et Fremy, la quantité pondérale de ce corps

(1) Gerhardt. *Introduction à l'étude de la Chimie*, page 78.

(2) Thenard. *Traité de Chimie élémentaire*, t. V, p. 416.

« qui peut remplacer 8 d'oxygène dans les combinaisons » (1).

Telles sont les conventions d'après lesquelles on a établi les rapports pondéraux, qu'on a appelés à tort équivalents, et qui ne sont que des nombres proportionnels.

Je veux montrer qu'avec ces deux définitions on arrive à des résultats différents.

L'analyse du protoxyde d'azote nous apprend qu'il renferme pour 8 d'oxygène 14 d'azote. L'anhydride hypochloreux renferme pour 8 d'oxygène 35,5 de chlore.

Les chimistes qui confondent les équivalents et les nombres proportionnels diraient, en partant de la définition de Thénard :

35,5 de chlore et 14 d'azote sont équivalents, puisqu'ils se combinent à 8 d'oxygène pour donner des protoxydes.

Si l'on choisit la seconde définition, on dira : l'eau est composée de 1 partie d'hydrogène et de 8 d'oxygène. La quantité d'azote qui se combine à 1 d'hydrogène, c'est-à-dire qui remplace 8 d'oxygène est 4,7 : on le sait par l'analyse du gaz ammoniac.

Combinons le chlore à 1 d'hydrogène, c'est-à-dire remplaçons les 8 parties d'oxygène de l'eau par le chlore, nous trouvons que ces 8 parties d'oxygène sont remplacées par 35,5 parties de chlore. Par la première définition on obtient :

Azote.	14
Chlore . . . . .	35,5

Par la seconde, on trouve les chiffres :

Azote.	4,7
Chlore . . . . .	35,5

(1) Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*, t. I, p. 36.

Il en serait de même des chiffres qu'on obtiendrait pour le carbone. — La quantité de carbone qui se combine à 8 d'oxygène est égale à 6; celle qui s'y substitue est égale à 3.

Si l'on objecte que, pour la plus grande majorité des corps, les chiffres obtenus en partant de l'une et de l'autre définition sont identiques, il n'en est pas moins vrai que celles-ci sont incomplètes et contradictoires.

Quoique celle de Thenard emploie à tort le mot équivalent, pourquoi cependant est-elle préférable à la seconde? c'est qu'elle ne veut pas indiquer autre chose que des rapports pondéraux. La seconde, en parlant de substitution des éléments à l'oxygène, rappelle forcément à notre esprit l'idée d'analogie de fonctions; s'il est permis de dire que l'azote remplace l'oxygène de l'eau, on arrive à supposer une certaine similitude entre l'eau et l'ammoniaque, si différents cependant sous tous les rapports.

*Nombres proportionnels.* — Ce qu'il y a de vrai, d'important dans cet ordre de recherches, c'est l'établissement des rapports pondéraux, des *nombres proportionnels*.

Rappelons et étendons les exemples cités plus haut. Nous avons vu que 8 d'oxygène se combinent avec 1 d'hydrogène, 108 d'argent, 39 de potassium, 103,5 de plomb. L'analyse des sulfures nous montre que 16 de soufre se combinent avec :

103,5	de plomb,
108	d'argent,
39	de potassium,
1	d'hydrogène.

Pour les chlorures on a les rapports suivants:

35,5 de chlore, se combinent avec :

103,5 de plomb,

108 d'argent,

39 de potassium,

8 d'oxygène.

1 d'hydrogène.

Enfin 8 d'oxygène se combinent avec :

103,5 de plumb,

108 d'argent,

39 de potassium,

1 d'hydrogène,

35,5 de chlore, etc.

Par l'inspection de ces quelques nombres, on voit que, si 8 d'oxygène se combinent avec 103,5 de plumb, 108 d'argent, 39 de potassium, 1 d'hydrogène, etc., c'est une quantité de soufre égale à 16 qui se combine à ces mêmes quantités de plumb, d'argent, de potassium : pour le chlore, c'est une quantité égale à 35,5. Par suite, les nombres 8 pour l'oxygène, 16 pour le soufre, 35,5 pour le chlore indiquent les proportions dans lesquelles se font les combinaisons de ces métalloïdes avec les autres corps simples choisis pour exemples. De même les quantités de plumb, d'argent, de potassium, etc., qui se combinent avec 8 d'oxygène, 16 de soufre représentent les nombres proportionnels de ces métaux.

Puisqu'ils sont ainsi proportionnels, on pourra les déduire de leurs combinaisons avec un même élément, et en connaissant la composition des oxydes, on aura pour nombres proportionnels des corps simples, les chiffres représentant les quantités de ces corps qui se combinent à 8 d'oxygène.

Alors, en modifiant la définition de Thenard, on dira :

*On adopte pour nombres proportionnels des corps simples les quantités de ces corps qui se combinent avec 8 d'oxygène.*

Mais tout à l'heure je repoussais cette définition parce que Thenard employait le mot équivalents : n'y aurait-il là qu'une dispute de mots ? Non. Le mot équivalent, avons-nous dit, représente une idée d'analogie de fonctions ; si nous le confondons avec les nombres proportionnels, nous privons la langue chimique d'un terme nécessaire ; l'équivalence revêtue d'un sens précis est indispensable aujourd'hui dans l'étude de l'atomicité ou équivalence des atomes (voir chap. II). Aussi devons-nous réduire ce terme à son sens le plus strict.

Les nombres proportionnels expriment des rapports pondéraux ; leur nom et leur notion ne laissent aucun doute dans l'esprit, et à leur définition nous pouvons ajouter la convention citée plus haut :

*Lorsqu'un corps formera deux composés avec l'oxygène, celui où le corps entrera pour la plus petite quantité servira à fixer le nombre proportionnel.*

Ici la convention est permise ; nous fixons des rapports, et quel que soit le point de départ, les rapports seront invariables.

Les inconvénients des équivalents n'avaient du reste pas échappé à M. Dumas.

« La chimie ignore combien il faut réellement de chlore pour remplacer le soufre dans une combinaison binaire ; elle ne sait pas combien il faudrait d'oxygène pour remplacer le phosphore, combien de charbon pour remplacer l'azote » (1).

(1) Dumas. *Leçons de Philosophie chimique*, p. 228.

Oui, la chimie ignorait alors les conditions de la substitution et de l'équivalence des éléments, et c'est justement parce qu'aujourd'hui l'atomicité nous a donné des notions de ce genre, qu'il faut résERVER les équivalents et montrer qu'ils appartiennent à un ordre d'idées différent de celui des nombres proportionnels.

En fait, ces rapports pondéraux sont représentés par les mêmes chiffres, et c'est pour cela que les chimistes les appelaient indifféremment équivalents et nombres proportionnels. Nous avons suffisamment insisté sur la valeur de ces termes, distingués l'un de l'autre par Gerhardt.

*Détermination des nombres proportionnels. — Nombres proportionnels des corps simples.*

Les nombres proportionnels d'un grand nombre de corps simples se déduisent facilement de leurs combinaisons avec l'oxygène; mais, en fait, il se présente des difficultés de plus d'un ordre. Une première est celle-ci : on est convenu de choisir pour nombre proportionnel d'un corps la plus petite quantité de ce corps qui se combine avec 8 d'oxygène, et, si l'on s'attache à la lettre de cette convention, on masque des analogies importantes. Tel est le cas qui se présente lorsqu'on cherche à fixer le nombre proportionnel de l'iode. Lors de l'établissement des nombres proportionnels, on ne connaissait qu'une combinaison de l'iode avec l'oxygène, l'acide iodique. L'acide iodique, pour 8 parties d'oxygène, renferme 25,4 d'iode. En appliquant rigoureusement les deux conventions données plus haut, on eût établi le nombre proportionnel de l'iode égal à 25,4.

L'iode se combine avec l'hydrogène; en acceptant le chiffre 25,4, la composition de l'acide iodhydrique amène à le représenter par le symbole  $H^5I$ . Jusque-là tout est logique.

Mais le chlore se combine avec l'hydrogène dans la proportion de 35,5 à 1, et on représente l'acide chlorhydrique par le symbole  $HCl$ . Cependant l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique ont entre eux la plus grande analogie; ils devraient être représentés par des formules analogues.

L'acide iodique, lui, étant comparable par ses propriétés à l'acide chlorique, on a pensé que tous les deux doivent avoir une même constitution. L'acide chlorique renferme 35,5 de chlore et  $40 = 5 \times 8$  d'oxygène; on a dit alors: la quantité d'iode qui se combine avec  $5 \times 8$  d'oxygène sera son nombre proportionnel. L'analyse de l'acide iodique conduit au chiffre 127: si nous représentons l'acide chlorique par  $ClO^5$ , l'acide iodique le sera par la formule  $IO^5$ . On retrouve en même temps des formules analogues pour l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique, ce dernier renfermant 127 d'iode pour 1 d'hydrogène.

D'après cet exemple, quand on prend pour nombre proportionnel d'un corps la plus petite quantité qui se combine à 8 d'oxygène, on s'expose à faire varier chaque jour les nombres proportionnels des corps, car on peut découvrir ultérieurement un degré d'oxydation inférieur du corps que l'on considère. Dans le cas présent, si les analogies de l'iode avec le chlore n'avaient pas éveillé l'attention, on eût attribué à l'iode le nombre proportionnel 25,4. Que plus tard on eût découvert un acide renfermant 127 d'iode pour 8 d'oxy-

gène, et il eût fallu modifier le nombre proportionnel.

Comme il n'est pas possible de préparer ou d'analyser les combinaisons de tous les corps simples avec l'oxygène, on détermine les nombres proportionnels en partant de l'analyse des composés d'un autre ordre.

Il est difficile de préparer à l'état de pureté l'anhydride hypochloreux, première combinaison du chlore et de l'oxygène, mais nous pouvons déduire le nombre proportionnel du chlore de l'analyse du chlorure de potassium. En brûlant dans l'oxygène un poids déterminé de potassium, on a trouvé que le nombre proportionnel du potassium = 39. Nous savons ainsi que le rapport du chlore au potassium est de 35,5 à 39; 35,5 sera le nombre proportionnel du chlore, trouvé par l'analyse du chlorure de potassium.

Nous ne voulons pas rapporter les procédés par lesquels on a fixé les nombres proportionnels de tous les corps simples. Nous voulons simplement montrer sur quels principes on s'est basé pour leur détermination.

#### *Nombres proportionnels des corps composés.*

Une quantité d'acide sulfurique égale à 40 est neutralisée par :

415	d'oxyde d'argent,
414,5	d'oxyde de plomb,
47	d'oxyde de potassium,
39,5	d'oxyde de cuivre.

Il en résulte des sulfates analogues; les quantités d'oxydes d'argent, de plomb, de potassium, de cuivre, sont toutes équivalentes entre elles. De même une quan-

tité d'oxyde de potassium égale à 47 est neutralisée par :

40	d'acide sulfurique,
34	d'acide azotique,
22	d'acide carbonique, etc.

Ces quantités d'acides divers saturant une même quantité de potasse sont équivalentes entre elles.

De là on a dit : l'équivalent de l'oxyde de potassium est 47 ; celui de l'acide sulfurique est 40. C'est tomber dans l'erreur que nous avons signalée et confondre les équivalents et les nombres proportionnels. 39,5 n'est l'équivalent de l'oxyde de cuivre que si je le compare à un oxyde, l'oxyde d'argent par exemple. Comparé à l'acide sulfurique, c'est un nombre proportionnel, et rien de plus.

Tous les chiffres que je viens de citer sont rapportés à l'oxygène égal à 8, ou l'hydrogène égal à 1. Le chiffre de l'oxyde de potassium, 47, est égal au nombre proportionnel du potassium 39, plus le nombre proportionnel de l'oxygène 8. Les nombres proportionnels des corps composés sont donc la somme des nombres proportionnels de leurs constituants : 8 d'oxygène et 108 d'argent se combinent et donnent 116 d'oxyde d'argent ; ce chiffre 116 est le nombre proportionnel de l'oxyde d'argent.

Enfin, pour les combinaisons plus compliquées, les sulfates, par exemple, on aura leurs nombres proportionnels par la somme de ceux de la base et de ceux de l'acide.

*Table des nombres proportionnels ou équivalents des corps simples.*

NOMS DES ÉLÉMENTS	SYMBOLES qui les représentent	ÉQUIVALENTS.	NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES qui les représentent	ÉQUIVALENTS
Hydrogène.	H	1	Magnésium.	Mg	42
Chlore.	Cl	33,5	Glucinum.	Gl	7
Brome.	Br	80	Thorium.	Th	59,5
Iode.	I ou Io	127	Yttrium.	Yt	32,48
Fluor.	F	19	Cérium.	Ce	46
Oxygène.	O	8	Lantane.	La	46,4
Soufre.	S	16	Didyme.	Di	48
Sélénium.	Se	39,78	Plomb.	Pb	103,5
Tellure.	Te	64,5	Mercure.	Hg	100
Bore.	Bo	11	Cuivre.	Cu	31,5
Carbone.	C	6	Zinc.	Zn	32,51
Silicium.	Si	14 ou 21	Cadmium.	Cd	56
Zirconium.	Zr	33,6	Nickel.	Ni	29,5
Etain.	Sn	59	Cobalt.	Co ou Cb	29,5
Titane.	Ti	23	Chrome.	Cr	26,75
Tantale.	Ta	92,2	Manganèse.	Mn	27,5
Azote.	Az	14	Fer.	Fe	28
Phosphore.	P ou Ph	31	Molybdène.	Mo	48
Arsenic.	As ou Ar	75	Tungstène.	W ou Tu	92
Antimoine.	Sb	122 ou 61	Vanadium.	V	68,5
Bismuth.	Bi	155	Uranium.	U	60
Potassium.	K	39	Aluminium.	Al	43,75
Sodium.	Na	23	Niobium.	Nb	48,2
Lithium.	Li	7	Hméinium.	Hl	63
Césium.	Gs	133,036	Or.	Au	98,25
Rubidium.	Rb	88,36	Platine.	Pt	98,3
Thallium.	Tl	204	Osmium.	Os	98,5
Argent.	Ag	108	Iridium.	Ir	98,5
Baryum.	Ba	68,5	Rhodium.	Rh	52
Strontium.	St ou Sr	43,73	Palladium.	Pd	52,25
Calcium.	Ca	20	Ruthénium.	Ru	52

§ II. — Discussion de la théorie des équivalents. — Application des nombres proportionnels. — Relations numériques. — Hypothèse de Prout.

#### *Discussion de la théorie des équivalents.*

L'ensemble des conventions et des moyens destinés à déterminer les rapports pondéraux des corps dans

leurs combinaisons, constitue la théorie dite des équivalents. Équivalents ou nombres proportionnels, les chimistes qui adoptèrent cette théorie, employèrent indifféremment ces mots, dont nous avons, d'après Gerhard et Laurent, marqué la différence fondamentale.

Aujourd'hui abandonnée en Angleterre, en Allemagne, en Italie, en Belgique, elle s'est conservée dans l'enseignement officiel en France, et elle est encore généralement professée. Elle a longtemps dominé dans la science. Cherchons donc en elle-même les causes de sa longue durée, de sa résistance aux théories modernes, faisons ressortir d'autre part les raisons qui lui ont suscité d'illustres adversaires. Nous ne pourrons la juger par comparaison qu'après avoir exposé la notion des atomes et des molécules.

C'est parce que la théorie des équivalents s'attache à représenter des rapports pondéraux, rapports invariables, qu'elle a réuni les suffrages d'un si grand nombre de chimistes. « Nous ne sortons pas de l'expérience, disent-ils, nous n'allons pas au-delà des faits. » Mais alors, si vous ne voulez pas sortir des faits, vous devez être rigoureux avec vous-mêmes, vous devez ne manquer à aucune des conventions que vous avez établies, et si je trouve des équivalents ou des nombres proportionnels fixés d'après d'autres règles, je suis en droit de conclure que votre théorie est imparfaite et illogique. En tant qu'elle présente des rapports pondéraux, elle est exacte, il est vrai, mais elle ne l'est pas plus que toute autre théorie, basée sur des raisonnements différents, et qui, elle aussi, nous indique les rapports de poids.

Eh bien ! la détermination des équivalents a souvent  
1856. — Grimaux.

— 22 —

été faite, en dehors des principes de la proportionnalité et de l'équivalence.

Suivant Laurent, les nombres proportionnels doivent satisfaire aux deux conditions suivantes :

1<sup>o</sup> De présenter la série des combinaisons par les formules les plus simples ;

2<sup>o</sup> D'attribuer aux composés analogues des formules analogues.

Cette nécessité avait frappé les chimistes qui fixèrent les équivalents des corps, de là les dérogations aux principes qu'ils avaient établis eux-mêmes, de là les emprunts qu'ils ont faits à des considérations étrangères, celles de l'isomorphisme et celles de la basicité des acides.

Pour les corps simples, on a déjà vu par quelle suite de raisonnements et d'analogies, on était arrivé au nombre proportionnel de l'iode. Dans la détermination de celui de l'aluminium, autre difficulté, autre oubli de la convention.

Gay-Lussac admis que l'alumine est le premier degré d'oxydation de l'aluminium. L'alumine renfermant 9,4 d'aluminium pour 8 d'oxygène, le nombre proportionnel du métal devint 9,4, et le symbole AlO représenta l'alumine. Puis on découvrit la loi de l'isomorphisme ; on reconnut que les corps isomorphes ont une composition chimique semblable, et sont formés d'un même nombre d'équivalents. Et comme il fut prouvé que l'alumine est isomorphe avec l'oxyde ferrique, on la représenta par une formule analogue. L'oxyde ferreux renferme 28 de fer et 8 d'oxygène, l'oxyde ferrique renferme 56 de fer et 24 d'oxygène. D'après la convention, on se base sur la première combinaison du fer et

de l'oxygène pour établir l'équivalent du fer égal à 28 ; l'oxyde ferreux est alors  $\text{FeO}$ , l'oxyde ferrique  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  ; en comparant l'alumine à l'oxyde ferrique, elle devient  $\text{Al}^2\text{O}^3$ . Dans cette formule Al a une valeur égale à 13,7; c'est la quantité qui se combine d'un équivalent et demi, d'12 d'oxygène.

Ainsi l'équivalent de l'alumine  $\text{Al}^2\text{O}^3$  devient 51,4 =  $13,7 \times 2 + 8 \times 3$ . Mais ce chiffre 51,4 n'est pas un équivalent. Equivaut-il à l'oxyde de potassium ? Non, car 47 parties d'oxyde de potassium se combinent à 40 d'acide sulfurique, tandis que 51,4 d'alumine se combinent à  $\times 403$  d'acide sulfurique.

Dans la notation en équivalents, du moment qu'on écrit le sulfate de potasse  $\text{SO}_3\text{KO}$ , on doit écrire le sulfate d'alumine  $\text{SO}_3\text{AlO}$ , en donnant à Al une valeur égale à 9,1, alors le nombre proportionnel de l'aluminium sera déduit logiquement du principe établi. Gay-Lussac adopta cette conséquence, et comme les autres chimistes donnaient au symbole Al une valeur égale à 13,7, Gay-Lussac écrivait  $\text{Al}^{2/3}$ , qui alors était égal à 9,1, et l'alumine était pour lui  $\text{Al}^{2/3}\text{O}$ .

En respectant ainsi le principe, arrive-t-on seulement à avoir un nombre proportionnel bien établi ? Pas plus.

