

MADENIE DE PARIS.

THÈSES

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

LE 27 AOUT 1838.

.prefessours.

PAR J.-P. COVERBE,

de l'Adémie royals de Bordeaux.



ACADÉMIE DE PARIS.

PAGULTÉ DES SCIENCES.

présentées

MM. le baron Thenard. doyen, Lacroix, le baron Poisson, DE DOCTEUR ESSENTION Francœur, Biot. Beudant, SEEF TUOA TE Geoffroy Saint-Hilaire, Mirbel . Poncelet,

professeurs.

De Blainville, ob elsver elm had ab Pouillet, Constant Prevost, Dumas, Auguste Saint-Hilaire, Libri,

professeurs-adjoints,



#### PREMIÈRE THÈSE.

A M. Orfila,

Doyen de la Faculté de Médecine de Paris, Professeur de Chimie, Etc., etc.

Attachement et Reconnaissance.

A la Famille de Montebello.

Souvenir d'Amitié.

 inconvues, grait if no s'diend run avec detail aur les all-

#### FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE

sor de terre sonale un allegante de la monte della mon

# SULFURE DE CARBONE

ET DES XANTURES:

par I.-p. Couerbe.

dans from Studen at december pag andeue reparatel

Les combinaisons du sulfure de carbone (acide sulfocarbique) avec les alcalis et l'éther, les décompositions de ses sels, l'action du feu, des acides sur ces mêmes sels, présentent des réactions et donnent naissance à des composés jusqu'à présent peu connus. Dans le travail que j'ai publié sur ce sujet, je crois avoir bien fait comprendre les réactions de ce corps sur l'alcool de potasse; j'ai démontré, en esset, par des analyses exactes, qu'il se produit:

Du xanture de potasse,

Du sulfure de potassium,

De l'hyposulfite de potasse,

De l'eau et du charbon,

Ce mémoire fut destiné surtout à établir la théorie des réactions sulfocarbiques qui étaient complétement inconnues; mais il ne s'étend pas avec détail sur les diverses propriétés des composés qu'il renferme, et ne fait point mention des huiles qui proviennent de la distillation des xantures métalliques. Dans cet essai mon but est de faire connaître des propriétés des composés auxquels le sulfure de carbone donne lieu, et principalement d'étudier l'action de la chaleur sur les xantures en général.

Je ne considère point mes expériences comme complètes, le temps ne m'a pas permis encore de les approfondir; j'avais hâte de coordonner quelques faits, et les produits dont je traite sont si peu maniables, si difficiles dans leur étude, si désagréables par l'odeur tenace et repoussante qu'ils répandent, que ce n'est pas en peu de temps et en tous lieux qu'on peut se livrer à ces recherches.

On se rappelle sans doute la composition des xantures; j'en ai établi deux : une anhydre, et l'autre hydratée; la première représente les xantures proprement dits, et contient de l'éthène; la seconde renferme de l'éther. La différence devient claire par ces formules :

Xantures =  $C^8 H^8 + Pb O + C^4 S^4$ Hydroxantates =  $C^8 H^{40} O + K O + C^4 S^4$ 

Mais, depuis mon travail, de nouvelles expériences de MM. Zeize, Liebig, Pelouze, ont démontré que la composition des xantures et celle des hydroxantates.

est absolument la même, et que tous ces corps peuvent se représenter par une formule unique, = C<sup>8</sup> H<sup>10</sup> O, KO, C<sup>4</sup> S<sup>4</sup>.

La différence qui existe entre nos résultats porte sur un atome d'eau pour les xantures métalliques; cette erreur provient de l'impureté des sels qui m'ont servi dans mes expériences; car nous verrons plus bas, par de nouvelles analyses faites sur du xanture de plomb invariable dans sa composition, que mes premiers résultats sont, en effet, entachés d'une faible erreur. Je reprendrai plus loin cette question.

La découverte du sulfure de carbone est due à Lampadius, il le considéra comme composé de carbone, de soufre et d'hydrogène, et l'obtint par hasard en distillant des pyrites avec du charbon. Ce corps singulier, quoique composé de deux solides, est liquide, éthéré et très volatil. Il a reçu divers noms, et a donné matière à plusieurs très beaux mémoires. MM. Clément et Désormes, Berzelius, Cluzel, Vauquelin, le baron Thenard, Zeize, etc., ont tour à tour travaillé sur le sulfure de carbone.

MM. Clément et Désormes sont les premiers chimistes qui ont donné la véritable composition qualitative du sulfure de carbone, leurs expériences se trouvent à la suite de leurs intéressantes recherches sur le charbon; elles sont consignées dans les Annales de Chimie, tome 42, pag. Ce sont les premiers aussi qui ont donné un procédé direct et facile pour l'obtenir. En se servant de leur moyen et en remplaçant le tube de porcelaine par un tube de fonte de 3 pieds de lon-

gueur sur 3 ou 4 pouces de diamètre environ, et bien bourré de petits fragmens de charbon, on peut obtenir plusieurs livres de sulfure de carbone par jour. J'en ai fait l'expérience. Et, comme il est aisé de conduire plusieurs appareils en en disposant deux ou trois, en quelques heures on obtient des masses de produit qui distille comme de l'eau.

Ces tubes ne peuvent servir à plusieurs opérations, le soufre les attaque et les perfore souvent au bout de quelques heures. On peut remédier à cet inconvénient en enduisant leur intérieur d'une couche de lut composé de terre glaise, de sable et de fiente de bœuf.

M. Cluzel, dans un travail tout spécial sur ce corps, et portant principalement sur sa nature et sa composition intime, l'a trouvé, après de nombreuses expériences difficiles et compliquées, composé de :

Among to say oring	and demonstrated	Some Hadring Inches
Carbone	28,49	and admiranted
Hydrogène	5,86	and and and the
Azote	6,98	Palse Laborator
Radical soufre	58,67	same and the contract of the c

résultat bizarre, tent par la qualité des élémens trouvés que par leur proportion.

Mais la véritable composition du sulfure de carbone ne nous est connue que depuis les recherches de MM. Thenard et Vauquelin. Ces grands chimistes, chargés par l'Académie d'examiner le travail de M. Cluzel, ont trouvé, au moyen d'expériences simples, le sulfure de carbone composé de

Soufre 86 Carbone 14

Ce résultat a été fortifié plus tard par les analyses de MM. Berzelius et Marcet, qui ont donné

proportion de carbone 76,438 proportions de soufre 402,320

produisant en centièmes

Soufre 84,84 Carbone 15,16

nombres se confondant avec les résultats de MM. Thenard et Vauquelin.

Les analyses que j'ai faites moi-même conduisent à leur formule. Voici les données de mes expériences :

Eau obtenue 0,010
Acide carbonique 1,905

2° Sulfure de carbone 2,320 Eau 0,005 Acide carbonique 1,350

La quantité d'eau ici est accidentelle, et provient de l'air que j'ai fait passer sans être sec dans l'appareil après l'expérience En négligeant donc cette trace d'humidité, j'obtiens pour moyenne de ces analyses:

Carbone 16,205
Soufre 83,795

Tous ces essais prouvent bien que le liquide de Lampadius ne contient, en effet, que du soufre et du carbone dans les proportions indiquées par MM. Vauquelin, Thenard, Berzelius et Marcet.