En effet, admettons que l'aluminium ait un équivalent égal à 9,1 : les analogies de l'alumine et de l'oxyde ferrique nous portent à croire qu'on préparera un jour un autre oxyde d'aluminium qui sera à l'alumine ce que l'oxyde ferreux est à l'oxyde ferrique. Ce jour-là il faudra changer le chiffre 9,1 déduit de l'alumine considérée comme le premier degré d'oxydation de l'aluminium. Et quand même cet inconvénient n'existerait pas, tous les rapports de l'alumine et de l'oxyde ferrique

sont voilés si l'on écrit la première  $\text{AlO}$ , et le second  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .

Ainsi de chaque côté un danger se présente, ou de repousser les analogies les plus frappantes ou de manquer au principe établi.

L'oxyde ferrique lui-même nous offre des difficultés :  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  n'est pas équivalent de l'oxyde de potassium, puisque  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  sature  $3\text{SO}^3$ . Pour maintenir le principe de l'équivalence des oxydes, quelques chimistes, comme Gay-Lussac, ont aussi modifié la formule de l'oxyde ferrique et l'ont écrite  $\text{Fe}^{2/3}\text{O}$ . Cette formule représente, en effet la quantité d'oxyde ferrique, qui se combine à  $\text{SO}^3$ .

Mais, puisque l'oxyde ferreux est  $\text{FeO}$ , le fer a donc deux équivalents : l'un est 28, déduit de la composition de l'oxyde ferreux ; l'autre n'est que les deux tiers de 28 ; il est déduit de la composition de l'oxyde ferrique.

Et si le fer a deux équivalents, le principe de l'équivalence des corps simples n'est plus maintenu ; et de plus, on introduit dans les formules des coefficients fractionnaires.

Je ne veux pas étendre cette discussion. Je citerai seulement encore l'exemple de l'acide phosphorique. Des équivalents du phosphore et de l'oxygène on est arrivé à représenter l'acide phosphorique par  $\text{PhO}^5$  ; or  $\text{PhO}^5$  sature trois équivalents de base, et n'est donc pas équivalent de l'acide azotique, qui n'en sature qu'une. La quantité équivalente de l'acide phosphorique est donc  $1/3 \text{PhO}^5$ , et Gay-Lussac agissait ici comme pour l'oxyde d'aluminium ; il écrivait le phosphate d'argent  $1/3 \text{PhO}^5, \text{AgO}$ . Une telle formule masque toutes les

similitudes de fonctions chimiques; elle ne saurait faire prévoir que l'acide phosphorique donne trois séries de phosphates.

On pourrait étendre l'exemple de l'acide phosphorique à tous les acides polybasiques, et montrer que la théorie, dite des équivalents, est impuissante à montrer les analogies des corps. Lorsqu'elle veut respecter ces analogies, elle oublie son point de départ, elle emprunte ses données à des considérations de caractères chimiques ou de caractères physiques. La théorie atomique base ses nombres proportionnels sur des considérations de cet ordre, et c'est justement ce que lui reprochent les partisans des équivalents, qui pourtant agissent de même. Thenard reconnaissait ce qu'il y avait d'incertain dans la fixation des équivalents. Après avoir parlé de la détermination de l'équivalent de l'iode, il ajoute :

« Si ce cas était loin d'être le seul, si beaucoup de corps simples nous offraient des circonstances analogues, ne demeurerait-il pas prouvé que les équivalents formés d'une manière trop littéralement conforme à la convention posée plus haut, détruiraient ou masqueraient toutes les analogies de composition qu'il importe tant de faire ressortir. Que si l'on veut, au contraire, modifier les équivalents ou les corriger pour se conformer aux analogies que la comparaison des corps nous fait connaître, on retombera dans l'œil que nous cherchions à éviter, on sera forcé de mêler aux faits des suppositions plus ou moins vagues (1). »

(1) Thenard. *Traité de Chimie*, t. V, p. 416.

(17) Comptes-rendus, t. XLVI, p. 351. — Idem, t. XLVII, p. 4027.

En résumé, la théorie dite des équivalents ne donne que les proportions dans lesquelles les corps se combinent; elle implique l'idée de l'équivalence dans certains cas particuliers, quand elle compare des corps de fonctions analogues. Mais elle ne nous apprend rien de plus que des rapports de poids, et toute autre théorie qui, respectant ces rapports, vérités indiscutables, en dira plus sur la composition des corps, leurs réactions, leur parenté, devra lui être préférée.

*Application des nombres proportionnels.*

La connaissance des nombres proportionnels des corps simples et composés sert à prévoir les quantités de corps qui entrent en réaction, et à connaître celles des corps qui seront produits.

On sait que l'iodure de potassium et l'azotate de plomb se décomposent réciproquement pour donner naissance à de l'iodure de plomb et à de l'azotate de potassium. Quelles quantités devra-t-on employer pour que la double décomposition soit intégrale? Quelle sera la quantité des nouveaux corps produits?

La table des nombres proportionnels nous donne pour nombres proportionnels :

de l'azotate de plomb le chiffre 165,5, formé de :

$$1 \text{ d'azote} = 14$$

$$1 \text{ de plomb} = 403,3$$

$$6 \text{ d'oxygène} = \underline{\hspace{1cm}} 48$$

$$165,5$$

de l'iodure de potassium, le chiffre 166 formé de :

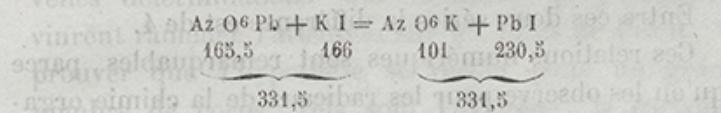
$$1 \text{ d'iode} = 127$$

$$1 \text{ de potassium} = \underline{\hspace{1cm}} 39$$

$$166$$

L'oxyde d'aluminium il écrit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . phosphaté d'argent  $\frac{1}{3}\text{PhO}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ . de cette manière lorsque  $\text{Al}_2\text{O}_3$  les

Il faudra donc 165,5 d'azotate de plomb et 166 d'iodure de potassium : on calculera de même qu'il se formera 101 d'azotate de potassium et 230,5 d'iodure de plomb : en employant les symboles, on représente cette double décomposition par l'équation :



Le calcul est exact, lorsque les deux membres de l'équation se balancent exactement.

*Relations numériques entre les équivalents.*

M. Dumas (1) a trouvé des relations numériques fort remarquables en comparant les équivalents de quelques corps simples ; ainsi les corps qui ont l'azote pour type, et ceux qui se rangent avec le fluor forment deux séries parallèles :

Azote	14,	phosphore	31,	arsenic	75,	antimoine	122
Fluor	19,	chlore	35,5	brome	80,	iode	127

En ajoutant 108 à l'équivalent de l'azote, on obtient l'équivalent de l'antimoine, de même qu'en ajoutant 108 à l'équivalent du fluor, on obtient l'équivalent de l'iode.

De même, en ajoutant 61 à l'équivalent de l'azote, on obtient celui de l'arsenic, et en ajoutant 61 à l'équivalent du fluor, on obtient celui du brome.

Les huit corps forment donc deux séries telles qu'en ajoutant aux corps de la famille de l'azote une constante 5, on trouve les équivalents des corps de la famille du

(1) Comptes-rendus, t. XLVI, p. 954. — Id. t. XLVII, p. 4027.

fluor, excepté cependant pour le phosphore qui est séparé du chlore par 4, 5, au lieu de l'être par 3.

Les deux séries suivantes donnent lieu aux mêmes observations :

Oxygène 8, soufre 16, sélénum 31.75, tellure 64.5, osmium 95.5  
Magnésium 12.25, calcium 20, strontium 43.75, barium 68.5, plomb 103.5

Entre ces deux séries la différence est de 4.

Ces relations numériques sont remarquables, parce qu'on les observe pour les radicaux de la chimie organique, et qu'ils révèlent une nouvelle analogie des radicaux de la chimie minérale avec les radicaux de la chimie organique. Et ceux-ci étant composés, « il n'est pas extraordinaire de supposer qu'un temps viendra où ces prétendus corps simples seront dédoublés comme on a dédoublé la potasse, la soude, la baryte, la chaux, l'alumine, la silice, que Lavoisier avait prévu être des corps composés, mais qu'en raison de l'impossibilité où l'on était d'en opérer la décomposition, il avait dû ranger parmi les substances simples » (Dumas).

M. Dumas a construit les deux séries suivantes de radicaux organiques, séries qui présentent des relations numériques analogues à celles des séries citées plus haut.

Methylium 13, éthylium. 20, propylium. 43, butylium. 57 801  
Ammonium 18, éthylamm. 32, éthylamm. 46, propylamm 60

#### *Hypothèse de Prout.*

Prout, chimiste anglais, annonça le premier que les nombres proportionnels des corps simples sont des multiples exacts de l'hydrogène; et comme les analyses ne donnaient pas des nombres concordant d'une manière exacte, Prout ajouta que les très-légères différences ob-

servées pourraient bien provenir de fautes commises dans les expériences. Il corrigea alors les nombres proportionnels et les fit cadrer avec son hypothèse. Elle fut adoptée par les chimistes anglais ; mais Berzelius la repoussa. Les travaux de M. Dumas sur la composition de l'acide carbonique et celle de l'eau, et de nouvelles déterminations des nombres proportionnels vinrent ramener l'attention sur les idées de Prout, et prouver que l'hypothèse se vérifie pour un grand nombre de corps. Tels sont l'oxygène, le carbone, l'azote, le soufre, etc., etc. (Voir la table des nombres proportionnels, *page 20.*)

Sur trente-deux corps simples dont M. Dumas détermina les nombres proportionnels, vingt-deux sont des multiples de l'hydrogène, sept des multiples de la moitié de l'hydrogène, trois des multiples du quart de l'hydrogène.

M. Dumas regarda donc l'hypothèse de Prout comme acceptable, avec cette modification que les nombres proportionnels des corps sont des multiples du quart de l'hydrogène.

« Le principe fondamental qui a conduit Prout à poser sa loi, dit M. Dumas, c'est-à-dire l'unité de la matière, et toutes les conceptions plus ou moins brillantes qui ont été basées sur ce principe sont tout à fait indépendantes de la grandeur de l'unité qui pourrait servir de diviseur commun aux poids des corps simples, et que l'on pourrait, par conséquent, considérer comme exprimant le poids des atomes de la matière primordiale. Que ce poids soit celui d'un atome d'hydrogène, d'un demi ou d'un quart d'atome, ou qu'il en soit une fraction infiniment plus petite,

1866. — Grimaux.

4

« toutes ces considérations n'en conserveraient pas moins  
« le même degré de probabilité. »

Dans ces dernières années, M. Stas a entrepris d'importantes recherches pour arriver à la détermination des nombres proportionnels. De ses résultats, il conclut que :

« On doit considérer la loi de Prout comme une pure  
« illusion et regarder les corps indécomposables de notre  
« globe, comme des êtres distincts n'ayant aucun rap-  
« port simple de poids entre eux » (1).

« Si les nombres de M. Stas ne s'accordent pas abso-  
« lument avec ceux de Prout, dit M. Marignac, ils s'en  
« rapprochent du moins tellement qu'on ne peut consi-  
« dérer ce fait comme accidentel. On peut donc dire de  
« la loi de Prout ce que l'on a dû dire des lois de Mariotte  
« et de Gay-Lussac relatives aux variations de volume des  
« gaz. Ces lois considérées longtemps comme absolues  
« ont été reconnues inexactes, lorsqu'on a donné aux  
« expériences le degré de précision atteint par M. Re-  
« gnault et par M. Magnus. Néanmoins, elles seront  
« toujours considérées comme exprimant des lois natu-  
« relles, etc., abstraction faite de quelques influences  
« perturbatrices dont on parviendra plus tard, peut-être,  
« à calculer les effets. On peut croire qu'il en est de  
« même de la loi de Prout » (2).

« Enfin, tout récemment, M. Dumas disait, en présentant à l'Académie des sciences le travail de M. Stas sur les nombres proportionnels : « M. Marignac a déjà fait

(1) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 1860. 2<sup>e</sup> série, t. X,  
n° 8.

(2) *Archives des sciences physiques et naturelles* (Bibliothèque universelle de Genève), 1860. Nouvelle période, t. IX, p. 202.

« à ce sujet des réserves auxquelles je m'associe, et, « comme lui, je suis porté à conclure que la loi de Prout « n'a rien perdu de son importance » (1).

DANS CES DEUX (1) CHAPITRE II.  
DANS L'ÉTUDE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES.

DANS CES DEUX (1) CHAPITRE II.  
DANS L'ÉTUDE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES.

§ I. — De l'atome et de la molécule. — Molécules ; détermination des poids moléculaires. — Discussion de l'hypothèse d'Ampère et d'Avogadro.

*De l'atome et de la molécule.*

L'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène, l'acide chlorhydrique d'hydrogène et de chlore. Soumettez-les l'un et l'autre à tous les moyens physiques de division, poussez la division jusqu'aux limites du possible par le raisonnement, la plus petite quantité d'eau ou d'acide chlorhydrique ainsi obtenue aura la même composition que la masse tout entière. Cette particule d'eau renfermera de l'hydrogène et de l'oxygène ; cette particule d'acide chlorhydrique renfermera du chlore et de l'hydrogène. Ces petites masses sont donc elles-mêmes composées. Par les agents chimiques vous les déboulez : de l'acide chlorhydrique, vous retirerez du chlore et de l'hydrogène.

Les particules obtenues par la division physique de la matière sont donc composées : on les a appelées atomes (de  $\alpha$  privatif,  $\tau\epsilon\nu\nu\alpha$ , je sépare) ; mais puisqu'elles renferment des éléments divers qui ne changeront de nature ni par les forces physiques, ni par les forces chimiques, on a dit : les premières sont des atomes composés, des atomes sécables, des atomes physiques, les seconds sont des atomes simples. Il y avait là une acceptation vicieuse du mot atome ; puisque les particules de la

matière obtenues par division sont encore composées, c'est négliger l'étymologie que de les appeler atomes. On dira, il est vrai : « Qu'importe le mot, si nous savons bien ce que nous entendons par atome composé, atome simple. » Malgré tout, l'esprit logique attache à un mot un sens dérivé de l'étymologie. La science doit tendre à employer un langage précis, débarrassé d'obscurités et d'ambages. M. Dumas avait indiqué, il y a longtemps, les inconvénients inhérents au mot atome, et avait proposé d'appeler les atomes composés *groupes moléculaires*.

La plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre, quantité indivisible aux agents physiques, nous l'appellerons *molécule*.

La molécule de l'acide chlorhydrique, par exemple, est composée de chlore et d'hydrogène, que nous pouvons séparer l'un de l'autre par les agents chimiques : la molécule de l'acide chlorhydrique renferme une particule de chlore et une particule d'hydrogène : ce sont ces particules que nous appellerons *atomes*.

Les atomes représentent la plus petite quantité d'un élément qui puisse exister dans une molécule; puisque l'atome est ainsi rapporté à la molécule, les poids atomiques, c'est-à-dire les rapports de poids des atomes entre eux ne peuvent s'établir qu'après la détermination des poids moléculaires.

Ce fait de la divisibilité de la matière par les forces physiques ou chimiques a quelque chose d'abstrait et de difficile à saisir : nous en aurons une notion plus précise en entrant dans des raisonnements et l'étude des

faits sur lesquels se base la détermination des poids moléculaires et des poids atomiques.

*Molécules ; détermination des poids moléculaires.*

La matière est composée de particules infiniment petites, indivisibles : nous avons appelé ces particules indivisibles par tous les agents physiques, *des molécules*. On ne peut chercher à connaître le poids absolu, le volume absolu de ces molécules ; mais on saisit entre elles des rapports de poids et de volume ; ce sont ces rapports qui, une fois établis, constituent les poids et les volumes moléculaires. Par quels procédés arrive-t-on à fixer ces poids relatifs ?

Une loi et une hypothèse nous permettent d'atteindre ce but : la loi est établie ; elle est indiscutable : c'est la loi des volumes de Gay-Lussac. L'hypothèse est de celles qui satisfont l'esprit presque à l'égal d'une certitude : c'est l'hypothèse émise sur les volumes gazeux, d'abord par Avogadro, puis par Ampère, et plus connue sous le nom de ce dernier savant.

*Loi de Gay-Lussac.* Gay-Lussac et Humboldt reconnaissent, en 1805, que l'hydrogène et l'oxygène se combinent exactement dans le rapport de deux volumes du premier de ces gaz et de un volume du second. En étudiant les combinaisons d'autres gaz, Gay-Lussac arriva à déterminer la loi qui porte justement son nom :

« Il existe un rapport simple entre les volumes de deux gaz qui se combinent.

« Il existe de même un rapport simple entre la somme des volumes des gaz qui entrent en combinaison et le

« volume qu'occupe la combinaison prise à l'état gazeux. »

Ainsi :

1 vol. hydrogène et 1 vol. chlore donnent 2 vol. d'acide chlorhydrique.
2 vol. azote et 1 vol. oxygène — 2 vol. protoxyde d'azote.
2 vol. hydrogène et 1 vol. oxygène — 2 vol. vapeur d'eau.
3 vol. hydrogène et 1 vol. azote — 2 vol. gaz ammoniac.

Dans le premier cas, les deux gaz s'unissent sans condensation; dans le deuxième et le troisième, la condensation est d'un tiers; dans le quatrième elle est de moitié; dans tous, les rapports sont simples entre les volumes des gaz constituants et le volume de la combinaison formée.

La loi de Gay-Lussac donne une notion nouvelle, un rapport que les nombres proportionnels étaient impuissants à faire prévoir. L'hypothèse d'Ampère va nous permettre d'en tirer des conclusions importantes et de comparer les rapports volumétriques aux rapports pondéraux.

*Hypothèse d'Ampère.* Tous les gaz, sous des pressions identiques, se dilatent ou se contractent d'une même quantité; c'est là une loi physique parfaitement établie. On peut donc admettre que cette identité dans les effets produits par les forces physiques, vient de ce que les gaz sont constitués par des particules infiniment petites, placées à égales distances; ces particules ou molécules s'écartent ou se rapprochent d'une même quantité dans les mêmes circonstances, et par suite il y a lieu de penser qu'à volume égal, il y en a le même nombre dans deux gaz différents.

En d'autres termes, volumes égaux de gaz renferment un nombre égal de molécules.

Telle est l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. Cette hypothèse, fondement de la théorie atomique, fut l'objet de nombreuses attaques, lors de l'établissement de cette théorie : mais ces critiques ne sont fondées que sur une confusion de mots.

L'hypothèse se base sur un fait physique, et ne considère que des masses physiques, celles que nous avons appelées molécules.

On disait : les gaz renferment à volume égal le même nombre d'atomes physiques. Mais dans la discussion, on confondait l'*atome physique* (la molécule) et l'*atome chimique*. D'où venait cette confusion ? C'est que pour la plupart des gaz simples, qui renferment deux atomes par molécule, l'hypothèse concordait parfaitement, qu'on parlât de molécules ou d'atomes. D'où on concluait que les gaz renferment à volume égal le même nombre d'atomes chimiques, alors que l'hypothèse avait été posée seulement en vue des molécules.

Il est de toute évidence que les gaz composés ne renferment pas sous le même volume le même nombre d'*atomes chimiques*, un volume d'acide chlorhydrique est composé d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène ; un volume d'ammoniaque renferme 3 atomes d'hydrogène, et un atome d'azote. Les gaz composés ne renferment donc pas sous le même volume, un même nombre d'atomes ; et de cette confusion, on s'est cru en droit de conclure au rejet de l'hypothèse d'Ampère.

Mais que nous la rétablissions dans toute son intégrité, que nous l'appliquions seulement aux molécules, et l'objection tombe tout entière.