Le point d'ébullition du sulfure de carbone est à 45°. Sa densité = 1,265. Celle de sa vapeur, comparée à celle de l'air, de 2,668. Elle a été déduite directement de l'expérience dont voici les données :

Différence du poids du ballon plein de vapeur sur le

ballon plein d'air	0,300
Température de la vapeur	590
Température de l'air	120
Pression atmosphérique	75,25
Air resté dans le ballon	0,0
Espace occupé par la vapeur	190 cent. cubes.

Le sulfure de carbone se comporte comme un acide, toutefois il ne se combine pas directement avec les bases, il a besoin d'une matière organique pour jouer véritablement ce rôle; c'est ainsi que, combiné à l'éther, à l'alcool, il peut s'unir aux acides métalliques.

Il y a deux manières de combiner le sulfure de carbone aux oxides; directement, en dissolvant l'oxide dans l'alcool, ou par double décomposition. Les alcalis solubles dans l'alcool ou l'éther se combinent directement. Nous connaîtrons ces diverses combinaisons sous le nom de sulfocarbéthérates ou sous celui de xantures.

midheig obeiens pour movenne de ces analyses : «

Carbone 16,205 Southe 83,795 d an oxide at Springue at are-

ne de l'oxide et le nouveau sel devensit

### Sulfocarbéthérate de potasse.

La préparation de ce sel est très simple, on y parvient en prenant

> 30 parties en poids de potasse, 36 à 40 parties d'alcool absolu, 40 parties sulfure de carbone.

On opère la dissolution de la potasse dans l'alcool, et on ajoute le sulture de carbone en agitant vivement le mélange dans un flacon. Le tout ne tarde pas à s'échauffer et à donner signe de cristallisation au bout de quelques minutes. Il faut avoir le soin de verser le mélange dans une capsule, afin de pouvoir enlever la masse cristalline après complète cristallisation. Lorsque le sel est cristallisé, ce qui a toujours lieu au bout de cinq à six heures, quand on agit sur deux ou trois onces de sulfure, on l'exprime au travers d'un linge et on le lave à l'éther, afin de le débarrasser d'un peu de sulfure de potassium qu'il contient. Le sel ainsi obtenu est très pur. Il est d'une couleur légèrement jaunâtre, d'une odeur et d'une saveur amère désagréable.

La nature de ce composé a été inconnue pendant longtemps. M. Zeize, à qui l'on doit la découverte des xantures, pensait que le sulfure de carbone enlevait de l'hydrogène à l'alcool, et qu'il se transformait ainsi en hydracide, que le sulfure était là dans un état particulier et jouant un rôle de radical, radical qu'il nomma xantogène, de ξανθος, jaune, parce qu'en effet ces sortes de combinaisons sont plus ou moins jaunâtres. Ce composé, en présence d'un oxide métallique analogue au plomb, au cuivre, perdait son hydrogène aux dépens de l'oxigène de l'oxide et le nouveau sel devenait un xanture. En un mot, M. Zeize avait appliqué là la théorie des chlorures et des hydrochlorates.

Dans mon mémoire j'ai consigné plusieurs analyses qui donnent la constitution exacte du sel de Zeize. Mes résultats coïncident parfaitement avec la théorie et avec les dernières expériences des savans qui les ont répétées. Je vais donner ici les résultats numériques de mes recherches. aloute le sulture de carbone en agrant

Les expériences propres à la détermination de la potasse donnent pour 100 : shearing the same to same the

dont la moyenne = 29,89.

Les recherches portant sur le carbone et l'hydrogène, ont produit pour 100, savoir:

	Pour le carbone.	Hydrogène.
IO	22,194	3,063
20	21,843	3,080
3°	21,286	3,108
4°	22,687	2,964

idens. M.

dont la moyenne égale :

couverie des

role de radio	on inacoi	particulier et
Carbone	22,250	nomina stant
Hydrogène	3,043	the sortes do

Quant au soufre, qui a été transformé en acide sulfurique et dosé par la baryte, j'ai obtenu pour 100:

1° 41,39 2° 41,66 3° 40,01 4° 39,18

d'où l'on tire pour moyenne 40,56.

De ces diverses données on arrive à la composition suivante :

Carbone 22,252

Hydrogène 3,053

Potasse 29,890

Soufre 40,245

Oxigène 4,803

Cette composition correspond à la formule C12 H10 O, S1, KO, qui devient, transformée en centièmes, égale à

Hydrogène 3,06

De la soupilla Potasse 29,24

Soufre 39,92

Oxigène 18 5,00

On voit de suite que cette composition correspond aussi à la formule rationnelle suivante : C<sup>8</sup> H<sup>10</sup> O, KO, C<sup>4</sup> S<sup>4</sup>, et qui représente :

acceptance of at. d'éther and C<sup>8</sup> H<sup>10</sup> O is a de consider at. d'éther at. d'

M. Zeize avait établi, comme j'ai eu l'occasion de le dire, que le sulfure de carbone entrait dans ces combinaisons à l'état de radical, etc. D'après mes recherches, ces idées, qui du reste ne sont appuyées d'aucune expérience directe, ne peuvent plus être soutenues.

De même que l'oxigène, le soufre peut former des acides en se combinant avec certains corps simples comme corps électro-négatifs; c'est un fait démontré et bien connu maintenant. Le carbone, en se combinant à r atome ou 2 atomes d'oxigène, constitue un oxide et un acide tous deux gazeux. Nous ne connaissons point de composition carbosulfurée correspondante à l'oxide de carbone; je ne doute pas cependant qu'elle ne puisse exister; mais l'acide sulfocarbique correspond exactement à l'acide carbonique, et doit lui être isomorphe. Pourquoi ne lui attribuerait-on pas alors des propriétés électro-négatives, faibles il est vrai, mais capables de s'exalter en présence de certaines bases? Pour moi je conviens que cette supposition me semble en harmonie avec les faits connus. Déjà le célèbre Berzelius lui a fait jouer ce rôle à l'égard des sulfures métalliques; il dénomme ces composés sulfocarbonates de sulfure. Ainsi donc, je dénommerai le sulfure de carbone acide sulfocarbique; le sel de Zeize sulfocarbates d'éther et de potasse. Mais ne peut-on pas admettre encore, et l'analogie ici est frappante, que l'éther et l'acide sulfocarbique constituent un acide particulier, et qui, à l'état de combinaison avec les bases, aurait le même groupement que les acides éthionique, iséthionique, etc.; comme ces acides, il contient i atome d'éther pour 2 atomes d'acide.

Telle est la manière dont les combinaisons sulfocarbiques devront être envisagées maintenant.