L'hypothèse est donc celle-ci :

« Les gaz renferment sous le même volume un même nombre de molécules. »

Il n'y a qu'à lire les considérations de M. Dumas sur les volumes gazeux, pour voir qu'ainsi comprise et formulée, l'hypothèse eût été acceptée sans conteste : « Les gaz, même quand ils sont simples, dit-il, ne renferment pas à volume égal le même nombre d'atomes chimiques. »

C'est là une vérité incontestable : aussi ne cherchons-nous plus à déterminer le poids des atomes chimiques (les poids relatifs) en nous basant sur les lois de Gay-Lussac et l'hypothèse d'Ampère ; nous ne voulons que déterminer les poids moléculaires c'est-à-dire les poids relatifs des éléments ou des groupes d'éléments qui prennent naissance ou se détruisent dans les réactions chimiques (1).

Puisque les gaz renferment sous le même volume le même nombre de molécules, les rapports des volumes entre eux sont représentés par les mêmes chiffres que les rapports des molécules.

*Par suite les poids moléculaires des corps sont proportionnels à leurs densités gazeuses.* Si un volume de chlore renferme 50 molécules de chlore, un volume d'hydrogène renferme 50 molécules d'hydrogène, et comme la densité du gaz chlore est 35,5 fois celle de l'hydrogène, la molécule du premier est 35,5 fois plus considérable que celle du second.

(1) M. Cannizzaro a bien fait ressortir l'erreur dans laquelle on tombait relativement à l'hypothèse d'Ampère ; il a remis celle-ci en honneur, en montrant que les densités des gaz et des vapeurs expriment les poids relatifs des molécules. Avogadro du reste ne parlait que de molécules.

1866. — Grimaux.

Des considérations des densités gazeuses, se déduisent donc les poids relatifs des molécules : à quelle unité devra-t-on les rapporter ?

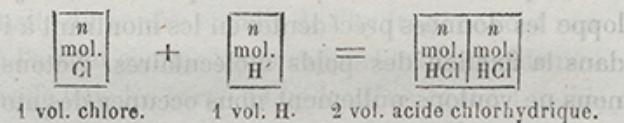
Tout ce que nous savons des molécules des corps composés ne laisse aucun doute sur leur constitution atomique ; chaque molécule d'un corps composé renferme plusieurs atomes d'espèces différentes, que les agents chimiques peuvent séparer. En est-il de même des corps simples ? La molécule de l'hydrogène, par exemple, renferme-t-elle plusieurs atomes de même espèce qui se sépareront dans les réactions chimiques ? Quand l'hydrogène et le chlore réagissent pour donner de l'acide chlorhydrique, la réaction se fait-elle dans ce sens  $H + Cl = HCl$ , ou dans ce sens  $HH + Cl Cl = HCl + HCl$ .

Par l'étude de la réaction qui produit l'acide chlorhydrique, on voit qu'elle se fait dans le sens indiqué par la dernière équation, et que la molécule du chlore et celle de l'hydrogène sont composées de deux atomes. Je n'ai pas l'intention de donner ici toutes les preuves à l'appui de la complexité de la molécule des corps simples ; je veux seulement l'établir par le raisonnement suivant, afin d'appliquer cette donnée à la détermination des poids moléculaires (1). Je reviendrai dans la suite sur l'étude de la molécule des corps simples.

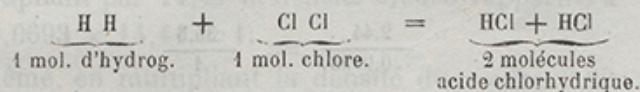
D'après l'hypothèse d'Ampère, les gaz sous le même volume renferment le même nombre de molécules. Un volume de chlore, renfermant un nombre  $n$  de molécules de chlore, un volume d'hydrogène renferme ce même nombre  $n$  de molécules d'hydrogène.

(1) Voir A. Naquet. *Sur la constitution de la matière*. Broch. in-8, p. 9.

Si la molécule du chlore et celle de l'hydrogène se juxtaposent pour constituer une molécule d'acide chlorhydrique, nous aurons  $n$  molécules d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire que 1 volume de chlore + 1 volume d'hydrogène donneront 1 volume d'acide chlorhydrique, ceci résulte de l'hypothèse d'Ampère. Mais l'expérience nous prouve qu'il n'y a pas condensation, qu'il se forme deux volumes d'acide chlorhydrique, et chacun de ces volumes renferme  $n$  molécules d'acide chlorhydrique.



Puisque la molécule d'acide chlorhydrique ne peut pas résulter de la juxtaposition de la molécule du chlore et de la molécule d'hydrogène, il faut admettre que celles-ci se sont scindées et que la réaction a eu lieu par double décomposition.



La molécule de l'hydrogène se scinde en deux dans les réactions chimiques, elle est donc formée de deux atomes de même espèce  $\text{H} + \text{H}$ , au même titre que l'acide chlorhydrique est formé de deux atomes d'espèces différentes  $\text{H} + \text{Cl}$  (1).

Ceci posé, si l'on fait le poids de l'atome de l'hydrogène = 1, on peut comparer le poids moléculaire des

(1) Nous établissons ce fait pour l'hydrogène, il est vrai pour le plus grand nombre des corps simples; en traitant des poids atomiques, nous verrons qu'il n'est pas général, et qu'il est des corps dont l'atome se confond avec la molécule.

corps à ce poids atomique, qui n'est autre que le poids de la demi-molécule de l'hydrogène. La molécule de l'hydrogène alors est 2, et on n'a qu'à multiplier par 2 les poids rapportés au poids atomique de l'hydrogène, pour avoir le poids moléculaire, c'est-à-dire le rapport sous le même volume de tous les corps à la molécule de l'hydrogène.

Je reprends les exemples cités plus haut, et je développe les données précédentes en les montrant à l'œuvre dans la fixation des poids moléculaires. Notons qu'ici nous ne voulons nullement nous occuper des atomes, il nous a fallu seulement montrer que la molécule de l'hydrogène est composée de deux atomes, puisque c'est à l'hydrogène que nous voulons demander un point de comparaison.

La densité de l'hydrogène comparée à celle de l'air est de 0,0693; celle du chlore est 2,44.

$$\frac{2,44}{0,0693} = \frac{35,5}{4}$$

La molécule du chlore est donc 35,5 fois celle de l'hydrogène. Mais nous avons admis le poids atomique de l'hydrogène égal à 1, et ce poids atomique est le poids de la demi-molécule. Alors le chlore pèse 71 fois une demi-molécule d'hydrogène, c'est-à-dire 71 fois l'unité de convention; le poids moléculaire du chlore est 71, celui de l'hydrogène est 2.

Calculons de même le poids moléculaire de l'oxygène.

La densité de l'oxygène est 16 fois celle de l'hydrogène; la molécule de l'oxygène est donc 32 fois la demi-molécule d'hydrogène, c'est-à-dire le poids atomique 1; et le poids moléculaire de l'oxygène est 32.

Pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il faut diviser sa densité par celle de l'hydrogène et multiplier par 2 le rapport obtenu.

Soit la densité de vapeur du soufre égale à 2,22.  
 $\frac{2,22}{0,0693} = \frac{x}{1}$ , d'où  $x = 32$ , et comme 1 est le poids de la demi-molécule (de l'atome) de l'hydrogène, 32 ne représente que le poids d'une demi-molécule de soufre. Cette molécule pèse alors 64.

La densité du soufre et celle de l'hydrogène sont rapportées à l'air, et comme nous rapportons les poids moléculaires de tous les corps à l'hydrogène égal à 1 (poids d'une demi-molécule), nous pourrons immédiatement de la densité de vapeur du soufre, déduire son poids moléculaire, sans poser l'équation  $\frac{2,22}{0,0693} = \frac{x}{1}$ .

L'air est 14,44 fois plus dense que l'hydrogène : par conséquent on rend la densité de l'hydrogène égale à 1 en multipliant par 14,44 la densité 0,0693 rapportée à l'air :  $0,0693 \times 14,44 = 1$ .

De même, en multipliant la densité du soufre 2,22 par 14,44, on conserve son rapport à la densité de l'hydrogène, et on obtient le chiffre 32. Rien qu'en multipliant la densité du soufre rapportée à l'air, par le chiffre 14,44, on apprend ainsi que la densité du soufre est 32 fois celle de l'hydrogène.

Mais plus haut nous avons admis que le poids 1 d'hydrogène ne représente qu'une demi-molécule d'hydrogène, et que pour avoir le poids moléculaire, nous doublerions le rapport des densités. Ceci revient à dire que nous multiplierons la densité obtenue relativement à l'air par le double du rapport 14,44, c'est-à-dire par 28,88.

Pour obtenir le poids moléculaire d'un corps, il suffit de multiplier sa densité prise relativement à l'air par le chiffre 28,88.

C'est dire que les poids moléculaires des corps sont donnés par leurs doubles densités prises relativement à la densité de l'hydrogène.

L'analyse de l'eau indique qu'elle renferme en poids 1 d'hydrogène et 8 d'oxygène; la densité de la vapeur est égale à 0,622.

$$0,622 \times 28,88 = 18.$$

18 est le poids moléculaire de l'eau, dans lequel nous avons en poids le rapport de l'hydrogène à l'oxygène  $= \frac{1}{8}$ ; ce rapport est le même que celui de  $\frac{1}{8}$ .

Il n'est pas possible de réduire tous les corps en vapeurs, mais, par la comparaison des corps non volatils à des corps de fonctions analogues, dont la molécule est connue, on arrivera à en déterminer le poids moléculaire.

Soit l'acide stéarique, un corps gras non volatile. Le potassium se substitue dans cet acide à une certaine quantité d'hydrogène.

De même le potassium se substitue à l'hydrogène de l'acide acétique; le poids moléculaire de celui-ci est égal à 60, et dans 60 d'acide acétique 39 de potassium remplacent 1 d'hydrogène. La molécule de l'acétate de potassium renferme ainsi 39 de potassium.

On en a conclu que la quantité de stéarate de potassium (322) qui renferme 39 de potassium est la molécule de ce sel; et en remplaçant dans celui-ci 39 de potassium par 1 d'hydrogène, on a le poids moléculaire de l'acide stéarique (284).

Ces deux acides ont une même constitution ; dans l'un et dans l'autre il ne se substitue qu'une même quantité de potassium ; ils s'équivalent, c'est pour cela qu'on a pu les comparer.

On ne saurait par cette comparaison déterminer le poids moléculaire de deux acides de basicités différentes : l'acide citrique qui donne 3 sels de potassium n'est pas comparable à l'acide acétique.

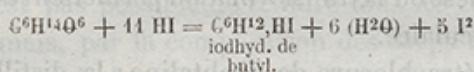
Cette méthode donne des résultats exacts, mais elle est moins certaine que celle des densités de vapeurs. Lorsque les analogies d'un corps non volatil ne sont pas suffisamment connues, il est impossible de fixer son poids moléculaire avec certitude. Cependant il est des corps non volatils, incapables d'entrer en combinaison, dont la genèse ou la transformation permettent de fixer le poids moléculaire.

Soit le tétrachlorure de naphtaline ; la distillation le décompose, il n'entre dans aucune combinaison, et pourtant son mode de production nous fournit les renseignements nécessaires.

L'analyse élémentaire de ce tétrachlorure montre que sa molécule peut être représentée par  $C^{10}H^8Cl^4$ , ou par un multiple ou un sous-multiple de ce nombre. Pas de combinaisons, pas de densité de vapeurs qui mettent sur la voie. Mais nous avons obtenu ce corps dans l'action du chlore sur une substance dont le poids moléculaire certain correspond à  $C^{10}H^8$ . Comme nous n'observons dans la réaction rien qui fasse soupçonner une destruction de la molécule primitive, comme par analogie nous savons que le chlore se fixe directement sur un grand nombre de carbures d'hydrogène, tout porte à croire que le nouveau composé est dû à la simple addition du chlore à la

naphtaline. La formule  $C^{10}H^8Cl^4$  est la plus probable ; elle nous donne le poids moléculaire du composé, le tétrachlorure de naphtaline; et cette formule est corroborée par la destruction de ce corps chloré, qui régénère de la naphtaline.

Pour la mannite (sorte d'alcool), la preuve est d'ordre inverse : la mannite est aussi bien  $C^6H^{14}O^6$  que  $C^3H^7O^3$ ; mais traitée par l'acide iodhydrique, elle fournit de l'iodhydrate de butylène, qui se scinde facilement en acide iodhydrique et en butylène. Le poids moléculaire de ce carbure d'hydrogène est parfaitement établi, il correspond à la formule  $C^6H^{12}$ . On connaît le mode général d'action de l'acide iodhydrique sur les alcools, et la formation du butylène ne peut être exprimée que par l'équation suivante :



Cette réaction, respectant les analogies et représentant de la manière la plus probable l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite, on est en droit d'admettre que le poids moléculaire de la mannite correspond à la formule  $C^6H^{14}O^6$ .

Jusqu'à présent nous n'avons considéré les molécules qu'au point de vue des rapports de poids; cherchons maintenant les rapports de grandeur.

Il est utile de rappeler le principe : *volumes égaux de deux gaz renferment un nombre égal de molécules*, et sa conséquence : *les poids moléculaires sont proportionnels aux densités gazeuses*.

Pour exprimer les rapports de volumes, on dira en

choisisant les nombres les plus simples : un volume de chlore pèse 35,5 fois un volume d'hydrogène, un volume de vapeur d'eau pèse 9 fois un volume d'hydrogène. Mais si l'on veut chercher la composition d'un volume de vapeur d'eau, on trouve qu'il renferme un demi-volume d'oxygène et un volume d'hydrogène ; on a donc l'inconvénient d'introduire des nombres fractionnaires dans les calculs. Il en serait de même pour tous les corps composés. Nous éviterons cet inconvénient en rapportant les molécules de tous les corps à deux volumes de vapeur : on gardera comme unité de volume gazeux un volume d'hydrogène. Seulement on devra doubler le rapport trouvé, de même qu'en comparant les molécules des corps à la demi-molécule de l'hydrogène, nous avons du doubler les rapports.

Exemple : un volume de chlore et un volume d'hydrogène sont dans le rapport de 35,5 à 1. Pour avoir le poids moléculaire du chlore sous deux volumes, je n'ai qu'à doubler 35,5 et j'obtiens 71. On exprime ce fait en disant que le poids moléculaire de tous les corps est comparé sous deux volumes de vapeur.

Ces notions de volumes et de molécules ont quelque chose d'abstrait qui disparaît quand on les compare à des unités de grandeur et de poids connus. Admettons que ce chiffre 2, poids de la molécule de l'hydrogène, soit 2 grammes ; les 2 grammes d'hydrogène correspondent à 11 litres<sup>1</sup> d'hydrogène (1) ; de même 11 litres d'oxygène pèsent 32 grammes ; 11 litres d'eau de soufre pèsent 64 grammes. On voit par là que la mo-

(1) Deville, *Des lois de nombre en chimie* (Leçons de la Société chimique); 1860, p. 223.

lécule de l'hydrogène, pesant 2 celle de soufre pesant 64, celle de l'oxygène pesant 32, sont comparées sous un même volume de 11 litres 1, d'où il suit que la demi-molécule, le poids atomique 1 d'hydrogène correspond à 5 litres 5. Tous nos poids moléculaires comparés sous ce même volume de 11 litres 1, peuvent donc être calculés d'après le volume de la demi-molécule d'hydrogène ou d'un gramme d'hydrogène, volume qui est 5 litres 5.

Il est donc permis de faire égal à un, ce volume de 5 litres 5, et de le prendre pour unité de convention, et on aura les molécules comparées sous deux volumes en multipliant par 2 leur rapport à cette unité.

Les règles qui précédent offrent un moyen de calculer la densité des gaz et des vapeurs par la seule connaissance du poids moléculaire, sans avoir recours à l'expérience.

Je suppose qu'un chimiste ait trouvé le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique égal à 36,5.

Les poids moléculaires des corps représentent la double densité gazeuse rapportée à la densité de l'hydrogène égale à 1; soit P le poids moléculaire d'un corps, 2D sa double densité rapportée à l'air, 2 la molécule de l'hydrogène ; si nous prenons la densité de l'hydrogène rapportée à l'air, nous aurons

$$\frac{P}{2D} = \frac{2}{2 \times 0,0693}$$

Divisons par 2 les membres de l'équation, elle devient

$$\frac{1/2 P}{D} = 0,0393,$$

d'où la densité cherchée

$$D = 1/2 P \times 0,0393.$$

On obtient donc la densité gazeuse d'un corps en multipliant la moitié de son poids moléculaire par la densité de l'hydrogène. Cette formule est d'Ampère.

Jusqu'à présent les corps que nous avons considérés, le soufre, l'oxygène, le chlore, l'hydrogène, nous ont offert ce caractère, que leur molécule renferme deux atomes. La molécule correspondant à 2 volumes, l'atome et le volume se confondent. Ceci est vrai pour un grand nombre de corps, mais ce n'est pas général; nous reviendrons plus tard sur ce point important.

*Discussion de l'hypothèse d'Ampère.*

Les critiques adressées autrefois à l'hypothèse d'Ampère n'avaient en vue que le nombre des atomes chimiques contenus dans les gaz; mais on reconnaissait que les volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules.

Récemment on a attaqué cette dernière proposition; on a avancé que les volumes égaux de gaz ne renferment pas le même nombre de molécules; et, comme cette proposition tombant, tombent avec elle toutes les conséquences que nous en avons déduites, il est essentiel de discuter avec soin cette question.

Il est vrai que la densité de vapeurs de certaines substances semble en contradiction avec l'hypothèse d'Ampère; telles sont les molécules du chlorhydrate d'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque, du perchlorure de phosphore, de l'iodure mercurique, qui ont une densité de vapeur double de la densité qu'elles devraient avoir, si elles correspondaient à deux volumes.

Ainsi la densité théorique de vapeur, déduite du poids moléculaire du chlorhydrate d'ammoniaque, serait 1,87; et, en réalité, la densité trouvée est la moitié de la densité calculée, c'est-à-dire que la molécule occupe un volume double de celui qu'elle devrait occuper.

Pour mettre la densité observée d'accord avec le poids moléculaire, il faudrait dédoubler celui-ci, mais il ne peut être dédoublé, puisqu'on devrait séparer en deux des atomes : une molécule  $\frac{\text{Cl AzH}^4}{2}$  est impossible.

Ou l'hypothèse d'Ampère est fausse, ou il y a dans la détermination de la densité de vapeur du sel ammoniaque, quelque cause perturbatrice qu'il nous faut retrouver.

MM. Hermann Kopp, Cannizzaro et Kékulé, ont pensé qu'il y a séparation des parties constituantes de la molécule, alors qu'on prend la densité de leur vapeur. Ces molécules seraient en état de dissociation, expression due à M. Deville. La dissociation indique une disjonction subie par les corps composés, à des températures élevées, une décomposition non encore complète, et telle que le corps se reconstitue par l'abaissement de la température.

Ainsi, quand on prend la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque, ce corps se dissocierait en acide chlorhydrique et en ammoniaque, et la densité observée serait celle de deux molécules, l'une d'acide chlorhydrique, l'autre de gaz ammoniaque ; il est évident qu'alors la somme de ces densités correspondrait à deux molécules, correspondant aussi à quatre volumes de vapeur. Par le refroidissement, l'acide chlorhydrique et le gaz ammoniaque se combinent de nouveau, et il ne

reste aucune trace de la dissociation qu'avait subie le sel ; l'observateur n'est donc pas averti qu'il a pris la densité de vapeur d'un mélange de deux molécules.