L'acide sulfocarbéthérique peut facilement s'isoler par les acides faibles; il suffit pour cela de dissoudre le sel et de décomposer la dissolution par l'acide sulfurique étendu de beaucoup d'eau; il se forme du sulfate de potasse, et il se produit un précipité oléagineux d'acide nouveau; on l'enlève au moyen d'une pipette ou d'un entonnoir à douille étroite.

Ce liquide a une odeur particulière très désagréable et persistante, il se décompose spontanément au bout de quelques minutes de préparation, en sulfure de carbone pur et en alcool hydraté. Cette décomposition se produit avec dégagement de chaleur au point de faire entrer le liquide en vive ébullition. Après cette réaction singulière, dont la cause est inconnue, il se forme deux couches distinctes à peu près d'égal volume. La couche inférieure est du sulfure de carbone pur. La couche supérieure se compose de sulfure de carbone, d'alcool et d'eau. L'analyse d'un pareil liquide a donné:

Couche supérieure 2,000
Acide carbonique 2,880
Eau 1,735

Le soufre a été dosé en brûlant le liquide dans l'eau régale, après l'avoir préalablement combiné à la potasse de manière à le fixer. Je m'y suis pris, du reste, comme pour l'analyse du sel de Zeize.

autant du mercaetan, que je crois exister tout fujunc dans les auts les ognons, etc., et des expériences oue jas

Liquide supérieur	0,900
Sulfate de baryte	1,010
Acide sulfurique	0,357
Soufre	0,143

nombres enfin qui, ramenés à 100, deviennent:

endimental beauty

-nasimali s adonos al

Parising September	Carbone	39,816
Tieste Agensantini	Hydrogène	9,623
800 90500 S. S.	Soufre	15,900
de tuodinamina	Oxigène	34,661

Ce résultat conduit à la formule C<sup>13</sup> H<sup>20</sup> O<sup>4</sup> S, qui, multipliée par 2, devient égale à C26 H40 O2 S2 = C24 H36 O6 + C2 S2 + H4 O2, indiquant enfin:

Iat	. sulfure de carbone	S <sup>2</sup> S <sup>2</sup>
3	d'alcool	C24 H56 O6
2	d'eau	Ha Oa

Nous avons dit plus haut que pendant la décomposition du xanture de potasse par les acides, il se répand une odeur fétide excitant le larmoiement. Cette odeur se rapproche beaucoup du mercaptan. L'acide, avant sa décomposition spontanée, conserve la même odeur; mais après sa transformation, elle prend celle du sulfure de carbone alcoolisé, et qui a la plus grande analogie avec l'odeur de l'esprit de cochléaria.

Ce rapprochement m'a conduit à penser que le sulfure de carbone pourrait bien faire partie du principe volatil de ces plantes, s'il ne le constitue pas à lui seul. J'en dirai autant du mercaptan, que je crois exister tout formé dans les aulx. les ognons, etc., et des expériences que j'ai

commencées à la campagne, pour m'en assurer, semblent singulièrement confirmer mes prévisions. Je donnerai suite à ces recherches plus tard (1).

Action du seu sur le xanture de potasse.

Si l'on distille le xanture de potasse dans un appareil en verre convenablement disposé pour condenser les produits liquides, il se produit des gaz composés de vapeur xantique très infecte, d'acide carbonique, d'oxide de carbone et d'hydrogène sulfuré, un produit liquide volatil au dessous de 100º de l'eau et d'huile xantique. Le résidu qui reste dans la cornue, soluble en entier dans l'eau, se compose de polysulfure de potassium et de charbon divisé. 100 de xanture de potasse ainsi distillés donnent 48,14 de sulfure potassique charbonneux soluble; le reste se compose des gaz et des liquides mentionnés.

Le sulfure de potassium charbonneux contenait

Carbone

9,449

Polysulfure

20,551

Le rapport du soufre au potassium, dans le polysulfure que j'ai analysé, est de:

Potassium 42,536

Soufre 57,464

Ces divers résultats ont été obtenus par l'alcool, qui

<sup>(1)</sup> M. Zeize a cherché, de son côté, à imiter plusieurs huiles essentielles; mais je n'ai en ce moment qu'une connaissance imparfaite de ces recherches.

dissout le polysulfure et laisse le charbon. L'acide chlorhydrique étendu isole avec plus de promptitude encore le charbon. Une fois le poids du charbon connu, il est aisé d'obtenir le poids du potassium à l'aide du chlorure fondu qui donne le poids du métal et par suite celui du soufre par soustraction.

Les produits liquides sont plus difficiles à analyser par l'incertitude où l'on est de savoir leur véritable état de pureté. Toutesois, je vais donner l'analyse de ces liquides tels que je les ai obtenus, promettant, si les circonstances me le permettent, de compléter leur étude. Comme je l'ai déjà mentionné, ils se composent,

1º d'huile xantique,

2º de beaucoup d'eau,

3º d'un liquide volatil au dessous de 100°,

L'eau occupe la partie inférieure.

#### De l'huile xantique.

On sépare l'huile xantique des autres liquides au moyen de l'entonnoir ou d'une pipette. Il est inutile de la soumettre à une nouvelle distillation pour la purifier. Elle est jaune, d'une odeur des plus désagréables analogue à celle du mercaptan, d'une saveur tout à la fois douce et piquante. Sans action sur l'oxide de mercure à froid. Sa distillation sur du chlorure de calcium donne du mercaptan pur. Très inflammable, et donnant par sa combustion de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide sulfureux. Elle pèse spécifiquement, la température étant à 16°,0,9068. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcol et l'éther. Son analyse a donné les résultats suivans :

Huile xantique 0,830

Acide carbonique 1,374

Eau 0,719

Acide carbonique 1,228

Eau 0,655

La moyenne de ces deux expériences donne pour 100 :

Carbone 45,374

Hydrogène 9,619

Soufre 45,007

dont la formule = C60 H76 S11. L'analyse calculée de cette formule ramène ces nombres :

Carbone 45,89
Hydrogène 9,58
Soufre 44,53

La formule qui découlait de mes premières expériences, faites à l'Hôtel-Dieu, était beaucoup plus simple, elle correspondait à du mercaptide de méthylène — C° H¹¹ S² + C⁴ H⁴. J'étais d'autant plus porté à croire que telle était la constitution de l'huile xantique, qu'en la distillant sur du chlorure de chaux j'avais obtenu du mercaptan pur. La formule C° H¹² S¹ + C¹ H⁴, calculée en centièmes, produit:

Carbone 47,73
Hydrogène 10,39
Soufre 42,28

Au reste, la formule provenant des premières analy-

ses, égale C. H. S., peut se décomposer de manière à produire du mercaptan; en effet, dans C. H. S., on trouve:

qui représente:

3 at. mercaptan =  $C^{34}$  H<sup>36</sup> S<sup>6</sup> 3 at. d'un sulfure d'hydrogène carboné =  $C^{13}$  H<sup>13</sup> S × 3 =  $C^{36}$  H<sup>36</sup> S<sup>5</sup>

2 at. acide sulfhydrique = H4 S2

D'ailleurs, il paraîtrait que cette huile ne se présente pas toujours la même, vu la quantité de soufre qui reste pour résidu dans la cornue, et dont une portion peut entrer en vapeur par une trop forte chaleur, et venir ainsi changer les rapports des élémens de l'huile xantique. C'est une question que j'approfondirai dans la continuation de mes recherches sur ces différens composés.