M. Hofmann ayant observé que la densité de vapeur de la base  $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}$  correspond à quatre volumes de vapeur, interpréta ce fait par la dissociation que subit la base hydratée, et admit que sous l'influence de la chaleur, elle se scinde en l'amino  $\text{G}^2\text{H}^8\text{Az}$  et en eau. M. Wurtz s'est rallié à cette explication des densités de vapeur anomalies.

Il manquait à cette opinion des preuves expérimentales. M. Pebal (1) réussit à en fournir une pour le sel ammoniac, en étudiant la diffusion de la vapeur de ce sel dans l'hydrogène.

Si la vapeur du sel ammoniac est un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac, celui-ci étant moins dense doit, par diffusion, pénétrer plus rapidement dans l'hydrogène que l'acide chlorhydrique. Si au contraire elle est une combinaison des deux gaz, ceux-ci passeront dans les proportions où ils existent dans la combinaison.

L'expérience a montré qu'il y a du gaz ammoniac libre et de l'acide chlorhydrique libre dans la vapeur du sel ammoniac.

MM. Wanklyn et Robinson (2) par la diffusion des vapeurs de l'acide sulfurique monohydraté, et du perchlorure de phosphore, prouvèrent encore qu'il y a dissociation. La vapeur d'acide sulfurique monohydraté est un mélange d'eau et d'anhydride sulfurique ; la vapeur du

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LXVII, p. 93.

(2) *Comptes-rendus*, t. LIV, p. 547.

perchlorure de phosphore est un mélange de chlore et de protochlorure.

M. H. Deville (1) objecta que la dissociation de ces corps dans un gaz étranger pouvait être due à la présence de ce gaz lui-même ; si les éléments du chlorhydrate d'ammoniaque se dissocient dans l'hydrogène, cette dissociation est due au pouvoir diffusif différent du gaz chlorhydrique et du gaz ammoniac dans l'hydrogène. Il admet qu'il n'y a pas dissociation spontanée de la vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque. Ceci était une vue de l'esprit discutable, mais M. Deville apporta à l'appui de son opinion un fait de la plus haute importance.

Il fait arriver du gaz ammoniac et du gaz chlorhydrique dans une enceinte chauffée à 350° ; au moment où les deux gaz se rencontrent, un thermomètre à air indique que la température de l'enceinte s'est élevée à 394°,5. Ce-déagement de chaleur est le témoin d'une combinaison chimique ; ainsi, non-seulement le chlorhydrate d'ammoniaque ne se dissocie pas à 394°, mais le gaz chlorhydrique et le gaz ammoniac s'unissent à cette température. S'il y a dissociation, elle n'est donc que partielle.

L'expérience de M. Deville ne resta pas sans réponse. Suivant M. Lieben (2), elle est insuffisante et ne prouve ni pour, ni contre le fait de la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'un corps se décompose sous l'influence de la chaleur, la présence des produits de la décomposition empêche celle-ci d'être complète ; une foule d'exemples

(1) *Comptes-rendus*, t. LVI, p. 731.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, t. I, p. 90.

le démontrent. Il finit par s'établir une sorte d'équilibre chimique entre les proportions du corps primitif, et celles des produits de sa décomposition.

Réciiproquement, si on met en présence les éléments d'un corps à la même température, il s'établira le même équilibre; par conséquent il y aura combinaison partielle, et le fait de cette combinaison partielle explique la production de chaleur observée par M. Deville, lorsque l'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac se rencontrent.

Il est évident que nous ignorons dans quelles proportions existent l'acide chlorhydrique, le gaz ammoniac et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ou le chlorhydrate d'ammoniaque n'a subi qu'une décomposition très-partielle, ou il n'existe qu'en très-petite quantité dans le mélange; nous ne pouvons le savoir; par suite, nous ne pouvons rien conclure du fait mis en avant par M. Deville. Jusqu'à nouvelle preuve, il est permis de supposer une dissociation pour expliquer les densités de vapeurs anomalies.

Ces nouvelles preuves ont été fournies par M. Wurtz (1).

Les densités de vapeur du chlorhydrate d'amylène et du bromhydrate d'amylène sont normales, lorsqu'on les prend à une température suffisamment basse; mais à une température plus élevée, ces corps se dissocient progressivement. Il y a décroissement dans le poids de leur vapeur, et il arrive un moment où la densité correspond à 4 volumes de vapeur. C'est que la vapeur est alors un mélange d'acide et d'amylène, qui se combinent de nouveau par le refroidissement. Cependant le

(1) *Comptes-rendus*, t. LX, p. 728. Id., t. LXII, p. 4182.

chlorhydrate d'amylène ne se reconstitue pas tout entier; on retrouve, après l'expérience, des traces d'acide chlorhydrique et d'amylène libres, témoins de la dissociation; car ces deux corps n'ont pas à froid assez d'affinité pour se saturer intégralement, tandis que dans la dissoeiation du chlorhydrate d'ammoniaque, l'affinité des corps constituants est telle, que la reconstitution est intégrale par le refroidissement.

Puisque la décomposition va progressivement et qu'il y a une limite de température, où il peut, suivant l'opinion de M. Lieben, coexister de l'acide bromhydrique, de l'amylène et du bromhydrate d'amylène, il y aura combinaison si on fait se rencontrer à cette température de l'acide bromhydrique et de l'amylène. Alors la combinaison ne pouvant être que partielle, le dégagement de chaleur sera moindre que si les deux gaz se rencontrent à une température inférieure à celle de leur dissociation. M. Wurtz a fait des expériences qui ont confirmé cette prévision : le bromhydrate d'amylène commence à se dissocier à 185°. Eh bien! entre 120 et 130 degrés, température où la vapeur de bromhydrate d'amylène présente une densité normale, l'élévation de température produite par la combinaison a été ordinairement de 4 à 5 degrés. Entre 215 et 225 degrés, cette élévation n'a été ordinairement que de 0,5; la combinaison des gaz n'a donc été que partielle.

M. Deville (1) objecta alors que la vapeur du bromhydrate d'amylène a, comme la vapeur de soufre, un coefficient de dilatation variable.

« J'admets, répond M. Wurtz (2), qu'il existe une cer-

(1) *Comptes-rendus*, t. LX, p. 824.

(2) *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 4183 (1866).

taine analogie entre la dilatation de la vapeur du soufre et celle du bromhydrate d'amylène. Dans les deux cas, des molécules plus condensées se dédoublent en des molécules plus simples. Pour le soufre, le groupe  $S^6$ , qui occupe 2 volumes à 500 degrés se dédouble en trois groupes  $S^2$ , qui occupent chacun 2 volumes à 100 degrés. Pour le bromhydrate d'amylène, la molécule  $C^5H^{10} \cdot HBr$ , se dédouble de même en deux molécules, qui occupent chacune deux volumes. »

Les expériences de M. Wurtz nous montrent quelle est la véritable interprétation à donner aux expériences de M. Deville. Ce savant a du reste fait de nouvelles recherches qui viennent à l'appui de la décomposition partielle des molécules à densités de vapeurs anomalies.

M. Baudrimont a montré que le perbromure de phosphore se détruit à la distillation. En est-il de même du perchlorure ? Si la vapeur de perchlorure de phosphore est un mélange de chlore et de protochlorure, elle doit être jaune verdâtre ; et effectivement cette vapeur présente la couleur du chlore.

Il en est de même de la vapeur de l'iodure de mercure qui, à une certaine température, présente la belle couleur violette de l'iode ; il y a donc aussi dans la vapeur d'iodure de mercure, un mélange de vapeur d'iode et de vapeur de mercure (1).

De ce que nous n'avons pas de preuves semblables à invoquer pour le chlorhydrate d'ammoniaque, faut-il donc conclure que, seul il restera à représenter 4 volumes de vapeur ? Le bromhydrate d'amylène a une limite de température où sa densité est normale, il n'en est pas de même du chlorhydrate d'ammoniaque, ob-

(1) *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 4858 (1866).

1866. — Grimaux.

jecte M. Deville. Et pourquoi ce sel ne se dédoublerait-il pas en ses éléments au moment de la volatilisation ?

En résumé, les expériences tentées sur les densités des vapeurs anomalies, nous permettent de conclure à la décomposition partielle des composés qui présentent de telles densités, et l'hypothèse d'Ampère n'en subit aucune atteinte.

J'ai dû résumer d'une manière aussi complète que possible, les nombreuses discussions auxquelles donnent lieu les densités de vapeurs anomalies. Il n'est pas permis de passer rapidement sur un débat de cette importance, car l'édifice presque entier de la chimie est en jeu dans cette discussion.

Si l'hypothèse d'Ampère est fausse, si volumes égaux de gaz renferment un nombre différent de molécules, il n'y a, en chimie, rien de certain, rien de fait. Nous ne savons comment fixer la molécule des corps volatils, et depuis le temps que nous employons les densités de vapeur pour la fixation des poids moléculaires, nous avons entassé erreurs sur erreurs.

« S'il m'est démontré que l'hypothèse d'Ampère est fausse, disait un illustre chimiste étranger, je renonce à jamais à la chimie. »

Que le savant M. Deville ne s'étonne donc pas de *la répugnance invincible que professent un grand nombre de chimistes, pour attribuer 1 ou 4 volumes à la molécule des corps simples ou composés* (1).

(1) H. Deville. *Comptes-rendus*, t. LXIII, p. 20 (1866).

1. *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 814.  
2. *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 1183 (1866).

### § 2. — Atomes.

Les molécules des corps simples peuvent renfermer plusieurs atomes. — Détermination des poids atomiques. — Table des poids atomiques. — Loi des chaleurs spécifiques. — Loi de l'isomorphisme. — De la théorie des équivalents et de la théorie atomique.

L'atome d'un élément est la plus petite quantité de cet élément, qui puisse exister dans une molécule. Il est aussi bien indivisible par les forces chimiques que par les forces physiques.

La notion de l'atome devient plus précise que cette définition abstraite, à mesure qu'on arrive à déterminer les poids relatifs des atomes. Ces poids atomiques découlent donc de la connaissance des poids moléculaires, et, avant d'étudier les règles qui ont servi à leur détermination, il nous faut reprendre ce que nous avons dit plus haut, à savoir que : les molécules de corps simples peuvent être elles-mêmes composées d'atomes. Cette proposition a déjà été démontrée par l'étude de la formation de l'acide chlorhydrique (page 39), mais il n'est pas inutile d'apporter d'autres preuves à l'appui.

Partons de ce point de départ : que nous avons déterminé les molécules de plusieurs corps composés, mais qu'ignorant la complexité de la molécule de l'hydrogène, nous l'avons prise pour unité de convention. Les molécules des autres corps sont déduites des rapports des densités, et nous pouvons dresser le tableau suivant (1) :

(1) Ce tableau est emprunté à M. Naquet. *Principes de chimie*, 1865, p. 24.

jecte M. Deville, et pourquoi ce sel ne se dédoublerait-

NOMS DES CORPS.	POIDS DE LEURS MOLÉCULES RAPPORTÉ AU Poids DE LA MOLÉCULE DE L'HYDROGÈNE = 1.	Composition quantitative de la molécule	
		QUANTITÉS D'HYDROGÈNE CONTENUES DANS LA MOLÉCULE.	QUANTITÉS DE :
Hydrogène libre . . . . .	1	1	0 autre corps.
Acide chlorhydr. . . . .	18,25	1/2	17,75 de chlore.
— bromhydr. . . . .	10,50	1/2	40 de brome.
— iodhydrique . . . . .	61,00	1/2	63,5 d'iode.
— cyanhydr. . . . .	13,5	1/2	13 de carbone et d'azote réunis.
Eau . . . . .	9	1	8 d'oxygène.
Acide sulfhydrique . . . . .	17	1	16 de souffre.
— formique . . . . .	23	1	21 de carbone et oxygène réunis.
Ammoniaque . . . . .		3/2	7 d'azote.
Hydrog. phosphoré . . . . .	8,715	3/2	15,5 de phosphore
Acide acétique . . . . .	30	2	28 de carbone et oxygène réunis.
Ethylène . . . . .	14	2	12 de carbone.
Alcool . . . . .	31	3	28 de carbone et oxygène réunis.
Ether . . . . .	37	5	32 de carbone et oxygène réunis.

On voit que la plus petite quantité d'hydrogène contenue dans ces molécules est  $1/2$ . L'atome de l'hydrogène, la plus petite quantité d'hydrogène qui puisse exister dans une molécule est donc  $1/2$ , et comme nous sommes partis de la molécule de l'hydrogène égale à un, l'atome de l'hydrogène est donc la moitié de sa molécule.

La molécule de l'hydrogène renferme deux atomes, et rien ne s'oppose à ce que nous prenions cet atome pour unité; et nous établissons définitivement le poids de l'atome égal à 1, le poids de la molécule égal à 2, et les poids moléculaires du tableau précédent sont dou-

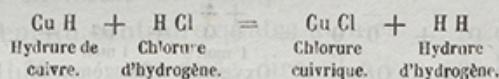
blés, puisqu'ils sont comparés au poids 2 de la molécule de l'hydrogène. C'est ce que nous avons fait, du reste, en établissant les poids moléculaires.

Un même raisonnement nous prouverait que les molécules de l'oxygène, du soufre, du chlore, etc., renferment deux atomes.

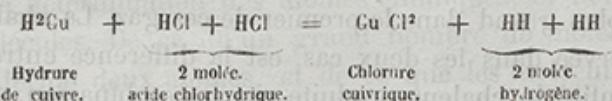
Les considérations chimiques nous fournissent d'autres preuves.

M. Wurtz découvrit, en 1843, une combinaison d'hydrogène et de cuivre; cette combinaison est détruite par l'acide chlorhydrique avec un dégagement tumultueux d'hydrogène et formation de chlorure cuivrique.

Or, l'acide chlorhydrique n'est pas attaqué par le cuivre : comment ce métal, combiné à l'hydrogène, a-t-il plus d'affinité pour le chlore, que lorsqu'il est libre de toute combinaison ? Cette difficulté disparaît, si l'on admet qu'à l'affinité de l'atome de chlore pour l'atome de cuivre, se joint l'affinité des deux atomes d'hydrogène qui reconstituent la molécule HH.



Dans cet exemple, on a donné au cuivre le nombre proportionnel 31,5 fourni par la table des équivalents. Nous verrons plus tard que le poids atomique du cuivre est 63,5, et l'équation devient :

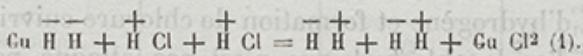


On peut objecter que dans cette équation il est inutile d'invoquer l'affinité de l'hydrogène pour lui-même, puisque l'hydrure de cuivre renferme les éléments d'une

molécule d'hydrogène, et que les deux molécules d'acide chlorhydrique renferment les éléments d'une autre molécule.

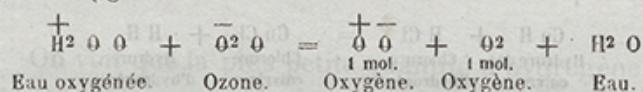
« Cette objection est écartée par les considérations sur la polarité des éléments....

« L'hydrogène de l'hydrure de cuivre montre une si grande tendance à s'unir à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par la raison qu'il se trouve dans ces deux combinaisons dans un état de polarité opposé. L'hydrogène de l'acide chlorhydrique est positif par rapport à l'hydrogène de l'hydrure de cuivre. »



Avec l'oxygène on a des doubles décompositions analogues à celle de l'hydrure de cuivre et de l'acide chlorhydrique ; telles sont les réactions où l'eau oxygénée réduit un oxyde et est réduite elle-même.

Telle est surtout la réduction curieuse de l'ozone par l'eau oxygénée.



MM. Favre et Silbermann (2) les premiers, ont supposé que l'oxygène libre est formé de deux atomes. En orfèvrant du charbon dans le protoxyde d'azote et dans l'oxygène, ils ont observé que le dégagement de chaleur est plus grand dans le premier de ces gaz. La chaleur observée dans les deux cas, est la différence entre la quantité de chaleur produite par la combinaison, et la quantité de chaleur absorbée par la décomposition d'un

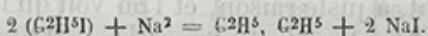
(1) Wurtz. *Leçons de Philosophie chimique*, page 65.

(2) *Comptes-rendus*, t. XXVIII, p. 200. 1846.

corps. L'oxygène吸ue donc plus de chaleur pour se décomposer que le protoxyde d'azote.

Enfin l'étude de certaines réactions de la chimie organique nous aide à comprendre le groupement des atomes d'un corps simple en une molécule.

Lorsqu'on traite l'iodure d'éthyle par le sodium, le groupement éthyle  $C_2H_5$  comparable sous bien des rapports à un élément de la chimie minérale, se double pour constituer la molécule  $C_2H_5, C_2H_5$ , éthylure d'éthyle.



Il est donc admis que les molécules des corps simples peuvent être elles-mêmes composées d'atomes; c'est le cas le plus général de tous les éléments dont on a déterminé la densité de vapeur. Il est encore vrai que, pour la plupart, la molécule renferme deux atomes. On ne connaît que peu d'exceptions; pour le mercure, le cadmium et le zinc, la molécule et l'atome se confondent; la molécule du phosphore et celle de l'arsenic renferment au contraire quatre atomes.

Mais, hâtons-nous de le dire, il n'y a pas là d'anomalie; la molécule de la plupart des corps simples est constituée par deux atomes, c'est là un fait d'observation et rien de plus. On lui a attribué beaucoup d'importance, alors qu'on appliquait l'hypothèse d'Ampère à la détermination des atomes chimiques, et non des molécules. De ce qu'un grand nombre de molécules renferme deux atomes, et de ce que les molécules se rapportent à 2 volumes, on en était venu à confondre l'idée d'atome et de volume. Du volume on a voulu déduire le poids atomique, et on a repoussé la théorie

1806. — Grimaux.

moléculaire parce que l'atome du phosphore par exemple ne correspond pas au volume gazeux de ce métalloïde. La molécule du phosphore renfermant 2 volumes et 4 atomes, l'atome ne correspond plus qu'à un demi-volume ; c'est-à-dire que l'atome calculé d'après les règles qu'il nous reste à voir, n'est que la moitié de l'atome, qu'on calculait faussement d'après la densité de vapeur.

Qu'on restreigne l'hypothèse émise d'abord par Avogadro à la considération des molécules, ainsi que le faisait ce savant, à juste raison, et l'on voit qu'il n'y a pas d'anomalie dans la constitution de la molécule du mercure, du cadmium, du zinc, du phosphore et de l'arsenic. Ce sont, répétons-le, des faits d'observation ; ils ne sont en contradiction, ni avec les règles qui nous ont servi à établir les poids moléculaires, ni avec celles qui vont nous servir à déterminer les poids atomiques (1).

La connaissance des molécules et de leur composition générale amène à la connaissance des poids atomiques. En comparant les molécules des corps hydrogénés, on voit que la plus petite quantité d'hydrogène qu'elles renferment étant 1, le poids de l'atome de l'hydrogène est égal à un ; c'est à lui que sont rapportés les poids atomiques de tous les éléments.

Qu'on prenne les molécules de plusieurs corps azotés, et qu'on cherche par l'analyse quelles quantités d'azote renferment ces molécules, on aura le tableau suivant :

(1) M. Cannizzaro a ramené l'attention sur ce point ; il a très-bien montré que l'hypothèse d'Avogadro sert à la détermination des poids moléculaires, tandis que la loi de Dulong et Petit sert à la détermination des poids atomiques.

NOMS DES CORPS.	POIDS DE LA MOLÉCULE RAPPORTÉ A CELUI DE L'ATOME D'HYDROGÈNE = 1.	TENEUR DES CORPS EN AZOTE.	TENEUR DES CORPS EN :
Protoxyde d'azote.	44	28	16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote . . .	30	14	16 d'oxygène.
Hypoazotide . . . .	46	14	32 d'oxygène.
Acide azotique hydraté. . . . .	63	14	49 d'oxygène et d'hydrogène réunis.
Acide azotique anhydre. . . . .	108	28	80 d'oxygène.
Ammoniaque. . . . .	17	14	3 d'hydrogène.
Azote. . . . .	28	28	0 d'autres corps.

On voit que, parmi ces molécules, les unes renferment 28 d'azote, les autres 14; il n'en est aucune qui renferme un poids d'azote inférieur à 14; 14 d'azote est la plus petite quantité de ce corps qui entre dans la composition des substances azotées, c'est donc là le poids de l'atome de l'azote.

De même le poids atomique de l'oxygène est 16, car il n'est aucune combinaison oxygénée dans la molécule de laquelle il entre moins de 16 d'oxygène.

Tout d'abord il semble que nous prenions le même principe et pour la fixation des poids atomiques et pour la fixation des nombres proportionnels dits *équivalents*. Entre autres différences qui seront indiquées plus loin, il est à remarquer celle-ci :

L'équivalent ou nombre proportionnel d'un corps représente simplement la plus petite quantité pondérable qui se combine à 8 d'oxygène (Thenard) ou qui s'y substitue (Pelouze).

Le poids atomique comparant tous les corps simples

moléculaire parce que l'unité de phosphore par exemple composés sous le même volume gazeux, c'est-à-dire les rapportant à la molécule, prend un rapport de poids et un rapport de grandeur. Déterminer les poids atomiques d'après la molécule, c'est déterminer la plus petite quantité des corps simples qui existe dans deux volumes gazeux.

Table des poids atomiques.

NOMS DES ÉLÉMENS.	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT.	POIDS ATOMIQUES	NOMS DES ÉLÉMENS	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT.	POIDS ATOMIQUES
Hydrogène . . .	H	1	Calcium . . .	Ca	40
Chlore . . .	Cl	35,5	Magnésium . . .	Mg	24
Brome . . .	Br	80	Glucinum . . .	Gl	44
Iode . . .	I ou Io	127	Thorium . . .	Tb	119
Fluor . . .	Fl	19	Yttrium . . .	Yt	64,30
Oxygène . . .	O	16	Cérium . . .	Ce	92
Souffre . . .	S	32	Lantane . . .	La	92,8
Sélénum . . .	Se	79,50	Didyme . . .	Di	96
Tellure . . .	Te	129	Plomb . . .	Pb	207
Bore . . .	B	11	Mercure . . .	Hg	200
Carbone . . .	C	12	Cuivre . . .	Cu	63
Silicium . . .	S	28	Zinc . . .	Zn	65,02
Zirconium . . .	Zr	89,6	Cadmium . . .	Cd	112
Étain . . .	Sn	118	Nickel . . .	Ni	59
Titan . . .	Ti	50	Cobalt . . .	Co ou Cb	59
Tantale . . .	Ta	184,4	Chrome . . .	Cr	53,5
Azote . . .	Az	14	Manganèse . . .	Mn	55
Phosphore . . .	P ou Ph	31	Fer . . .	Fe	56
Arsenic . . .	As ou Ar	75	Molybdène . . .	Mo	96
Antimoine . . .	Sb	122	Tungstène . . .	W ou Tu	184
Bismuth . . .	Bi	210	Vanadium . . .	V	68,5
Potassium . . .	K	39	Uranium . . .	U	238
Sodium . . .	Na	23	Aluminium . . .	Al	27,5
Lithium . . .	Li	7	Or . . .	Au	196,5
Césium . . .	Cs ou Bipalai	183,056	Platine . . .	Pt	197
Rubidium . . .	Rb	85,36	Osmium . . .	Os	197
Thallium . . .	Tha	204	Iridium . . .	Ir	197
Argent . . .	Ag	108	Rhodium . . .	Rh	104
Baryum . . .	Ba	137	Palladium . . .	Pd	106,5
Strontium . . .	St ou Sr	87,5	Ruthénium . . .	Ru	104

La fixation des poids atomiques trouve son contrôle dans la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit.

*La chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur que ce corps absorbe, lorsque sa température s'élève de 1°, quantité de chaleur comparée à celle qu'un même poids d'eau absorberait pour éléver également sa température de 1°.*

Si l'on mélange un poids de mercure à  $100^\circ$  avec le même poids d'eau à  $0^\circ$ , on constate que la température du mélange est à  $3^\circ$ . Par conséquent, pour échauffer l'eau de  $3^\circ$ , il a fallu une quantité de chaleur représentée par les  $97^\circ$  qu'a perdus le mercure. L'eau absorbe donc, à peu près, 33 fois plus de chaleur que le mercure pour une même élévation de température. En prenant pour unité de chaleur spécifique la quantité de chaleur nécessaire pour éléver de  $1^\circ$  l'unité de poids de l'eau, on en conclut que la chaleur spécifique de l'eau étant un, celle du mercure égale 0,033.

Petit et Dulong déterminèrent les chaleurs spécifiques de 13 corps simples ; la comparaison des chiffres obtenus n'amena à aucun résultat, mais plus tard ces deux savants, en rapportant les chaleurs spécifiques, non plus à l'unité de poids des corps, mais à leurs poids atomiques, reconnurent que :

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

C'est dire qu'il faut une quantité de chaleur constante pour éléver de 1° la température des corps simples, quand on en prend des poids proportionnels à leurs poids atomiques. Ainsi, 23 grammes de sodium, 32 grammes de soufre exigent une même quantité de chaleur pour éléver leur température de 1°. Mais la cha-

leur spécifique d'un corps est celle qui élève de  $1^{\circ}$  l'unité de poids du corps. 1 gramme de sodium exigera donc pour éléver sa température de  $1^{\circ}$ , une quantité de chaleur, qui sera le vingt-troisième de la constante observée; pour le soufre il ne faudra que le trente-deuxième de cette constante.

Représentons-la par P : la chaleur spécifique du sodium sera  $\frac{P}{23}$ , celle du soufre  $\frac{P}{32}$ .

Donc, les chaleurs spécifiques décroissent quand augmentent les poids atomiques et cela dans le même rapport. On peut formuler la loi de Petit et Dulong de la manière suivante :

*Les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques.*

Par suite le produit de la chaleur spécifique d'un corps par son poids atomique donnant un nombre constant, soit C la chaleur spécifique, A le poids atomique, P la constante, on a l'équation :

$$C \times A = P,$$

d'où l'équation :

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

d'après laquelle en divisant la constante par la chaleur spécifique d'un corps simple, on obtient le poids atomique de celui-ci.

Telle est la loi de Dulong et de Petit.

Cette loi a été basée sur la comparaison d'un certain nombre de poids atomiques; en choisissant des poids atomiques déduits des densités de vapeur des composés volatils, et multipliant ces poids atomiques par les

chaleurs spécifiques, on trouve que la constante est sensiblement égale à 6,4.

Chaleur spécifique.	Poids atomique.	Chaleur atomique.	$\frac{6,4}{0,0262}$
Soufre. 0,2026	32	6,483	238,0
Mercure. 0,03247	200	6,494	312,0

Pour contrôler à l'aide de cette loi les poids atomiques déduits des poids moléculaires, il suffit donc de multiplier ces poids par la chaleur spécifique des corps ; on doit obtenir la constante 6,4 ou un nombre très-rapproché.

Exemple : Le poids atomique du mercure est-il 100 ou 200 ?

La chaleur spécifique est 0,03247 : en la multipliant par 200, on a pour chaleur atomique du mercure 6,494 ; le poids atomique du mercure est donc 200.

Réciproquement par la formule  $\frac{6,4}{C} = x$ , C étant la chaleur spécifique du corps, on calcule le poids  $x$  de l'atome.

L'étain a une chaleur spécifique égale à 0,05623, d'où  $\frac{6,4}{0,05623} = 114$ ; déduit des autres considérations, le poids atomique de l'étain est 59 ou 118; le nombre 114 étant plus rapproché de 118, c'est ce dernier chiffre qu'on choisira pour poids atomique de l'étain.

Pourquoi n'arrivons-nous pas au chiffre exact de l'atome avec cette formule ? c'est que 6,4 ne représente qu'une moyenne ; la chaleur atomique des corps simples oscille entre 6,1 et 6,8. Les nombres sont assez sensiblement concordants pour ne pas infirmer l'exactitude

de la loi. En choisissant pour moyenne 6,6, on trouve exactement le poids atomique de l'étain par l'équation  $\frac{6,6}{0,0562} = 118$ .

M. Wœstyn a posé l'hypothèse suivante : la chaleur atomique d'un corps composé est la somme des chaleurs atomiques des éléments qu'il renferme. La chaleur atomique des corps simples étant représentée par la constante 6,4, cette relation est exprimée par la formule :

$$CA \text{ (chaleur atomique)} = n \times 6,4.$$

$n$  étant le nombre des atomes qui existe dans la molécule.

Cette relation n'est pas générale, elle est vraie pour les alliages et pour les chlorures, les bromures, les iodures et les sulfures; quand on veut l'appliquer à d'autres composés, on la trouve en défaut; cependant, du moment qu'elle est vraie pour les groupes cités plus haut, elle peut avoir un emploi limité. Ainsi elle sert à contrôler le poids atomique du mercure.

De l'équation  $CA = n \times 6,4$ , connaissant la chaleur moléculaire du chlorure de mercure, c'est-à-dire la quantité CA, on trouve la valeur de  $n$ , qui est égale à trois. La molécule du chlorure mercurique renferme donc trois atomes, et comme elle est égale à 271, qu'elle renferme 71 de chlore, c'est-à-dire deux atomes de chlore, le poids de l'atome de mercure est égal à 200.

Il n'est pas essentiel qu'on ait le poids moléculaire du corps composé; il suffit en effet d'avoir un multiple ou un sous-multiple de ce poids moléculaire.

Ainsi la molécule du chlorure mercurieux est représentée par  $HgCl$  ou  $Hg^2Cl_2$ .  $HgCl = 235,5$  et  $Hg^2Cl_2 = 235,5 \times 2$ . L'équation  $CA = n \times 6,4$ , devient avec  $HgCl$  :

et avec  $\text{Hg}^2\text{Cl}_2$  :

$$G \times 235,5 \times 2 = 2 \times 6,4$$

Les deux membres de l'équation étant multipliés par 2, le résultat est le même; et, par un raisonnement analogue à celui qu'on a établi pour le chlorure mercurique, on reconnaît que le poids atomique du mercure est 200.

En les restreignant à certains groupes de corps, les relations découvertes par M. Wœstyn rendent quelques services dans le contrôle des poids atomiques.

M. Regnault, dans ses beaux travaux sur les chaleurs spécifiques, a découvert cette loi : « *Dans tous les corps composés, de même composition atomique, et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids moléculaires.* »

Par conséquent, dans ces composés, le produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire sera une constante (1).

Suivant M. Hermann Kopp, cette loi présenterait quelques exceptions.

Mais elle se vérifie pour un très-grand nombre de groupes, si l'on adopte les nouveaux poids atomiques.

Cette relation a été déduite de l'étude de plusieurs corps dont on avait établi sans conteste l'analogie de constitution chimique, et l'identité de composition atomique.

On dira donc inversement que lorsque deux corps composés présentent la même chaleur moléculaire, ils

(1) Nous appellerons chaleur moléculaire le produit du poids moléculaire par la chaleur spécifique.

ont la même composition atomique, la même constitution chimique.

Ainsi, M. Regnault ayant constaté que, si on admet pour le silicium le poids atomique 28, les chlorures de titane, d'étain et de silicium ont la même chaleur atomique, le chiffre 28 trouvé déjà par la densité de vapeur du chlorure de silicium, se trouve confirmé par sa chaleur spécifique.

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

	Poids molécul. Chaleur spécifique.		Produit de la chaleur spécifique par le poids mol.
Sulfate de potassium	$\text{SO}_4\text{K}_2$	174	0,19010      33,077
Sulfate de sodium	$\text{SO}_4\text{Na}_2$	142	0,23145      32,823

Mais si l'on prend les sulfates de barium, de plomb, de strontium, de calcium, de magnésium, on obtient une autre chaleur moléculaire; c'est que les sulfates que nous venons de nommer, n'ont pas la même composition atomique que les sulfates de potassium et de sodium; ils ne renferment qu'un seul atome de métal, et le poids de cet atome est double de ce qu'il serait si le sulfate de barium, comparable par tant de côtés au sulfate de potassium, avait la même constitution atomique.

Notons qu'alors les poids atomiques du barium, du calcium, de magnésium, du plomb, du strontium sont identiques avec ceux que l'on déduit des considérations chimiques, et de la chaleur spécifique de ces éléments. (Voir le tableau page 62.)

Et tous ces sulfates ont une même composition atomique, leur chaleur moléculaire étant sensiblement égale.

	Poids molécul.	Chaleur spécifique.	Chaleur moléculaire.
Sulfate de Barium	$\text{SO}_4 \text{Ba}$	233	0,11285 26,294
— Strontium.	$\text{SO}_4 \text{Sr}$	183,5	0,14279 26,101
— Calcium.	$\text{SO}_4 \text{Ca}$	136	0,19656 28,752
— Magnésium.	$\text{SO}_4 \text{Mg}$	120	0,22159 26,590
— Plomb.	$\text{SO}_4 \text{Pb}$	303	0,08723 26,430

On pourrait multiplier les comparaisons en étudiant les chaleurs des iodures, des bromures, des sulfures, des oxydes, etc.

Les chaleurs moléculaires des sulfates amènent à une remarque doublement importante.

Si l'on divise les chaleurs moléculaires du sulfate de potassium et du sulfate de sodium par le nombre des atomes que renferment les molécules de ces corps, on obtient deux nombres très-rapprochés, 4,68 et 4,78.

— Dans ces deux sulfates, la chaleur atomique moyenne est donc 4,7 environ.

Si l'on adopte ce chiffre de chaleur atomique moyenne pour les sulfates de l'autre groupe, on voit qu'ils doivent renfermer 6 atomes, car en divisant leurs chaleurs moléculaires par 6, on a les nombres

4,382  
4,350  
4,788  
4,431  
4,605

Et entre ces nombres il n'y a pas plus de divergences qu'entre ceux des chaleurs atomiques des corps simples : la moyenne est 4,57.

La seconde conclusion de ce fait, c'est que l'hypothèse de M. Wœstyn n'est pas admissible pour les sulfates. — D'après son hypothèse, la chaleur atomique des sulfates devrait être  $n$  6,4; tandis qu'elle est

n° 4,57. Il n'est donc pas général que les atomes conservent leur chaleur spécifique dans les corps composés.

Telles sont les considérations auxquelles donnent lieu les travaux si remarquables de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques des corps composés.

Suivant M. Berthelot le téribenthène  $C^{10} H^{16}$  et le pétrolène  $C^{20} H^{32}$  ont la même chaleur spécifique. Puisque deux corps, dont la molécule diffère, ont une même chaleur spécifique, on ne saurait, dit-il, appliquer les chaleurs spécifiques à la détermination des poids atomiques des corps simples.

Il me paraît n'y avoir dans cette objection qu'une erreur de mots, une nouvelle confusion entre les poids atomiques et les poids moléculaires.

*La loi de Dulong et Petit s'applique aux poids atomiques; elle n'est pas en question dans la détermination des poids moléculaires du téribenthène et du pétrolène.*

Nous n'avons donc à considérer que les lois des chaleurs spécifiques des corps composés. Or, que dit la loi de M. Regnault?

« Les chaleurs spécifiques des corps ayant même composition atomique et même constitution chimique sont en raison inverse de leurs poids moléculaires. »

Elle s'applique seulement aux corps qui renferment le même nombre d'atomes, et on ne saurait l'invoquer pour le téribenthène et le pétrolène, puisque celui-ci renferme un nombre d'atomes double.

Les chaleurs spécifiques du téribenthène et du pétrolène ne sont donc en opposition avec aucune des lois acceptées pour les chaleurs spécifiques des corps.

La chaleur moléculaire d'un corps composé est la

somme des chaleurs atomiques moyennes, et il est vrai pour les chlorures, les bromures, les iodures, les sulfures et les alliages, que chaque atome conserve en combinaison sa chaleur atomique égale à 6,4; d'où la chaleur moléculaire est

$$C M = n \times 6,4, n \text{ représentant le nombre des atomes.}$$

Mais cette loi, nous l'avons vu, est bien loin d'être générale : chaque atome ne conserve pas, dans ses composés, sa chaleur atomique égale à 6,4.

Puisque le chlore et les métaux conservent une chaleur atomique égale à 6,4, nous saurons par l'examen du chlorate de potassium, quelle chaleur atomique a l'oxygène dans ses combinaisons. La chaleur moléculaire du chlorate de potassium est 25,671; sa formule est  $\text{ClKO}_3$ : retranchons de 25,671 deux fois 6,4 pour la chaleur de l'atome de chlore et de l'atome de potassium : le chiffre 13,2 représente donc la chaleur de trois atomes d'oxygène, d'où la chaleur atomique de l'oxygène dans le chlorate de potassium est  $\frac{13,2}{3} = 4,4$  (1).

En admettant ce chiffre 4,4 calculons la chaleur atomique du carbone dans ses combinaisons. La chaleur moléculaire du carbonate de potassium, dont la formule est  $\text{CK}_2\text{O}_3$ , est égale à  $2 \times 6,4 + 3 \times 4,4 + x$ .  $x$  sera la chaleur atomique du carbone dans ses combinaisons.

De la chaleur spécifique du carbonate de potassium 0,21623 et de son poids moléculaire 138, nous déduisons la chaleur moléculaire qui est égale à 29,83, d'où nous avons :

$$x = 29,83 - (2 \times 6,4) - (3 \times 4,4) = 2.$$

(1) Hermann Kopp. *Comptes-rendus*, t. LVII, p. 4. (1865)

La chaleur atomique du carbone dans ses combinaisons serait donc 2 environ : M. Hermann Kopp admet qu'elle est de 1,8 (celle du diamant étant de 1,764). D'après des considérations du même ordre, il admet que l'hydrogène, a dans ses combinaisons, une chaleur atomique moyenne égale à 2,3 environ.

La chaleur moléculaire d'un composé serait donc la somme des chaleurs propres à chaque atome. Pour un chlorate  $\text{ClKO}_3$ , on aurait  $2 \times 6,4 + 3 \times 4,4 = 25,671$ .

Pour un sulfate  $\text{SO}_4\text{K}^2$   $3 \times 6,4 + 4 \times 4,4 = 36,8$ .

Pour un sulfate  $\text{SO}_4\text{Ba}$   $2 \times 6,4 + 4 \times 4,4 = 30,4$  (1).

Pour un carbure d'hydrogène, on aurait

$$CM = n \cdot 1,8 + n \cdot 2,3.$$

Appliquons cette formule au téribenthène, elle devient :

$$CM = 10 \times 1,8 + 16 \times 2,3 = 54,8.$$

Pour le pétrolène, nous aurons :

$$CM = 20 \times 1,8 + 32 \times 2,3 = 109,6.$$

La chaleur moléculaire du pétrolène est donc 109,6.

Mais de ces deux équations nous pouvons tirer la chaleur spécifique du téribenthène et du pétrolène.