# Du liquide volatil au dessous de 100°.

Ce liquide est légèrement soluble dans l'eau; on l'obtient en distillant l'eau provenant de la décomposition du sel par le feu. Le liquide étant plus volatil, passe le premier et se condense dans le récipient disposé à cet effet. Il est incolore, d'une odeur xantique prononcée, d'une saveur douce, pesant spécifiquement 0,85117, ne contient point d'oxigène. Sa composition égale:

Carbone 40,537 Hydrogène 12,543 Soufre 46,919 et provient des deux analyses dont voici les données :

sornique. Une	Liquide Liquide	1,075
te potasse dis-	Acide carbonique	1,561 de mollande
eno que otracei	Eau o com	1,206
20 and 20	Liquide	0,885
oneb iss il an	Acide carbonique	1,310
l'étendre la dis-	Eau .	1,000

moosant le sul-

ntre de plemb:

La formule de ce composé = C59 H60 S7, qui conduit à ces nombres :

> 40,691 Carbone Hydrogène 12,456 Soufre 46,853

#### Des xantures métalliques.

Les xantures métalliques ont la composition du xanture de potasse, c'est-à-dire qu'ils contiennent :

1 at. d'éther. — C8 H10 O, and super of d'oxide. - mod te = MO, se sionion sulfure carbonique = St C. ansistantique

Leur préparation est très simple, elle consiste à mélanger ensemble deux dissolutions très étendues d'un sel métallique et d'un xanture de potasse de manière à obtenir une décomposition complète, et à laver ensuite le précipité à l'eau distillée. Ce précipité, bien lavé et séché, est le xanture pur.

Il est important de ne pas employer les dissolutions trop concentrées si on veut éviter une décomposition du xanture et obtenir la séparation d'une huile jaunâtre odorante analogue à l'acide hydroxantique. Une opération sur 200 grammes de xanture de potasse dissous dans 500 grammes d'eau, en réagissant sur une quantité correspondante d'acétate de plomb, ont produit la séparation de cette matière huileuse; mais l'agitation rapide a établi néanmoins la combinaison. Il est donc indispensable, d'après cette remarque, d'étendre la dissolution dans la préparation des xantures insolubles.

## Du xanture de plomb.

Le xanture de plomb se prépare en décomposant le sulfocarbéthérate de potasse par l'acétate neutre de plomb; il faut avoir le soin d'étendre les dissolutions pour éviter la production de la matière huileuse dont nous avons parlé.

Tel était le xanture qui m'a servi dans mes premières expériences; mais ce xanture est altérable et présente souvent des différences dans sa composition. Il noircit par le temps. C'est pour cela sans doute que mes premières analyses ont donné des écarts dans leurs résultats et m'ont conduit à admettre de l'éthène dans ce corps au lieu d'éther qu'il renferme véritablement.

On purifie le xanture de plomb en le faisant cristalliser dans l'alcool; pour cela on le traite par ce véhicule à la température de 45 à 50° seulement. Le xanture à cette chaleur se dissout et cristallise par refroidissement en longues aiguilles soyeuses, d'une couleur très légètement jaunâtre. En jetant le tout sur un filtre, on obtient les cristaux dans leur plus grand état de pureté. Il est important de ne pas porter l'alcool à l'ébullition, parce qu'à ce point une partie du xanture se décompose; il se forme du sulfure de plomb soluble, qui se précipite en même temps que les cristaux et les salit. Il faut une grande quantité d'alcool pour dissoudre une petite quantité de ce sel; à froid il n'en conserve aucune trace.

C'est sur du pareil xanture que j'ai expérimenté pour connaître définitivement sa composition; les analyses ont été faites devant MM. Blondeau et Loetcher, et les résultats sont si extraordinairement d'accord, que j'hésiterais à les offrir s'ils n'avaient été obtenus en présence de ces deux hommes instruits.

Je relate ces circonstances pour bien faire concevoir que, si dans mes premières expériences j'ai échappé un atome d'eau, il faut en accuser l'impureté du produit et non mes méthodes analytiques.

Eau 0,344

Acide carbonique 0,978

Composition pour 100:

Eau 0,203 = hydrogène 2,253

Acide 0,577 = carbone 15,954

Distillation de santure de plomb.

2° Xanture 2,000 Eau 0,407 Acide 1,150

Res et raveurs . 13

Pour 100:

Eau 0,203 = hydrogène 2,253
Acide 0,575 = carbone 15,899

La composition de ce xanture coıncide, en effet, avec celle du xanture de potasse, qui considère ces corps comme étant composés de :

I at	d'éther	468,752
1	d'oxide de plomb	1394,500
2	sulfure de carbone	957,516

d'où la formule C' Ht' O, Pb O, C4 S4, produisant en centièmes :

nes de ces deux hommes instruits.

16,262
2,210
49,447
28,531
3,550

Le xanture de plomb est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, insoluble et indécomposable dans l'éther, et très facilement destructible par le feu et les acides.

# Distillation du xanture de plomb.

260 grammes de xanture de plomb non cristallisé, chaussés dans une cornue, ont produit:

Substances liquides 45
Résidu 202
Gaz et vapeurs 13

Les liquides obtenus sont très complexes, et si on les soumet à la distillation dans un bain d'huile en observant la température, on remarque:

1° un liquide volatil à 60 40 40 40 40 un liquide volatil à + 140 40 un liquide volatil à + 200

Les trois premiers sont incolores, d'une densité peu différente de celle de l'eau; le quatrième est jaunâtre et beaucoup plus lourd que l'eau.

Il est extrêmement difficile de purifier ces divers produits; leur point d'ébullition est trop variable, et la quantité toujours trop petite; je ne suis pas convaincu d'ailleurs qu'ils soient parsaitement distincts et exempts de mélanges, excepté le premier, composé de mercaptan et de sulfure de carbone; les autres me paraissent être le même corps (un hydrogène carboné), contenant des proportions variables de soufre et ne se rattachant à aucune loi bien fixe. Toutefois je me suis borné, pour le moment, à la séparation de ces liquides, afin de les soumettre à l'analyse, et de mes expériences ressortira que la distillation des xantures métalliques proprement dits se manifeste au moyen de forces différentes de celles qui s'exercent dans la décomposition des xantures alcalins par le même agent. charten dens du mercenning ann

#### Liquide volatil à 60°.

Il est incolore, d'une odeur mixte rappelant tout à la

fois le mercaptan et le raifort sauvage. Sa pesanteur spécifique = 1,1971, brûle en produisant de l'eau, de l'acide sulfureux et carbonique. Son analyse a donné les nombres suivans:

Liquide 0,925
Acide carbonique 0,631
Eau 0,105

d'où l'on déduit pour composition élémentaire :

Carbone 18,862 has been some Hydrogène 1,254 has been some de Soufre 1,254 has been some 1,254 h

La matière ne contenant point d'oxigène, la perte ici ne peut être que du soufre. La formule de ce composé devient donc :

de mélanges, excepté; 128 121 C30 mposé de mércaplan et et de sultare de entresent étre le

mais cette formule peut se renfermer dans celle-ci: C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> S<sup>2</sup> + C<sup>1</sup> S<sup>22</sup>, indiquant que nous avons eu affaire à un composé contenant:

1 at. mercaptan  $= C^8 H^{48} S^2$ 11 at. sulfure carbone  $= C^{44} S^{88}$ 

Nous pouvons conclure de cette expérience que la distillation du xanture de plomb donne toujours du sulfure de carbone et du mercaptan purs.

Liquide volatil à 120°.

Ce composé est plus dense que l'eau, d'une odeur

désagréable et ne contenant pas d'oxigène. Deux analyses ont donné, savoir :

1.	1º Liquide		0,842
	Acide	carbonique	1,385
	Eau		0,602

2°	Liquide	0,832
dans	Acide carbonique	1,357
mos.	Eau Morama	0,565
	ant de rapport.	drogene carbone varie

-vil 1 10 81

un exemple, don-

La moyenne de ces deux expériences donne pour 100 :

 Carbone
 45,290

 Hydrogène
 7,936

 Soufre
 46,580

Cette composition conduit à la formule C<sup>18</sup> H<sup>20</sup> S<sup>2</sup>, qui, calculée, ramène les nombres trouvés par l'expérience; en effet, elle répond à:

Carbone	45,540
Hydrogène	7,848
Soufre	46,612

dans un rappo

erganiques

Quelle est la véritable constitution de ce corps? Rien ne nous l'indique positivement; il n'est donc pas facile d'arriver à sa formule rationnelle. Néanmoins on peut en présenter trois : dans les deux premières nous aurons un corps connu et l'image d'un corps inconnu, et aucune des deux ne peut expliquer la formation du liquide. La troisième me paraîtra plus vraisemblable, en ce qu'elle rentre dans celles du liquide à 150 et à 200. Ainsi :

C36 H36 S6 + H2 Silva abina 1 ab 13

représente un sulfhydrate de sulfure d'hydrogène carboné = C<sup>13</sup> H<sup>16</sup> S<sup>6</sup>, qui, réduit à sa plus simple expression, devient:

$$\frac{C^{56} H^{56} S^{6}}{3} = C^{6} H^{6} S.$$

Cette supposition serait admissible jusqu'à un certain point si nous retrouvions ce même sulfure dans les autres produits; mais nous remarquerons que le soufre et l'hydrogène carboné varient de rapport.

La seconde formule admet du mercaptan et un composé triple particulier =

d'où l'on voit, en effet, paraître 3 atomes de mercaptan = element al se manuel de l'estate en estate en

$$C^8 H^{18} S^2 \times 3 = C^{21} H^{36} S^6$$

et un composé de soufre, d'hydrogène et de carbone, dans un rapport dont nous n'avons aucun exemple, non seulement dans les sulfures, mais aussi dans les oxides organiques = C<sup>6</sup> H<sup>9</sup> S.

J'ai dit que la troisième formule rationnelle pouvait s'harmoniser avec la composition des produits dont nous allons donner l'analyse. Voici comment:

$$C^{56} H^{58} S^7 = C^{59} H^{59} S^4 + C^4 H^4 S^2 + H^2 S.$$

Cette formule indique: al reapilgzo med on xueb seb

un sulfure d'hydrogène carboné dont le quart = C<sup>o</sup> H<sup>o</sup> S; un bisulfure de méthylène = C<sup>o</sup> H<sup>o</sup> S<sup>o</sup>; et de l'acide sulfhydrique = H<sup>o</sup> S; de sorte que le composé serait une combinaison de :

4 atomes sulfure d'éthène, = C<sup>32</sup> H<sup>32</sup> S<sup>4</sup>

1 atome bisulfure de méthylène, = C<sup>4</sup> H<sup>4</sup> S<sup>2</sup>

1 atome acide sulfhydrique. = H<sup>2</sup> S.

Je ne dis point que cette matière puisse par des réactions se disséquer ainsi successivement en ces corps; mais, devant sortir d'une formule brute, attendu qu'elle ne parle point à l'imagination, celle-ci me paraît admissible, parce qu'elle conserve le rapport de 4: 4, de 8: 8, rapport que nous allons observer maintenant dans les autres composés. Elle exprime encore que la production de cette huile est due aux mêmes circonstances, aux mêmes forces qui ont donné naissance aux autres.

### Liquide volatil à 140°.

Ce liquide est d'une légère couleur ambrée. Il est composé de :

Hydrogène 6,327
Soufre 53,273

Ce résultat provient de cette expérience :

Acide carbonique 1,145

Cette analyse conduit à la formule :

un Cellquide est jaune ; 28 8H 8D ile vantique, d'une

ver chira state I so to

formule très simple et qui représente un bisulfure d'ethène. L'analyse calculée égale :

Carbone 40,337

Hydrogène 6,585

Soufre 53,078

La composition de ce composé est extrêmement remarquable par sa simplicité et ensuite parce qu'elle paraît donner l'explication du phénomène de la transformation du xanture par le feu; en effet, il est probable que si la chaleur était conduite avec ménagement, 1 atome de xanture de plomb réagirait comme l'indique cette formule:

$$C^8 H^{10} O + Pb O + C^4 S^4 = C^8 H^8 S^4 + C^4 O^2 + PbS + H^2S;$$

c'est-à-dire qu'on obtiendrait : I south se shimil so

1 at. bisulfure d'éthène = C8 H8 S. Deogmon

2 oxide de carbone = C<sup>4</sup> O<sup>3</sup>

sulfure de plomb = Pb S

acide sulfhydrique = S H<sup>2</sup>

et que si nous avons des produits aussi complexes, il faut en accuser la chaleur que je n'ai point employée avec assez de précaution.

Liquide volatil à 200°.

Ce liquide est jaune comme l'huile xantique, d'une

odeur très prononcée de mercaptan mélangée de celle d'angélique, d'une pesanteur spécifique supérieure à celle de l'eau, contient plus de soufre que les matières précédentes, ayant une composition assez simple comme l'indique cette analyse:

Produit 0,625
Eau obtenue 0,367
Acide carbonique 0,625

# Composition élémentaire pour 100: and so appendique

Carbone 38,135 de maria de la colonia de la

d'où l'on tire la formule :

eldesillareiro agroo C40 H49 S11

qui se décompose en : des obts auégorbe de sagmos

C40 H40 S10 + S H.