Le poids moléculaire du téribenthène est 136 :

$$C \times 136 = 54,8.$$

d'où  $\frac{54,8}{136}$  = chaleur spécifique du téribenthène.

Le poids moléculaire du pétrolène est 272 :

$$C \times 272 = 109,6.$$

d'où  $\frac{109,6}{272}$  = chaleur spécifique du pétrolène.

Mais  $\frac{54,8}{136} = \frac{109,6}{272}$ . Le pétrolène et le téribenthène

(1) Preuve nouvelle du poids atomique du barium et de ses congénères.

doivent donc avoir une même chaleur spécifique. Effectuons les calculs, et nous obtenons 0,402.

L'expérience a donné à M. Berthelot :

Térébenthène.	Pétrolène.
à 0° 0,411.	0,417.

La différence entre le nombre calculé et les nombres trouvés vient de ce que les chiffres 1,8 pour le carbone, et 2,3 pour l'hydrogène, ne sont pas exactement déterminés.

Quand on déduit la chaleur atomique moyenne de l'oxygène, de composés d'ordres divers, on n'obtient pas des nombres très-concordants; mais, que ces nombres soient bien ou mal déterminés, il n'en est pas moins vrai que, dans tous les carbures d'hydrogène, le carbone a une même chaleur atomique; l'hydrogène, une même chaleur atomique; soit A la chaleur atomique du premier, soit B la chaleur atomique du second. Par les équations

$$\begin{aligned} CM &= nA + nB \\ CM' &= n'A + n'B \end{aligned}$$

on obtient la valeur de C et de C', et on voit que ces valeurs sont égales.

Il y a donc cette loi à ajouter : que les carbures d'hydrogène polymères ont une même chaleur spécifique.

On peut la formuler autrement en disant : les chaleurs moléculaires des carbures d'hydrogène sont proportionnelles à leurs condensations.

L'expérience a donné pour chaleur spécifique du diamylène et du triamylène le nombre 0,49; par la théorie on calcule le nombre 0,45.

De cette chaleur spécifique calculée on a pour chaleur

moléculaire du diamylène 63,00; celle du triamylène est 98,55; on calculerait de même celle de l'amylène, et on voit que la chaleur moléculaire de  $\text{CH}_2$  est égale à 6,3 environ.

M. Berthelot, en calculant les chaleurs moléculaires de  $\text{GH}_2$  et de ses polymères à l'état de gaz, est arrivé exactement à cette même conclusion que : les chaleurs moléculaires des polymères  $n \text{GH}_2$  sont proportionnelles à la condensation ; et il trouve pour  $\text{GH}_2$  le chiffre 6,1, peu différent du chiffre 6,3 que nous avons donné.

Pourquoi alors repousse-t-il de la discussion des théories atomiques, les chaleurs spécifiques des corps liquides ? C'est qu'il a comparé des valeurs dissemblables ; pour les corps liquides, il parle des chaleurs spécifiques ; pour les corps gazeux, il parle des chaleurs moléculaires. Mais il aurait évité cette confusion, s'il avait calculé les chaleurs moléculaires des corps liquides. Il aurait vu, comme nous l'avons établi, qu'elles sont proportionnelles aux condensations. Réciproquement s'il avait, avec les chaleurs moléculaires gazeuses de  $\text{CH}_2$  et de ses polymères, calculé leur chaleur spécifique, il aurait trouvé que tous ces polymères ont une même chaleur spécifique. Il n'y a donc pas lieu de distinguer entre les chaleurs moléculaires gazeuses et les chaleurs moléculaires liquides, et l'argument de M. Berthelot tombe de lui-même.

*Table des chaleurs atomiques.*

NOMS DES CORPS SIMPLES SOLIDES	CHALEURS SPÉCIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEURS ATOMIQUES.	
			ATOMIQUES.	ATOMIQUES.
Soufre entre 0° et 400°.	0,2026	32	6,483	6,088
Sélénium.	0,0762	79,5	6,088	6,088
Tellure.	0,0474	129	6,115	6,115
Brome [entre - 78° et 20°].	0,0843	80	6,744	6,744
Iode [entre 0 et 100°].	0,0841	127	6,873	6,873
Phosphore [entre + 1° et + 30°].	0,1887	31	5,850	5,850
Arsenic.	0,0814	75	6,105	6,105
Carbone (diamant).	0,147	12	4,764	4,764
Bore cristallisé.	0,250	11	2,750	2,750
Silicium (moyenne).	0,176	28	4,928	4,928
Potassium.	0,4695	39,4	6,500	6,500
Sodium [entre - 34° et + 7°].	0,2934	23	6,748	6,748
Lithium.	0,9408	7	6,586	6,586
Thallium.	0,03353	204	6,844	6,844
Magnésium.	0,2499	24	5,998	5,998
Aluminium.	0,2143	27	5,785	5,785
Manganèse.	0,1217	55	6,693	6,693
Fer.	0,04100	55	6,446	6,446
Zinc.	0,09553	65,2	6,230	6,230
Cadmium.	0,05669	112	6,349	6,349
Cobalt.	0,1068	59	6,301	6,301
Nickel.	0,1089	59	6,424	6,424
Tungstène.	0,0334	184	6,446	6,446
Molybdène.	0,0722	96	6,931	6,931
Plomb.	0,0314	297	6,499	6,499
Bismuth.	0,0308	210	6,468	6,468
Cuivre.	0,09515	63,5	6,042	6,042
Antimoine.	0,05077	122	6,193	6,193
Etain.	0,05623	418	6,635	6,635
Mercure [entre - 77°,5 et - 44°].	0,03247	200	6,494	6,494
Argent.	0,05701	108	6,457	6,457
Or.	0,0324	197	6,383	6,383
Platine.	0,03293	197,5	6,503	6,503
Palladium.	0,0593	106,5	6,315	6,315
Osmium.	0,03063	199,2	6,401	6,401
Rhodium.	0,05803	104,4	6,058	6,058
Iridium.	0,03259	198	6,452	6,452

L'inspection de ce tableau montre que le carbone, le bore, le silicium font exception à la loi de Dulong et Petit.

Le charbon est connu sous trois états, et, sous chacun de ces trois états, il possède une chaleur spécifique différente; par suite, les poids atomiques qu'on en pourrait déduire sont différents.

Aucun ne coïncide avec le poids atomique 12, admis d'après les considérations chimiques; même plus, on n'observe pas de rapport simple entre le poids atomique et les nombres proportionnels thermiques: en divisant les chaleurs spécifiques du charbon animal, du graphite et du diamant par la constante 6, 4, on obtient les nombres 24, 5, 32, 43, 5.

	Chaleurs spécifiques.	Nombres proportionnels thermiques.	Poids atomique du carbone.
Charbon animal.	0,26685	24,5	
Graphite.	0,200	32	12
Diamant.	0,147	43,5	

D'après la loi de Dulong et Petit, on devrait dire que le carbone possède plusieurs poids atomiques suivant ses états allotropiques.

M. Brodie semble appuyer cette conclusion par ses expériences: en oxydant le graphite par l'acide azotique et le chlorate de potassium, il a obtenu un acide particulier, l'acide graphitique, dans lequel il admet l'existence de l'atome du graphite. Il représente cet acide par la formule  $\text{Gr}^4\text{H}^4\text{O}^5$ , : dans laquelle le graphite a un poids atomique égal à 33: nous avons vu que, d'après la chaleur spécifique du graphite, ce poids serait 32.

«Ainsi, les faits chimiques et les considérations relatives à la chaleur spécifique nous porteraient à envisager le carbone libre comme formant dans ses divers états des agrégations de matières différentes de l'atome chimique qui existe dans les combinaisons de ce corps.

« Ces agrégations, qui sont mises en mouvement par la chaleur, diffèrent par leurs poids relatifs, suivant les états allotropiques du carbone. Elles représentent les atomes physiques du carbone libre, et pour le graphite au moins, il semble que ces atomes peuvent former des combinaisons spéciales.

« Telle est l'interprétation que les faits aujourd'hui connus nous permettent de donner de l'anomalie que présentent les chaleurs spécifiques du carbone. Rien n'empêche d'étendre cette interprétation au bore et au silicium, si semblables au carbone par la diversité de leurs états allotropiques (1). »

Si nous adoptons les poids atomiques, 12 du carbone, 11 du bore, 28 du silicium, c'est que ces poids sont certains d'après les considérations chimiques, et que les considérations chimiques sont les premières à mettre en ligne de compte pour la détermination du poids relatif des atomes.

Quant aux autres éléments, on remarque que les chaleurs atomiques ne sont pas rigoureusement les mêmes, et la constante 6,4 est seulement une moyenne.

« Cela tient, dit M. Regnault, à ce que la capacité calorifique des corps, telle que nous la déterminons par nos expériences, renferme plusieurs autres éléments qu'on n'est pas encore parvenu à en séparer, notamment la chaleur latente de dilatation, et une portion de la chaleur latente de fusion que les corps absorbent successivement à mesure qu'ils se ramollissent, souvent longtemps avant la température que l'on regarde comme leur point de fusion (2). »

(1) Wurtz. *Leçons de Philosophie chimique*, p. 48.

(2) *Annales de chimie et de physique* (1849), 3<sup>e</sup> série, t. XXVI, p. 262.

En tenant compte de ces causes d'erreur, les résultats sont suffisamment approchés de ceux que fait prévoir la loi.

Ainsi, sauf le carbone, le bore, le silicium, tous les éléments ont des poids atomiques qui concordent avec ceux que fait prévoir la loi de Dulong et Petit.

M. Regnault, adoptant pour nombres proportionnels les chiffres que donnent les chaleurs spécifiques, les appelle *nombres proportionnels thermiques*. En les comparant aux nombres proportionnels anciens, à ce qu'on appelait les équivalents, il montre qu'on ne trouve de différence que pour l'hydrogène, l'azote, le chlore, le bromé, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le potassium, le sodium, l'argent, ceux-ci deviennent

$$\frac{4}{2} \quad \frac{14}{2} \quad \frac{35.5}{2} \quad \frac{80}{2} \quad \frac{127}{2} \quad \frac{31}{2} \quad \frac{73}{2} \quad \frac{39}{2} \quad \frac{23}{2} \quad \frac{108}{2}$$

Par conséquent, en dédoublant les équivalents de tous ces corps, on a les nombres proportionnels thermiques. Mais dédoubler les équivalents de ces corps simples, revient à les laisser tels quels, et à doubler les équivalents de tous les autres. Les *nombres proportionnels thermiques* se confondent ainsi avec les nouveaux poids atomiques, et pour transformer les équivalents en poids atomiques, il suffit de conserver les équivalents de l'hydrogène, du chlore, du bromé, de l'iode, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium, de l'argent, et de multiplier par deux les équivalents de tous les autres corps (1).

(1) Le nombre proportionnel ou équivalent du silicium étant 21 pour certains chimistes, et le poids atomique étant 28, il est nécessaire de faire des réserves à l'égard de cet élément.

M. Regnault, d'après la généralité de la loi de Dulong et Petit, soupçonna que le nombre proportionnel de l'urane réclamait de nouvelles recherches, car cet élément ne rentrait pas dans la loi des chaleurs spécifiques. C'est alors que M. Pélidot entreprit des recherches sur l'urane, et reconnut que la substance considérée comme un métal, est un oxyde d'uranium, et parvint à isoler ce métal. L'uranium rentre dans la loi de Dulong et Petit.

*Loi de l'isomorphisme.*

La loi de l'isomorphisme, découverte par Mitscherlich, vient prêter un nouvel appui aux poids moléculaires et aux poids atomiques. Elle se formule ainsi :

*Les corps composés d'un égal nombre d'atomes disposés de la même manière cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques.*

Il en résulte que lorsque deux corps sont réellement isomorphes, ils possèdent une structure atomique semblable, et leur composition sera exprimée par des formules analogues.

Ainsi le sulfate de cuivre et le sulfate ferreux sont isomorphes ; ils doivent renfermer le même nombre d'atomes. Le sulfate ferreux renfermant 4 atomes de fer, il s'ensuit qu'il doit entrer 4 atomes de cuivre dans la molécule du sulfate de cuivre. Le poids de l'atome de cuivre qu'on en déduit se confond avec celui que fait adopter la loi des chaleurs spécifiques.

L'oxyde de cuivre est  $\text{CuO}$ , et comme cet oxyde est isomorphe avec le protoxyde de nickel, de manganèse, avec l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, tous ces oxydes possèdent une même composition atomique. Par

suite les poids moléculaires de ces oxydes sont connus, puisqu'ils sont la somme des poids atomiques contenus dans la molécule.

Autre exemple : le sulfate d'aluminium et de potassium (alun) est isomorphe avec le sulfate ferrico-potassique ; ils ont la même constitution atomique. Puisque l'alun de fer doit renfermer 2 atomes de fer, l'alun ordinaire renferme 2 atomes d'aluminium. L'oxyde ferrique étant  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_3$ , l'alumine sera  $\text{Al}^{2+}\text{O}_3$ .

La transformation des équivalents en nouveaux poids atomiques permet ainsi de représenter les corps isomorphes par des formules analogues. C'est M. Regnault qui fit cette remarque, et c'est pour cette raison qu'il proposa l'adoption des nombres proportionnels thermiques

Il cita principalement l'exemple des sulfures de cuivre et d'argent, et celui des sulfates d'argent et de potassium.

Le sulfure de cuivre et le sulfure d'argent présentent tous les caractères de l'isomorphisme ; ils sont donc constitués de la même manière. En équivalents, ils étaient  $\text{Cu}^2\text{S}$ , et  $\text{AgS}$  ; ces formules ne satisfont pas à la loi de l'isomorphisme. Avec les nouveaux poids atomiques, elles deviennent  $\text{Cu}^2\text{S}$ , et  $\text{Ag}^2\text{S}$  ; voilà deux composés isomorphes qui ont même constitution atomique.

De même le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate du potassium ; leurs formules sont  $\text{Na}^2\text{SO}_4$ , et  $\text{Ag}^2\text{SO}_4$  : l'oxyde d'argent est  $\text{Ag}^2\text{O}$ , par suite l'oxyde de sodium devient  $\text{Na}^2\text{O}$  ; enfin les composés de potassium étant isomorphes avec ceux du sodium, l'oxyde de potassium doit s'écrire  $\text{K}^2\text{O}$ .

*Théorie des équivalents et théorie atomique.*

Dans le cours de notre étude des équivalents, des atomes et des molécules, nous avons exposé les raisons qui militent en faveur des nouveaux poids atomiques.

Nous n'avons donc qu'à résumer le débat et à comparer en quelques lignes la théorie des équivalents et la théorie atomique.

I. Les équivalents n'indiquent que des rapports pondéraux ; ils sont basés sur une convention.

II. Quand ils sont calculés logiquement, d'après la convention établie, ils masquent toutes les analogies des corps.

III. Si en les établissant on veut respecter ces analogies, on a un système bâtarde, où se confondent les nombres obtenus d'après la convention et les nombres obtenus d'après les analogies.

IV. Le nom d'équivalent rappelle une idée fausse ; l'acide azotique n'est pas l'équivalent de l'oxyde de potassium ; les prétendus équivalents sont des nombres proportionnels.

V. Les poids atomiques indiquent les rapports pondéraux aussi bien que les équivalents.

VI. Ils sont rapportés à un même volume gazeux.

VII. Ils s'accordent avec la loi des chaleurs spécifiques.

VIII. Ils respectent les analogies chimiques et s'accordent avec la loi de l'isomorphisme.

Nous n'avons donc aucune raison suffisante en présence de tant d'avantages pour conserver aux corps simples les nombres proportionnels dits *équivalents*.

On ne s'étonnera pas de la rigueur de ces propositions, car elles sont soutenues par la grande autorité de Thenard et de Regnault, et nous pouvons dire que nous avons emprunté nos conclusions à ces savants :

« Les équivalents, formés d'une manière trop littéralement conforme à la convention, détruirait ou massacraient toutes les analogies de composition qu'il importe tant de faire ressortir. Si l'on veut au contraire modifier les équivalents ou les corriger pour se conformer aux analogies que la comparaison des corps nous fait connaître, on retombera dans l'écueil que nous cherchons à éviter, on sera forcé de mêler aux faits des suppositions plus ou moins vagues » (1).

« Il est d'ailleurs facile de se convaincre que ces nouveaux nombres proportionnels déduits de la loi des chaleurs spécifiques, et de celle de l'isomorphisme, satisfont à toutes les lois des combinaisons qui nous ont conduits à la considération des équivalents chimiques, et que rien ne s'oppose à ce que nous les adoptions à la place de ceux que nous avons d'abord choisis » (2).

Nous avons terminé l'exposition des équivalents, des poids moléculaires et des poids atomiques. Avant de passer en revue le développement historique de ces notions, il nous faut parler de deux questions qui se rattachent intimement aux nouveaux poids atomiques : l'atomicité et les volumes atomiques.

(1) Thénard. *Traité de chimie*, t. V, p. 416.

(2) Regnault. *Traité de chimie* (1856), vol. III, p. 459, § 1242.

— plus grand que la masse d'oxygène isolé, mais aussi inférieure au § III. De l'atomicité. — Volumes moléculaires ; volumes atomiques.

On peut dire dans le tableau ci-dessous que l'atome de chlore est deux fois plus lourd que l'atome d'hydrogène.

Avec les poids établis d'après les règles précédentes, les atomes nous amènent à des considérations nouvelles quand nous les étudions dans leurs combinaisons, considérations de la plus haute importance, car elles nous révèlent enfin la véritable *équivalence des atomes*, et nous permettent d'entrevoir la manière dont ils se groupent dans la molécule.

Un atome de chlore égal à 35,5 se combine à l'atome d'hydrogène.

1 — d'oxygène égal à 16 — 2  
1 — d'azote égal à 14 — 3

Les atomes du chlore, de l'oxygène, de l'azote, ont donc une puissance de saturation différente, qu'on a appelée *atomicité*, et en rapportant cette atomicité à l'atome 1 d'hydrogène, on dira que le chlore est mono-atomique, l'oxygène diatomique, l'azote triatomique.

Le chlore équivaut donc à 1 atome d'hydrogène, l'oxygène à 2 atomes, l'azote à 3. Il en résulte que dans les substitutions, 1 atome de chlore remplacera 1 atome d'hydrogène ; 1 atome d'oxygène remplacera 2 atomes d'hydrogène ; 1 atome d'azote, 3 atomes d'hydrogène ; on a ainsi la notion vraie d'*équivalence des atomes*, et comme cette puissance de substitution est égale à la puissance de saturation, puisqu'elles sont corollaires l'une de l'autre, on les appelle indifféremment *atomicité*.

Dans les formules, on place en exposants aux symboles, des accents ou des chiffres qui indiquent l'atomicité de l'élément. Les signes  $\text{O}^{\prime\prime}$ ,  $\text{Az}^{\prime\prime\prime}$ ,  $\text{Ge}^{\prime\prime\prime\prime}$ ,  $\text{Ph}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$  veulent dire

oxygène *diatomique*, azote *triatomique*, carbone *tétraatomique*, phosphore *pentatomique*.

Cependant, l'atomicité d'un élément ne saurait être trouvée d'après une seule combinaison; ainsi l'azote est triatomique dans l'ammoniaque, mais dans le chlorhydrate d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , il est pentatomique, car il sature cinq atomes monoatomiques.

Il y a donc lieu de distinguer dans un élément, l'atomicité qu'il manifeste dans un composé, de l'atomicité maximum qu'il peut manifester dans d'autres composés. Le carbone, lié à l'atome diatomique oxygène dans l'oxyde de carbone  $\text{CO}$ , y est diatomique lui-même, mais il a encore 2 points d'attraction vacants pour ainsi dire, et il manifeste son atomicité complète, en fixant deux atomes de chlore pour former le chlorure de carbonyle  $\text{COCl}_2$ .