On voit reparaître encore l'hydrogène carboné C<sup>8</sup> H<sup>8</sup> combiné à 2 atomes de soufre; car C<sup>40</sup> H<sup>40</sup> S<sup>10</sup>, divisé par 5, conduit à C<sup>8</sup> H<sup>8</sup> S<sup>2</sup>, c'est-à-dire à du bisulfure d'éthène déjà trouvé.

Cette composition confirme mes prévisions, qui sont de supposer que le xanture de plomb chauffé convenablement donnerait

Du sulfure d'éthène, de l'oxide de carbone,
Du sulfure de plomb,
Et de l'hydrogène sulfuré.

Dans ces rapports : 121qco trat obsodytion 84q 2611 maho

# $C^8 H^8 S^2 + C^4 O^2 + Pb S + H^9 S.$

# Du xanture de cuivre.

Le xanture de cuivre s'obtient en décomposant le sulfate de cuivre par le xanture de potasse; le précipité jaune qui se forme est le xanture de cuivre. Il faut le laver jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent aucun signe de cuivre ni de xanture de potasse.

Ce xanture n'est pas aussi stable que celui de plomb, l'alcool, l'éther le décomposent facilement, lui enlèvent la plus grande partie de l'acide xantique sous forme d'huile jaune très puante. Lorsqu'il est légèrement humide, l'alcool éthéré lui enlève un corps cristallisable composé d'hydrogène et de carbone analogue à l'éthène. L'alcool et l'éther dans les derniers traitemens se chargent de soufre qu'ils laissent déposer, par évaporation, sous forme de cristaux.

L'huile jaune, ou plutôt brune, retirée par l'éther, contient beaucoup de soufre. La moyenne de deux analyses a donné:

Hydrogène 4,094 en 1920 en Soufre 68,786

et la formule C30 H36 S44, qui peut se traduire en :

C46 H24 S4 + C40 H40 + C H4,

c'est-à-dire en : " viullus omegorby d'l'ab l'A

2 at. mercapian = C<sup>16</sup> H<sup>24</sup> S<sup>4</sup>

5 sulfure carbone = C<sup>10</sup> S<sup>10</sup>

1 bydrogène carboné = C<sup>2</sup> H<sup>2</sup>

Mais on ne peut rien inférer de cette formule, parce que cette matière peut varier dans sa composition selon que l'éther ou l'alcool réagissent plus ou moins long-temps sur le xanture. Toutefois on remarque toujours qu'elle n'est pas étrangère aux autres, et qu'elle peut y rentrer à l'aide de réactions simples. L'analyse calculée devient:

Carbone 26,432

Hydrogène 4,007

Soufre 69,561

Soumise à la distillation, cette nouvelle matière laisse du soufre pour résidu sous forme de masse visqueuse, et on obtient un nouveau produit d'une légère couleur ambrée semblable à celui que l'on obtient de la distillation directe du xanture de plomb volatil à 200°. Comme le prouve du reste cette analyse:

Liquide 0,947 Acide carbonique 1,288 Eau 0,530

#### Composition pour 100:

Carbone 37,60
Hydrogène 6,21
Soufre 56,19

La formule de ce composé est donc = C<sup>40</sup> H<sup>48</sup> S<sup>11</sup>, que nous avons transformée en :

enice qui salta

# C40 H40 S10 + S H2.

Le xanture de cuivre traité par l'éther prend une belle couleur émeraude et conserve une odeur encore plus prononcée de mercaptan. Il contient du carbone, du soufre et de l'hydrogène. Chauffé dans une cornue, il donne une huile jaune analogue aux précédentes, mais dont le carbone et l'hydrogène sont dans le rapport du gaz olifiant en nombre impair, ce qui démontre que les atomes de l'éthène sont entrés en évolutions pour se placer dans un nouvel ordre. Voici l'analyse:

Acide carbonique 1,068
Eau 0,512

# Composition pour 100;

Carbone 38,499
Hydrogène 7,404
Soufre 54,097

Formule C<sup>50</sup> H<sup>56</sup> S<sup>8</sup>, qui conduit à la composition calculée qui suit :

Carbone 38,468
Hydrogène 7,536
Soufre 54,004

La formule de ce composé indique un hydrogène carboné dans le rapport de 6 à 6, car C<sup>50</sup> H<sup>56</sup> S<sup>8</sup>, peut se diviser en C<sup>50</sup> H<sup>50</sup> S<sup>8</sup> + H<sup>6</sup> S<sup>5</sup>. Le sulfure d'hydrogène carboné ici, qui constitue le premier membre, n'est point un sulfure d'éthène comme dans le cas des liquides volatils à 140° et à 200°; car il n'est divisible que par 5, devenant ainsi C<sup>6</sup> H<sup>6</sup>, S et C<sup>6</sup> H<sup>6</sup>, n'est et ne peut être du mithylène ni de l'éthène. Mais une chose singulière, c'est que ce liquide rentre dans celui volatisé à 120°, provenant du xanture de plomb = C<sup>56</sup> H<sup>56</sup> S<sup>6</sup> + H<sup>2</sup> S; et C<sup>56</sup> H<sup>56</sup> S<sup>6</sup>, divisé par 6, devient également C<sup>6</sup> H<sup>6</sup> S.

Ce singulier résultat semble exprimer que par la distillation des sulfocarbéthérates on obtiendra des sulfures qui, privés de leur soufre, offriront les carbures d'hydrogène particuliers et dans le rapport de 6 : 6, de 8 : 8.

Avant de terminer ce mémoire, je dois annoncer ces faits nouveaux : que l'huile xantique, celle obtenue du xanture de cuivre par l'alcool ou l'éther, les liquides volatils à 140 et à 200, en les combinant avec l'alcool potassique, forment des sels particuliers et facilement cristallisables. J'en donnerai une étude dans le prochain mémoire; ainsi que celle de l'huile épaisse que produit l'acide nitrique sur les xantures, et qui donne également un sel par l'alcool de potasse.

En résumant présentement les résultats de mes analyses en formules, on a pour le xanture de potasse:

1° L'huile xantique =  $C^{60}$  H<sup>76</sup> S<sup>14</sup> décomposée en  $C^{24}$  H<sup>56</sup> S<sup>6</sup> +  $C^{36}$  H<sup>56</sup> S<sup>5</sup> + H<sup>4</sup> S<sup>5</sup> 2° l'huile volatile au dessous de 100° =  $C^{59}$  H<sup>60</sup> S<sup>7</sup>.

Pour le xanture de plomb on a :

1° Huile volatile à 60° = C<sup>30</sup> H<sup>12</sup> S<sup>24</sup>
composée de C<sup>8</sup> H<sup>12</sup> S<sup>2</sup> + C<sup>22</sup> S<sup>22</sup>

Mercaptan. Sulfure carbone.

2° Huile volatile à 
$$+$$
 120° =  $C^{56}$  H<sup>58</sup> S<sup>7</sup>
=  $C^{59}$  H<sup>58</sup> S<sup>4</sup> +  $C^4$  H<sup>4</sup> S<sup>2</sup> + H<sup>5</sup> S

4 at. sulfure d'éthène. Bisulfure méthylène. Acide sulfhydrique.

Pour les huiles du xanture de cuivre on a :

2° Même huile distillée = 
$$C^{40}$$
 H<sup>42</sup> S<sup>11</sup>  
=  $C^{40}$  H<sup>40</sup> S<sup>10</sup> + S H<sup>2</sup>.

Par ce tableau l'on remarque que le xanture de potasse (sulfocarbéthérate de potasse), donne deux huiles différentes, savoir:

En résumant présentement les résultats de mes analyses

L'huile xantique, L'huile volatile au dessous de 100,

et que les xantures métalliques proprement dits produisent:

Du mercaptan,
Du sulfure de carbone,
Du bisulfure d'éthène.

Qu'enfin ces huiles offrent la présence d'un carbure d'hydrogène renfermant des quantités variables de soufre, mais que la distillation peut rendre constante. L'analyse des sels que l'huile xantique, le bisulfure d'éthène, etc., forment avec la potasse, mettront sur la voie d'une formule rationnelle et expliqueront très probablement leurs réactions.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences de l'aris, 8 août 1838.

Baron THENARD.

Bon à imprimer,

A Paris, le 8 août 1838.

Pour l'inspecteur général des études chargé de l'administration de l'Académie de Paris.

L'inspecteur-général délégué,

DUTREY.

#### DEUXIÈME THÈSE.

R) HF mp #8 (2 22) 82

# A M. Gay=Tussac,

Député,
Membre de l'Institut de France,
Professeur de Chimie au Jardin du Roi,
Etc., etc.

Témoignage d'une profonde Estime.

## PROPOSITIONS DÉVELOPPÉES

SUR

# QUELQUES POINTS DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE;

-ood sol me on PAR J.-P. COUERBE.

estini, gisistant, il indiquam nongan plus 7 atmos-

# I. SUR LA DISSOLUTION DU GAZ CARBONIQUE DANS LES LIQUIDES.

L'eau à la température et à la pression ordinaire dissout à peu près son volume de gaz carbonique; mais si la pression augmente, on observe qu'elle absorbe à peu près aussi un volume de ce gaz pour chaque pression, de sorte qu'on peut connaître le nombre de volumes dissous au moyen d'un manomètre mis en rapport avec l'intérieur du vase. Toutefois, cette loi ne se soutient pas à toutes les pressions, et déjà à 5 volumes la pression indiquait 7, la température étant à 15°. Il doit, en effet, arriver une époque où le liquide doit perdre son pouvoir dissolvant et où le gaz doit être près de se liquéfier.

En conséquence, le gaz comprimé dans un liquide produit des pressions variables qui ne sont pas toujours correspondantes au nombre de volumes de gaz dissous. D'ailleurs la nature du liquide doit faire varier les résultats.

Les essais que j'ai faits pour avoir un aperçu du phénomène ont été sur les bouteilles de champagne; ces vases bien conditionnés supportent jusqu'à 20 atmosphères; ce résultat doit offrir des garanties contre la casse: néanmoins, lorsqu'on suit la fermentation du vin, on est frappé de la casse qui se déclare au bout d'un mois, et qui s'élève, chez quelques négocians de Champagne, à 15, 20, 30, 40 souvent, 50, et même 60 pour cent. Qu'on place cependant un manomètre sur les bouteilles qui résistent, il indiquera tout au plus 7 atmosphères. Il faut donc ou que la casse soit due à une autre cause que la pression, ou que la tension du gaz, par des raisons que je vais exposer, augmente tout-à-coup et dépasse 20 atmosphères.

L'observation m'a démontré que dans ce liquide la tension intérieure est très forte quand il contient un peu plus de 5 volumes de gaz carbonique; qu'elle est encore grande quand il en contient de 3 à 4 volumes, et qu'entre 4 à 5 volumes la tension du gaz ne va jamais jusqu'à briser les bouteilles. Le manomètre indique 7 atmosphères.

La cause singulière d'un pareil phénomène me paraît devoir être attribuée au pouvoir dissolvant du liquide pour le gaz qui est variable pour chaque pression. La tension sera d'autant plus faible que l'affinité de l'eau pour le gaz sera grande.

Il y a donc dans un mélange de liquide et de gaz comprimés deux forces opposées qui se manifestent, la force de dissolution ou d'affinité du liquide pour le gaz et la force de tension. De 3 volumes à 4 dissous la force de dissolution est faible et ne peut vaincre la force de tension du gaz; de 4 volumes à 5 la pression est suffisante pour rendre, à son maximum, l'affinité du liquide pour le gaz et pour ne donner à celui-ci qu'une tension égale à 7. De 5 volumes et au dessus, le pouveir dissolvant diminue ou reste le même, dès lors la tension augmente, dépasse l'adhésion du verre qui égale 20 et le brise. Ces résultats bizarres en apparence paraissent étrangers à tout ce que nous connaissons sur ce sujet.

Toutefois il est bon de rappeler que M. Soubeiran, dans son travail sur les eaux acidules gazeuses, dit avec surprise: « Un fait digne de remarque, c'est que, malgré la mauvaise qualité des produits, le gaz contenu dans les bouteilles suffit à faire sauter les bouchons jusqu'à la fin de l'expérience, et cependant, quand on venait à examiner le liquide, on n'y trouvait qu'une petite quantité d'acide carbonique.» Pour M. Soubeiran ce fait est une anomalie, et il cherche à l'expliquer en disant : « L'opérateur, par sa dextérité, avait pu enfermer une portion de gaz dans le col de la houteille, il s'y était accumulé en une atmosphère assez comprimée pour faire sauter le bouchon; mais il n'y avait aucune coïncidence entre le volume du gaz retenu dans l'eau et celui de son atmosphère supérieure. »

Ces divers phènomènes trouvent des exemples d'une autre nature, et qui peuvent leur être assimilés : c'est ainsi que le sulfate de soude est plus soluble à 40° qu'à 20, qu'à 60, etc. A ce sujet même, sur un dessin graphique, on fait parcourir une ligne passant par des points du dessin, et que l'on appelle courbe de solubilité. De même, je crois qu'à l'aide d'expériences suivies on parviendrait à établir une courbe de solubilité des gaz dans les liquides à telle ou telle pression.

Dans le travail cité, M. Soubeiran donne le tableau d'expériences qui tendent à faire voir que l'agitation augmente la tension du gaz, la différence est surtout très marquée au commencement de l'opération. « Il résulte, dit l'auteur, que l'agitation du liquide a eu constamment pour effet d'augmenter la pression à la surface, et de faire perdre à l'eau une portion du gaz qu'elle contenait en dissolution. » La même expérience, faite sur des bouteilles de champagne à 5 volumes, n'a pas fait varier le manomètre, qui a indiqué pendant tout le temps 7 atmosphères; d'où il faut conclure que l'espace vide fait varier le phénomène à mesure qu'il varie de grandeur (1).