Je n'ai pas l'intention de m'étendre en détails sur l'atomicité; je veux seulement en faire ressortir les points les plus importants, pour indiquer les précieuses relations qui découlent de la connaissance des poids atomiques. Ainsi, je me contenterai de dire que la saturation des atomicités marche par deux: le phosphore est triatomique ou pentatomique. Le carbone est di ou tétraatomique, jamais il ne fonctionne comme élément triatomique.

L'atomicité des éléments, considérée comme équivalence des atomes, a fait dire : Mais l'oxygène = 16 se substitue ou se combine à l'hydrogène; la théorie des équivalents n'avancait-elle pas le même fait en disant : l'oxygène = 8, et se substitue ou se combine à 1 d'hydrogène? Non, car vous négligez la notion de la molécule; du moment que la molécule de l'eau est 18, la

plus petite quantité d'oxygène qui existe dans la molécule de l'eau est 16; quant à la substitution, les faits nous prouvent que jamais 8 d'oxygène ne se substituent dans une molécule à 1 d'hydrogène; c'est toujours une quantité d'oxygène égale à 2 fois 8 qui remplace deux atomes d'hydrogène. Dire que 8 d'oxygène se substituent à 1 d'hydrogène, c'est faire prévoir, par exemple, un composé intermédiaire entre l'alcool et l'acide acétique, et dérivant de l'alcool par la substitution de 8 d'oxygène à 1 d'hydrogène. Or tout le monde s'accorde pour reconnaître qu'un tel composé ne saurait exister, qu'il n'y a en chimie *aucun fait*, qui puisse amener à faire prévoir son existence.

Si nous avons tant insisté sur l'emploi mauvais du mot équivalent au commencement de ce travail, c'est que ce mot trouve ici sa véritable acceptation par l'équivalence des atomes.

Les atomes ont donc des équivalences différentes, des atomicités qui varient d'un atome à l'autre; de plus, dans chaque atome, la puissance d'affinité ne se manifeste pas toujours tout entière. Quand l'atomicité maximum d'un corps est manifestée dans un composé, on dit que celui-ci est saturé.  $C^4H^4$  est un corps saturé; aux quatre points d'affinités du carbone, se sont attachés 4 atomes d'hydrogène.

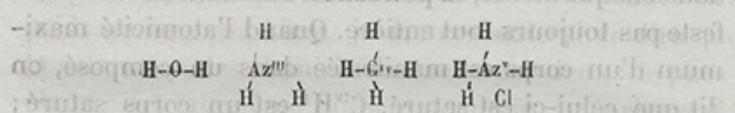
Supposons au contraire le corps  $C^4H^2$  il est évident qu'il pourra fixer 1 atome diatomique ou 2 atomes monoatomiques : le groupement  $C^4H^2$  fonctionnera donc comme diatomique.

*L'atomicité des éléments amène à montrer, à expliquer l'atomicité des radicaux.* L'atomicité des radicaux est due à la non-saturation des éléments polyatomiques con-

tenus dans le radical. Ainsi,  $\text{CH}_3$  sera monoatomique,  $\text{H}\ddot{\text{O}}$  monoatomique,  $\text{AzH}_3$  diatomique.

Quant à l'atomicité des groupements ou radicaux qui renferment plusieurs éléments polyatomiques, nous y reviendrons après avoir parlé de ce que nous avancions plus haut; à savoir: que l'*atomicité des éléments* nous permet d'aborder le problème de la constitution des molécules.

Soit la molécule de l'eau  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ , les deux atomes d'hydrogène y sont, chacun soudé à un des points d'attache de l'oxygène: écrivons l'eau  $\text{HOH}$ , et nous montrons ainsi que dans l'eau, les 2 atomes d'hydrogène ne sont pas unis l'un à l'autre, mais ils sont unis par l'intermédiaire de l'oxygène diatomique. C'est de même par l'intermédiaire d'éléments polyatomiques, que se fixent les atomes de l'hydrogène, au nombre de trois dans la molécule  $\text{Az}^{\text{III}}\text{H}^3$ , de quatre dans la molécule  $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}^4$ , de cinq dans le chlorure d'ammonium: les formules ci-dessous représentent la constitution de ces molécules, ce sont des formules de structure:



Si l'oxygène (atome) échange ses deux affinités avec un autre atome d'oxygène, il constitue la molécule d'oxygène  $\text{O}^{\text{II}}=\text{O}^{\text{II}}$ . Que ces atomes s'attachent par un seul de leurs points d'affinités, on aura un groupement où 2 affinités s'échangeront, mais où 2 affinités resteront vacantes  $\leftarrow\text{O}-\text{O}\rightarrow$ . Qu'à chacune de ces places vacantes, représentées par des flèches, s'attache 1 atome d'hydrogène, on aura  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , c'est-à-dire le bioxyde d'hydrogène; les 2 atomes d'hydrogène sont fixés dans la mo-

molécule par l'intermédiaire de 2 atomes d'oxygène. Le même raisonnement s'applique au carbone : si 2 atomes de carbone tétra-atomique se soudent en échangeant une affinité,  $C^2$  sera hexatomique ; la somme des affinités du carbone était égale à 8 ; par l'échange réciproque d'une affinité, cette somme devient égale à 6.  $C^2H^6$  sera par conséquent saturé, et les atomes d'hydrogène seront unis dans la molécule par l'intermédiaire des deux atomes de carbone ; si à ces 2 carbones soudés ensemble se joignent seulement 4 atomes d'hydrogène, 2 affinités seront encore vacantes, et la molécule  $C^2H^4$  fonctionnera comme diatomique.

Il serait facile de multiplier ces exemples et d'étendre ces notions à d'autres corps, mais je ne dois pas faire l'histoire de l'atomicité des éléments et des radicaux : il fallait seulement montrer les conséquences des poids atomiques que nous avons adoptés. Ils servent à préciser la notion de l'équivalence des atomes, et permettent de savoir quelque chose de l'arrangement des atomes dans la molécule.

Ainsi nous voilà rendus à l'étude du problème de la structure de la molécule, regardé jusqu'alors non-seulement comme insoluble, mais aussi comme inabordable.

#### *Volumes moléculaires; volumes atomiques.*

Nous savons qu'à l'état gazeux les molécules occupent un égal volume : sous la forme solide ou liquide, les molécules occupent des volumes différents.

On a appelé volumes moléculaires les rapports de ces volumes entre eux ; de même les atomes ont des volumes

différents, et les rapports constituent les volumes atomiques.

En divisant les poids moléculaires des corps par la densité, on obtient les volumes moléculaires.

Afin de comparer les volumes moléculaires des corps, il est nécessaire de prendre ceux-ci dans des conditions semblables; pour les liquides, on doit les rapporter à des températures où ils ont une même tension de vapeur, c'est-à-dire à leur point d'ébullition.

La détermination du volume moléculaire d'un liquide exige donc la connaissance de son point d'ébullition, de sa densité à une basse température, et de son coefficient de dilatation jusqu'à la température à laquelle il bout.

M. Hermann Kopp (1) a calculé, d'après ces données, un grand nombre de volumes moléculaires. Il les a rapportés au volume moléculaire de l'eau =  $\frac{1}{7} = 18$ .

Il a reconnu que :

I. Les volumes moléculaires des composés homologues différant par  $n \text{ CH}_2$ , diffèrent entre eux de  $n$  fois 22 environ.

II. Les liquides isomères appartenant au même type ont le même volume moléculaire.

III. Le remplacement de  $\text{H}^2$  par  $\Theta$  ne modifie pas le volume moléculaire.

IV. Il en est de même de la substitution de  $\text{G}'$  à  $\text{H}^2$ .

De ces faits que le volume moléculaire de  $\text{CH}_2$  est 22,

(1) H. Kopp (voir Gerhardt. *Traité de chimie organique*, t. IV, p. 856).

et que G remplace H<sup>2</sup>, sans faire varier le volume moléculaire, M. Kopp a conclu que le volume atomique du carbone est  $\frac{22}{2} = 11$ , et le volume atomique de H,  $\frac{12}{4} = 5,5$ .

Du volume moléculaire de l'eau bouillante 18,8 en retranchant 11 pour H<sup>2</sup>, on a 7,8 pour le volume atomique de l'oxygène.

Si l'on déduit le volume atomique de l'oxygène, du volume moléculaire de l'aldéhyde, on trouve que dans l'aldéhyde, l'oxygène a un volume atomique égal à 12,2.

Les espaces occupés par les atomes dans les corps composés varient donc suivant qu'on les considère, dans des composés différents.

D'après M. Naquet, il n'y a rien d'étonnant dans ce fait. Le volume atomique comprend, outre le volume de l'atome lui-même, le vide qui entoure cet atome, et on comprend que, dans des composés différents, les atomes d'oxygène soient plus ou moins éloignés des atomes d'espèces différentes.

M. Kopp, d'après les volumes atomiques des corps simples, donne la formule générale suivante pour avoir le volume moléculaire d'un composé G<sup>a</sup>H<sup>b</sup>O<sup>c</sup>O<sup>d</sup>; O<sup>c</sup> représente l'oxygène de substitution, O<sup>d</sup> l'oxygène d'addition.

$$11a + 5,5b + 12,2c + 7,8d.$$

Le volume moléculaire et le poids moléculaire connus nous permettraient de calculer la densité des corps, car  $V = \frac{p}{D}$ , d'où  $D = \frac{p}{V}$ .

La formule de M. Kopp ne peut avoir qu'une utilité très-restreinte, puisqu'un même élément y entre pour deux valeurs différentes.

(1) A. Naquet, *Principes de chimie*, p. 671.

équivalents. — Quantité de corps équivalente à une quantité de corps H<sub>2</sub> dans les rapports H<sub>2</sub> : 1 est égale au rapport des volumes moléculaires de ces deux corps. M. Kopp a calculé que le rapport des volumes moléculaires de l'acide sulfurique et de l'eau est de 1,0000000000000001. — Densité, ou volume moléculaire de l'eau = 1,0000000000000001. — DÉVELOPPEMENT HISTORIQUE DES NOTIONS D'ÉQUIVALENT, D'ATOME, DE MOLÉCULE.

Équivalents : Wenzel, Richter. — Loi des proportions multiples ; des atomes. — Loi des volumes. — Poids atomiques de Berzelius. — Abandon de la théorie atomique. — Poids atomiques de Gerhardt. — Nouveaux poids atomiques.

#### Équivalents : Wenzel, Richter.

Tout ce que nous savons de la constitution chimique des corps a pour point de départ nécessaire une vérité importante, qui se fit jour tardivement dans la science :

« Tous les corps se combinent en proportions définies. »

Ce n'est qu'au siècle dernier que cette vérité nous fut acquise ; elle est due aux travaux mémorables de Wenzel et de Richter.

En 1699, Homberg, il est vrai, avait tenté de déterminer les quantités d'acides différents qui saturent une même quantité de carbonate de potasse ; mais il n'arriva qu'à des résultats inexacts, peu comparables entre eux, et ses recherches n'eurent aucune influence sur celles de même ordre qu'on exécuta près d'un siècle après. Il faut reconnaître néanmoins que c'est la première tentative, qui ait été faite pour déterminer ce que l'on appela plus tard les équivalents des acides.

Wenzel (1777) s'occupa d'un phénomène qui avait frappé tous les chimistes : « Deux sels neutres conservent leur neutralité après s'être mutuellement décomposés. »

Il prouva par des analyses d'une remarquable exactitude que les rapports relatifs entre les bases qui saturent un même acide, sont les mêmes pour tous les acides. Ainsi, 123 parties de chaux et 222 parties de potasse neutralisent 246 parties d'acide azotique. Elles sont par conséquent équivalentes entre elles, dans leurs combinaisons avec l'acide azotique; de même pour saturer 181 parties d'acide sulfurique, il faut 123 parties de chaux et 222 parties de potasse. Les rapports de la chaux et de la potasse dans leurs combinaisons avec les acides sont donc identiques.

Réciproquement, les quantités d'acide azotique et d'acide sulfurique, qui satureront un même poids de potasse seront dans le même rapport, que les quantités de ces acides nécessaires à la saturation d'une autre base.

La neutralité des sels neutres après leur décomposition s'explique donc facilement. Quand l'azotate de chaux et le sulfate de potasse réagissent, l'acide sulfurique s'empare de la chaux, et met en liberté une quantité de potasse juste nécessaire pour saturer l'acide azotique, qui existait dans l'azotate de chaux.

Puisque ces quantités de potasse et de chaux se remplacent dans des sels en conservant la neutralité de ceux-ci, on les a regardées comme équivalentes; on voit que la notion d'équivalence a été introduite en chimie par les travaux de Wenzel.

Bergmann paraît avoir entrevu les proportions chimiques dans ses recherches sur la précipitation réciproque des métaux; préoccupé des théories du phlogistique, il publia une dissertation sous ce titre : *De diversis phlogisti quantitate in metallis* (Upsal, 1782). — Et, de ses travaux, il tira la conclusion suivante : « *Phlo-*

*gisti mutuas quantitates præcipitantis et præcipitandi ponderibus esse inversæ proportionales.*

J.-B. Richter, chimiste de Berlin, reprit vingt ans après Wenzel (de 1792 à 1802) l'étude de la proportionnalité des bases et des acides, dans la formation des sels neutres. Il observa, comme Wenzel, la permanence de la neutralité après les décompositions réciproques des sels neutres, et l'expliqua de la même manière. En outre il s'occupa de la précipitation des métaux les uns par les autres, remarqua que dans ces précipitations la liqueur reste neutre; il sut donner de ce fait une explication fort juste, en montrant qu'il y a un rapport constant entre la quantité d'un acide saturant des poids de diverses bases, et la quantité d'oxygène contenue dans la base.

On doit à Richter les premières tables d'équivalents : il détermina les poids de bases nécessaires pour saturer 1,000 parties d'acide azotique, 1,000 parties d'acide sulfurique, etc. Il établit les séries représentant les quantités d'acides nécessaires pour saturer 1,000 parties de potasse, 1,000 parties de chaux, etc., mais il était inutile de tant multiplier les séries, puisqu'on pouvait obtenir la proportionnalité de toutes ces quantités. En effet si l'on dresse, d'une part, une colonne renfermant les quantités de différentes bases qui saturent un même poids d'acide, on reconnaîtra, d'autre part, que le poids d'un acide quelconque, qui saturera l'une de ces bases, saturera également toutes les autres.

Ces quantités sont donc proportionnelles entre elles; et *les corps se combinent en proportions définies*. Outre cette loi indispensable, il fut introduit l'idée d'équivalence appliquée seulement alors aux acides et aux bases.

Dans les écrits de Lavoisier, on ne trouve rien sur les proportions chimiques. Il est probable cependant qu'il les soupçonnait, car, en parlant des combinaisons du soufre avec l'oxygène, il s'exprime ainsi :

« Ces deux acides ont chacun leur degré de saturation ; le premier constitue l'acide sulfureux, le dernier constitue l'acide vitriolique, sans qu'il n'y ait aucun intermédiaire entre le soufre et l'acide sulfureux, entre l'acide sulfureux et l'acide vitriolique ; et pour convertir l'un dans l'autre, il suffit d'ajouter du principe oxygène à l'acide sulfureux et d'en retrancher à l'acide vitriolique. » (*Mémoires de l'Académie*, 1782, p. 533.)

Quoi qu'il en soit « Wenzel doit conserver la gloire entière et pure d'avoir établi que dans les réactions des sels, rien ne se perd, rien ne se crée, soit comme matière, soit comme force chimique » (Dumas) Et cependant, le livre de Wenzel resta dans l'oubli le plus complet. Il venait malheureusement à une époque où tous les esprits étaient occupés des idées nouvelles, qui venaient battre en brèche la théorie du phlogistique.

Wenzel passa inaperçu, car il n'apportait aucune pièce au débat qui passionnait le monde savant.

Quant à Richter, ses conclusions ne pouvaient être acceptées sans contrôle ; il mêla, en effet, de nombreuses erreurs aux faits positifs qu'il apportait, et il fut loin d'avoir cette exactitude d'analyses, qui distingue Wenzel.

Berthollet repoussa la loi des proportions définies ; et en s'appuyant sur un grand nombre d'analyses qu'il croyait exactes, il admit que les éléments peuvent se combiner en toutes proportions. Il trouva dans Proust un adversaire éloquent et convaincu, et il dut recon-

naître enfin la loi des *proportions définies* qui allait bientôt se compléter par la loi des proportions multiples.

*Loi des proportions multiples; atomes.*

En 1789, un savant irlandais, nommé Higgins, publia un ouvrage sur la comparaison de la théorie philosophique et de la théorie antiphlogistique : il établit que les corps sont composés de particules ou atomes et, suivant lui, un nouvel atome d'oxygène ajouté à un oxyde, c'est-à-dire à un corps composé d'un atome de radical et d'un atome d'oxygène, produit un nouveau degré d'oxydation. Il se contenta de poser cette hypothèse.

Dalton reproduisit la notion des atomes, mais il la soutint d'une nouvelle loi, et donna la première table des nombres proportionnels des corps simples. (Les poids donnés aux atomes par Dalton ne représentaient, en effet, que des rapports pondéraux.)

*Lorsque deux corps simples qui composés forment ensemble plusieurs combinaisons, le poids de l'un étant constant, les poids de l'autre varient suivant des rapports très-simples.*

Telle est la loi des proportions multiples. Ainsi, dans les cinq combinaisons de l'azote et de l'oxygène, on voit que pour un même poids d'azote, les poids de l'oxygène sont dans les rapports simples 1, 2, 3, 4, 5.

Le protoxyde d'azote renferme :	Azote	14	Oxygène	8
Le bioxyde	—	Azote	14	Oxygène 16
L'acide azoteux	—	Azote	14	Oxygène 24
L'acide hypoazotique	—	Azote	14	Oxygène 32
L'acide azotique	—	Azote	14	Oxygène 40

Dalton supposa, comme Higgins, que la matière est composée de particules indivisibles ou d'atomes, et que

la formation des composés chimiques résulte de la juxtaposition de ces atomes.

Il admit que les atomes élémentaires se combinent de préférence un à un; quand deux substances ne donnent qu'une combinaison, celle-ci est formée d'un atome de chacun des corps constituants.

Il expliquait ainsi le fait des proportions définies et des proportions multiples. Comme les poids de ces atomes représentent les rapports pondéraux d'après lesquels se combinent les éléments, il choisit l'hydrogène pour unité de poids; il calcula les poids de ces atomes, en se basant sur la convention admise plus haut, que lorsque deux éléments ne donnent qu'une combinaison, elle est formée d'un atome de chacun.

Comme Dalton ne considérait pas autre chose que des rapports pondéraux, les poids atomiques n'étaient que des nombres proportionnels, et c'est lui qui en dressa la première table.

Dalton a donc donné à la chimie la notion de l'atome, et la loi si importante des proportions multiples : c'est en 1804 qu'il les fit connaître.

*Loi des volumes.*

En 1803, Humboldt et Gay-Lussac reconnaissent que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Gay-Lussac poursuivant l'étude des combinaisons des gaz, établit la loi des volumes, dont nous rappellerons l'énoncé :

« Il y a un rapport simple entre les volumes de deux gaz qui se combinent. »

Il y a un rapport simple entre les volumes des gaz qui

se combinent et le volume de la combinaison formée, prise à l'état gazeux. »

« Si l'on substitue le nom d'atome à celui de volume, on trouve dans la découverte de Gay-Lussac une preuve des plus directes en faveur de l'hypothèse de Dalton » (1).

Gay-Lussac regarda les gaz comme formés d'atomes qui se combinent en proportions simples et constantes ; il venait ainsi appuyer les idées de Dalton, et pourtant celui-ci tenta vainement de prouver que la théorie de Gay-Lussac était erronée.

Ces lois découvertes par Wenzel, Richter, Dalton et Gay-Lussac furent mises à contribution par Berzelius, qui édifica un système complet de notation et de poids atomiques.

#### *Poids atomiques de Berzelius.*

Berzelius adopta l'hypothèse de Dalton : « Si, n'ayant pas l'esprit préoccupé des doctrines d'une école philosophique quelconque, dit-il, nous tâchons de nous faire une idée de la cause des proportions chimiques, celle qui se présente à nous comme la plus vraisemblable et la plus conforme à notre expérience générale, c'est que les corps sont composés de particules, qui, pour être toujours d'une même grandeur et d'un même poids, doivent être mécaniquement indivisibles, et qui s'unissent de telle manière qu'une particule d'un élément se combine avec une, deux, trois parties d'un autre. Cette idée si simple et si aisée à concevoir explique tous les phénomènes des proportions

(1) Berzelius, *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, 1819, p. 14.

« chimiques, ceux particulièrement qu'on appelle les « proportions multiples » (1).

Et plus loin (page 23) : « Les corps étant formés d'éléments indécomposables, doivent l'être de particules dont la grandeur ne se laisse plus ultérieurement diviser, et qu'on peut appeler *particules, atomes, molécules, équivalents chimiques*. Je choisirai de préférence la dénomination d'atome. »

Berzelius prend le mot d'atome dans le sens philosophique du mot, matière indivisible; mais pour les corps simples il ne fait pas de distinction entre l'atome et la molécule. Les atomes de deux éléments se juxtaposant pour donner les corps composés, ceux-ci constituent pour lui des atomes composés du premier ordre; mais ces atomes composés du premier ordre se juxtaposent eux-mêmes, et donnent des atomes composés du second ordre.

Berzelius détermina les poids atomiques, d'après les analogies chimiques et d'après la loi des volumes de Gay-Lussac. Confondant les molécules et les atomes dans les gaz simples, il admettait aussi que les gaz renferment à volumes égaux le même nombre d'atomes, et que par conséquent, les poids atomiques sont proportionnels aux densités. Nous avons vu plus haut que cette relation n'est pas générale, mais qu'elle est vraie pour la plupart des corps simples, parce qu'ils renferment presque tous, deux atomes par molécule. Berzelius calcula donc un certain nombre de poids atomiques d'après les densités gazeuses; pour les autres, il se borna aux analogies chimiques. Il remarqua que

(1) *Loc. cit.*, p. 21.

les premiers degrés d'oxydation de quelques métaux, tels que le zinc, le plomb, le bismuth, le cuivre et le mercure; ou ne s'unissent point aux acides, ou sont décomposés par eux; il admis que ces premiers degrés d'oxydation étaient  $2R+O$ , car il est plus conforme aux probabilités que  $2R+O$  sépare un R, et que l'affinité la plus forte soit  $R+O$ . Il considéra alors les bases fortes comme étant composées d'un atome de radical et d'un atome d'oxygène.

Bientôt les lois physiques nouvelles vinrent fournir de nouveaux procédés pour la détermination des poids atomiques: la loi des chaleurs spécifiques (1819), et surtout la loi de l'isomorphisme.

L'ensemble des poids atomiques donnés par Berzelius et les considérations sur lesquelles était fondée leur détermination, constituèrent la théorie atomique. Berzelius avait d'abord donné le nom de «théorie corpusculaire» à la théorie des atomes, et il en avait distingué la théorie des volumes. Ainsi, disait-il, dans l'eau il y a 1 atome d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, mais l'atome d'hydrogène représente 2 volumes, tandis que celui de l'oxygène représente 1 volume; l'atome de l'hydrogène est un atome double!

Berzelius admettait que toutes les combinaisons se font par juxtaposition. Comme dans l'eau 2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 volume d'oxygène, l'atome d'oxygène est double; et conséquent avec ce principe, Berzelius disait: dans l'acide chlorhydrique 1 atome double d'hydrogène se combine avec 1 atome double de chlore. Cet atome était double, parce qu'il représentait 2 volumes, mais aux yeux de Berzelius, il était indivisible.

Berzelius avait donc une notation qui correspondait aux lois des volumes et aux équivalents. Le poids atomique de l'oxygène étant 100, celui de l'hydrogène était 6,25, le rapport de 100 à 6,25 étant celui de 16 à 1, c'est-à-dire égal au rapport de la densité du premier gaz à celle du second, on voit que le poids atomique de l'hydrogène était calculé d'après la densité gazeuse. C'est par là que Berzelius distinguait les poids atomiques des simples rapports pondéraux, calculés par Dalton, vérifiés et corrigés par Wollaston qui leur donna le premier le nom d'équivalents. Il écrivait l'hydrogène H, en considérant son poids atomique 6,25; mais dans les combinaisons où d'après lui l'hydrogène entrat pour une valeur double, il l'écrivait  $H = H^2$ , et  $HO$  devenait le symbole de l'eau. Alors le symbole H avait une valeur égale à 12,50 : c'était un équivalent.

L'erreur de Berzélius dans l'adoption de ses atomes doubles venait, ainsi que nous l'avons dit, de ce qu'il comprenait la formation des corps composés, par la simple juxtaposition des éléments. Aussi ne rapportait-il pas les corps au même volume de vapeur, et tandis qu'il écrivait l'eau  $H^2O$  égale à 2 volumes, l'acide chlorhydrique était  $H'Cl'$  et était représenté par 4 volumes de vapeur.

Nous n'avons pas à rappeler les théories électro-chimiques que Berzelius introduisit dans la science; nous voulions faire connaître seulement le sens qu'il attribuait au mot atomes, et la théorie atomique qu'il conçut.

Avant de quitter le grand chimiste suédois, il ne faut pas oublier qu'il créa les symboles et les formules chimiques : nous lui sommes redevables de ce moyen commode et abrégé de figurer les réactions des corps.

*A bandon de la théorie atomique.*

La théorie atomique régnait depuis plus de vingt ans dans la science, mais l'adoption fausse d'atomes doubles engagea un grand nombre de chimistes à la rejeter. Gmelin (vers 1840) le premier fit ce raisonnement : puisqu'il y a des atomes doubles dont les atomes simples ne sont pas connus, il faut rejeter les poids atomiques de ces atomes simples ; et comme le poids de ces atomes doubles est celui des équivalents, revenons à la notation en équivalents.

Il y avait là une objection sérieuse, mais elle tombe devant cette considération que les poids atomiques de Berzelius sont appuyés sur la théorie des volumes. En reprenant les équivalents, c'est-à-dire les simples rapports pondéraux, on masquait les relations de volumes, on ne tenait nul compte des lois de Gay-Lussac.

Les objections de Gmelin rallièrent un grand nombre de chimistes, et bientôt la notation en équivalents remplaça partout la notation atomique. Aujourd'hui encore elle réunit de nombreux adeptes, et cependant peu d'années après les critiques de Gmelin, il s'était levé un nouveau champion qui devait remettre en honneur la théorie atomique.

*Poids atomiques de Gerhardt.*

La première critique que fit Gerhardt de la notation en équivalents, porta sur la formule de l'eau et celle de l'acide carbonique. Il n'existe pas une réaction en chimie organique où il s'élimine HO ou CO<sub>2</sub>; il s'élimine toujours 2HO ou 2CO<sub>2</sub>; puisque la plus petite quantité

d'eau qui s'élimine est  $2\text{HO}$  cette quantité représente la molécule de l'eau, de même que  $2\text{CO}_2$  représente la molécule de l'acide carbonique. — Il y a donc une erreur dans la fixation des nombres proportionnels du carbone et de l'oxygène, et l'eau doit être  $\text{H}_2\text{O}$  l'acide carbonique  $\text{GO}_2$ , dans lesquels, G a une valeur égale à 12, O une valeur égale à 16, H étant 1. Il revenait ainsi aux poids atomiques de Berzelius, en doublant les équivalents de l'oxygène, du carbone, du soufre, du sélénium, pour en faire des poids atomiques.

Ces nouveaux poids atomiques étaient en rapport avec la loi des volumes de Gay-Lussac. Mais pour les métaux, Gerhardt adopta un autre point de vue.

Dans la notation en équivalents, le nombre proportionnel d'un métal était la quantité de ce métal qui se combine à 8 d'oxygène pour donner un protoxyde, le symbole O représentant 8, on calculait l'équivalent du métal de la formule  $\text{MO}$ .

Berzelius les rapportait à un poids 16 d'oxygène (1) et calculait le poids atomique de la formule  $\text{MO}$ , O étant le symbole de l'oxygène égal à 16.

Gerhardt, développant une vue de Laurent, compara tous les oxydes à l'eau, et déduisit leurs poids de la formule  $\text{M}^2\text{O}$ . Le rapport étant le même que celui de  $\text{MO}$ , les poids atomiques des métaux donnés par Gerhardt se confondent avec les nombres proportionnels de la théorie des équivalents, et sont la moitié de ceux qu'avait adoptés Berzelius.

(1) Nous transformons ici, pour simplifier, les rapports de Berzelius. Celui-ci prenait l'oxygène égal à 100, et l'hydrogène égal à 6,25; nous conservons le même rapport en prenant l'oxygène égal à 16 et l'hydrogène égal à 1.

On a vu plus haut, pourquoi Berzelius représentait certains corps par deux volumes de vapeur, et d'autres par quatre; il pensait que les combinaisons se font par addition moléculaire. Gerhardt au contraire dit : « toutes les combinaisons se font par double décomposition ; » et alors il compara tous les corps sous le même volume gazeux; il les rapporta à deux volumes de vapeur. Il introduit ainsi la notion de la molécule. Il est inutile de répéter les arguments donnés précédemment, pour établir que la combinaison des corps simples se fait par double décomposition et non par juxtaposition. Ampère et Dumas avaient déjà l'un et l'autre énoncé cette vue; mais c'est Gerhardt qui l'a développée et qui l'a fait triompher.

Cependant Gerhardt allait trop loin en disant que toutes les réactions sont des doubles décompositions. Il y a également des combinaisons par additions moléculaires.

En résumé, Gerhardt remit en honneur la loi des volumes : 1<sup>o</sup> en doublant les équivalents du carbone, de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure; 2<sup>o</sup> en rapportant les formules des composés volatils à un même volume; enfin il définit la molécule et la distingua nettement de l'atome.

Cette notation régulière le conduisit, ainsi que Laurent, à la découverte de relations remarquables dans la composition des substances organiques :

*Dans toute substance organique représentée par deux volumes de vapeur, la somme des coefficients des nombres proportionnels de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et des corps halogènes, est représentée par un nombre pair.* C'est la loi des nombres pairs, à l'appui de la

quelle Laurent et Gerhardt apportaient plus de deux cents combinaisons organiques dont la densité à l'état de vapeur avait été déterminée avec précision. — Cette loi précieuse leur permit de corriger une foule de formules, car si la formule d'une substance carbonée ne présente pas les relations indiquées, entre la somme des coefficients d'hydrogène, d'azote et de corps halogènes, etc., cette formule doit être soupçonnée d'inexactitude.

C'est de même à Gerhardt qu'on doit la distinction établie au premier chapitre entre les nombres proportionnels et les équivalents proprement dits.

L'adoption des idées de Gerhardt a remis en honneur la théorie atomique.

Mais Gerhardt, entraîné par l'idée que tous les oxydes sont comparables à l'eau, dédoublait tous les poids atomiques des métaux donnés par Berzélius. Il négligeait les ressources que donne la loi de Dulong et Petit.

#### *Nouveaux poids atomiques.*

C'est M. Regnault qui, par ses remarquables travaux sur les chaleurs spécifiques, proposa des poids atomiques en rapport avec la loi de Dulong et Petit, et avec la loi qu'il découvrait lui-même. Mais, ne se préoccupant nullement des théories atomiques, il les appela nombres proportionnels thermiques. En parlant des chaleurs spécifiques, nous avons déjà montré que les nombres proportionnels thermiques sont dans les mêmes rapports que les nouveaux poids atomiques. Il est donc inutile de revenir sur ce point.

M. Regnault ne réussit pas à faire adopter les nom-

bres proportionnels thermiques, et lui-même employa les anciens équivalents dans son *Traité de Chimie*.

Le système de poids atomiques aujourd'hui adopté diffère de celui de Gerhardt en ce que les poids de tous les métaux, autres que le sodium, le potassium, l'argent, sont doublés ; ils correspondent et aux poids de ces métaux qu'avait adoptés Bérzélius, et à ceux qu'on déduit de la loi de Dulong et Petit.

M. Cannizzaro, en 1857, proposa le premier de doubler les poids atomiques donnés aux métaux par Gerhardt : on a toujours, dit-il,  $Hg^2$  ou  $Zn^2$  dans les formules de chimie organique, si l'on adopte les nombres proportionnels de Gerhardt. Puisque  $Hg^2$  est la plus petite quantité de mercure qui puisse exister dans les molécules, le poids atomique du mercure doit être 200, et représenté par  $Hg$ . Déduit de la densité de vapeur du chlorure mercurique, le poids atomique du mercure doit être encore 200. Si l'on veut être fidèle à la théorie d'Ampère, la molécule du chlorure mercurique est  $Hg^2Cl^2$  ( $Hg = 100$ ). La plus petite quantité de mercure qui existe dans cette molécule est donc 2 fois 100.

La connaissance de nouveaux composés organo-métalliques volatils permit d'établir des poids moléculaires certains, et on en déduisit, en suivant la voie ouverte par M. Cannizzaro, les nouveaux poids atomiques des métaux qui, nous le savons, s'accordent avec la loi des chaleurs spécifiques.

Mais de ces nouveaux poids atomiques, naquit la notion de l'atomicité. Grâce aux travaux de MM. Cannizzaro, Wurtz, Odling, Kekulé, Williamson, furent créées ces théories nouvelles de l'atomicité des éléments et de l'atomicité des radicaux. Nous n'avons eu à parler de

l'atomicité que comme conséquence des nouveaux poids atomiques; nous n'avons donc pas à en faire l'historique détaillé. Mais ce sont ces déductions originales et inattendues qui donnent de l'importance aux nouveaux poids atomiques adoptés aujourd'hui.

Puisque les équivalents de Wollaston, et les poids atomiques de Berzelius et de Gerhardt ont été combattus tour à tour, puisqu'ils n'ont pu se fixer définitivement dans la science, les nouveaux poids atomiques ont-ils plus de chance de durée?

N'est-il pas permis de prévoir qu'ils seront eux-mêmes bientôt remplacés? Alors, disent les partisans des équivalents, contentons-nous de simples rapports pondéraux, afin d'éviter ces mutations incessantes, qui embarrassent l'esprit.

Mais la science n'a pas pour but d'édifier un système artificiel où se classent les faits. Elle ne veut pas d'explications par à peu près, des phénomènes.

Elle va, cherchant la vérité, elle fait un pas en avant chaque fois qu'elle découvre une analogie nouvelle, une fonction encore inconnue, et la chimie tout entière doit porter l'empreinte de ces vérités péniblement découvertes.

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

Après tout, ils ne sont pas aussi nouveaux qu'on paraît le croire; ils datent de Berzelius, et ne sont que ceux proposés par ce chimiste, et modifiés en partie, pour les mettre d'accord avec les lois découvertes dans la suite. Supprimez, en effet, du système de Berzelius

l'idée des atomes doubles, prenez la moitié du poids qu'il attribuait au potassium, au sodium, au lithium, au bore, et à l'argent, et vous aurez les poids atomiques actuels (1).

Ce fut donc à tort qu'on s'éleva contre les poids atomiques de Berzelius; quelques années plus tard les travaux de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques, en même temps que les progrès de la chimie organique eussent corrigé ce qu'ils avaient de défectueux, et rendu compte de ce qui paraissait obscur alors.

Pour qu'un autre système de poids atomiques remplace celui que nous adoptons, il faut que de nouvelles lois, de nouveaux rapports soient découverts; de plus, cet autre système ne devra masquer aucune des analogies qui ressortent des poids atomiques actuels. Jusque-là, ceux-ci doivent être généralement employés, car ils sont l'expression des plus récentes conquêtes de la chimie.

(1) Excepté pour le silicium et le zirconium dont Berzelius n'avait pu déterminer exactement les rapports pondéraux.

### BIBLIOGRAPHIE

- THENARD. Traité de chimie élémentaire, 3 vol., 6<sup>e</sup> édit.; Paris, 1836.—  
8<sup>e</sup> vol., page 409, philosophie chimique.
- DUMAS. Leçons de Philosophie chimique; Paris, 1837.
- CANNIZARO. Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova; Pisa, 1838.
- STRECKER. Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte; Brunswick, 1839.
- LOTHAR MEYER. Die modernen Theorien der Chemie; Breslau, 1864.
- WURZ. Leçons de Philosophie chimique; Paris, 1864.
- HOEFFMANN. Lessons of modern chemistry; Londres, 1865.
- EQUIVALENTS, ATOMES, MOLECULES.**
- WENZEL. Lehre von den Verwandtschaften (Théorie des affinités); Dresden, 1777.
- J.-B. RICATEA. Stoechiometrie, oder Messkunst chemischer Elemente (Stoechiométrie, ou art de mesurer les éléments chimiques, 3 vol., 1794).
- LE MÊME. Ueber die neuen Gegenstände in der Chemie (Sur les nouveaux objets de la chimie), ouvrage périodique, cahiers 7, 8 et 9, imprimés de 1796 à 1798.
- HIGGINS. A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories (1789).
- DALTON. New system of chemical philosophy, 2 vol.; Londres, 1804 à 1806.
- GAY-LUSSAC. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres, *in Mémoires d'Arcueil*; Paris, 1809, tome II.
- BERTELUS. Mémoires relatifs à la physique, à la chimie, à la minéralogie, t. III, IV, V, VI (en suédois).

- BERZELIUS. Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, 1813.
- Id. Essai sur les proportions chimiques; Paris, 1819.
- Id. Traité de chimie, édition française de 1831, t. IV, p. 311 et suivantes.
- AVOGADRO. Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent en combinaison. *Journal de physique et de chimie* (juillet, 1811), t. LXXIII.
- AMPÈRE. Annales de chimie, avril 1814.
- DULONG ET PETIT. Annales de chimie et de physique, 2<sup>e</sup> série, tome X, p. 395 (1819).
- RECAULD. Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés. *Annales de chimie et de physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LXXIII, p. 5 (1840).
- Id. 3<sup>e</sup> série, t. I, p. 129 (1844).
- Id. Note sur la chaleur spécifique du potassium. *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVI, p. 261 (1849).
- Id. Traité de chimie, 1831. Tome III, p. 6, 450 et suivantes.
- H. KOPP. Comptes rendus, t. LVI, p. 1231 (1863); *id.*, t. LVII.
- DUMAS. Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique. *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série; juin 1844.
- GERHARDOT. Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés. *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. VII, p. 129 (1842); *id.*, t. VIII, p. 238 (1843).
- Id. Précis de chimie organique, 2 vol.; Paris, 1844.
- Id. Introduction à l'étude de la chimie; Paris, 1848.
- Id. Traité de chimie organique, 4 vol. (Paris, 1854-1857), t. IV, 4<sup>e</sup> partie.



A. PARENT, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le Prince, 31.