En général, lorsqu'un liquide comme l'eau contient plusieurs volumes d'acide carbonique par l'effet d'une pression supérieure à celle de l'atmosphère, et qu'on supprime la pression excédante, le gaz s'échappe presque instantanément et le liquide en conserve un volume environ. Le vin de champagne se comporte différemment, au moment du départ du bouchon, il sort à peu près un demi-volume, le dégagement continue lentement jusqu'à un volume, puis semble s'arrêter; aussi peut-on laisser une bouteille long-temps débouchée sans que la totalité du gaz s'élance hors du liquide. Je suppose ici que nous avons affaire à du vin bien préparé et peu séché par le tannin.

Ce fait singulier tient à une matière organique étendue dans toute la masse du vin sous forme de réseau,

<sup>(1)</sup> L'expérience de M. Soubeyran a été faite avec 10 litres de vide à la surface du tonneau de la contenance de 115 litres, et 4 volumes d'acide carbonique.

qui condense et retient le gaz absolument comme le font certaines poudres et un grand nombre de corps poreux à la pression ordinaire de l'atmosphère (1).

## 11°. SUR L'ISOMORPHISME.

Cest ainsi que la potasse, peut se substituer à la

L'isomorphisme est une loi des plus remarquables de la physique moléculaire. Elle a été établie et très bien étudiée par M. Mitscherlisch.

Lussac avait observé qu'un cristal d'alun de potasse, placé dans une dissolution d'alun à base d'ammoniaque, y augmentait de volume tout en conservant sa forme primitive. Ce cas est important à citer, en ce qu'il est le premier exemple connu d'isomorphie; et il est très probable que si M. Gay-Lussac alors n'avait pas été occupé d'une autre grande pensée, bien sûr son génie l'eût conduit à d'autres faits semblables, et à préciser indubitablement la loi de M. Mitscherlich.

L'isomorphisme démontre que des corps très différens, qui ont la même forme cristalline, renferment

<sup>(1)</sup> La conservation ou la production de ce réseau organisé est donc très importante dans la fabrication des vins de Champagne mousseux, puisqu'il dispose le vin à renfermer plus de gaz sans augmenter sa tension, et qu'en outre, il lui donne de l'élasticité et du moelleux. M. Alfred de Montebello, qui est à la tête d'une des premières maisons de commerce de vins de Champagne, a si bien senti cet avantage, qu'il s'est étudié à conduire la fermentation de manière à atteindre ce résultat, qu'il obtient aujourd'hui avec le plus grand succès. Aussi le vin qu'il livre au commerce renferme-t-il béaucoup de gaz condensé, et réunit tous les agrémens d'un vin parfait.

un égal nombre d'atomes, et qu'on peut remplacer dans un composé un élément par un autre élément, sans en changer sa forme géométrique. La variation ne se fait tout au plus sentir que sur la valeur des angles, si les changemens se font dans les mêmes rapports atomiques. C'est ainsi que la potasse peut se substituer à la soude, à la baryte, à la chaux, etc.; le chlore à l'iode, au brôme, au fluor, etc.; le soufre à l'oxigène, au tellure, au sélénium, etc.

Cette remarque, si lumineuse et si féconde, conduit donc tout naturellement à la connaissance du nombre des atomes, et peut encore amener à la détermination du poids des atomes simples qui n'ont pu être déduits par les moyens connus.

(1). D'après la chaleur spécifique du fer, on parvient à démontrer que la valeur de son atome=339; l'analyse de ses oxides les mieux connus, prouve que le protoxide renferme:

Fer 77,23 Oxigène 22,77

La proportion :

22,77 :: 339 : x = 100.00 sd (1)

donne le nombre d'atomes des deux élémens; car 100 que nous obtenons pour valeur de x, est précisément la valeur aussi du poids de l'atome d'oxigène.

<sup>(1)</sup> Je me sers des exemples que M, le baron Thénard a choisis et inscrits dans son excellent livre.

Le sesquioxide de fer contient :

Fer 69,34 Oxigène 30,66

La proportion:

69,34:30,66::339:x=150.

indique que 339, poids du fer, ont absorbé 150 d'oxigène valeur de x dans ce second exemple. Or, comme 150 représente 1 1/2 at. d'oxigène, on en conclut que le sesquioxide de fer se compose de 1 at. de fer et de 1 at. 1/2 oxigène.

Nous savons en outre que la chaux est isomorphe avec le protoxide de fer, on doit en inférer que la chaux contient un atome de métal et un atome d'oxigène, rapports qui constituent l'oxide de fer. Par conséquent, la proportion:

71,91:28,09::100:x

donnera 256 pour l'atome du calcium.

Tous les métaux qui produisent des oxides isomorphes avec le protoxide de fer, de potasse, de magnésie, etc., peuvent se déduire de la même manière.

Le sesquioxide de fer dont la composition atomique = 1 atome de fer et 1 172 at. d'oxigène, permettra de connaître le poids de l'atome du métal qui donne des oxides isomorphes avec ce sesquioxide, tels que l'alumine, etc.

Par ce peu d'exemples, on remarquera l'importance de cette loi en physique moléculaire et en mécanique chimique. A la suite de ces considérations, et comme pour rendre l'idée plus frappante, nous allons donner un tableau de quelques composés isomorphes.

## Composés isomorphes. Rapport 1: 1.

. 12.00 ....

gitt denie

beenous u ==

Potasse	KO
Soude	NO
Magnésie	MO
Chaux	Ca O
Protoxide de fer	Fe O
Baryte	Ba O

## Autres composés. Rapport 2:3.

Alumine	Al2 O3
Sesquioxide de fer	$F^2 O^3$
Sesquioxide de manganèse	Ma O3
Silice	S2 O3

## Autres composés. Rapport :: 1:3.

Acide sulfurique	S O <sub>3</sub>
Acide chrômique	Cr O <sup>3</sup>
Acide manganique	M O <sub>3</sub>

## Autres composés. Rapport :: 2:5.

Acide chlorique

Acide	iodique	Is (	
Acide	brômique	B <sup>2</sup>	O <sup>5</sup>
Acide	nitrique . A	22	$O^5$
Acide	phosphorique	e	Ph <sup>o</sup> O <sup>5</sup>
	arsénique		Ar 2 O5

Ch2 O5

Ces exemples suffisent pour faire comprendre comment on peut faire des rapprochemens isomorphiques, et pour démontrer que la potasse ne peut remplacer l'alumine; l'alumine l'acide sulfurique; l'acide sulfurique l'acide chlorique; etc., sans changer la forme géométrique du composé.

D'après les idées de M. Mitscherlich, les atomes des corps simples seraient isomorphes.

D'après quelques expériences qui me sont propres, il n'en serait pas tout - à - fait ainsi : il peut se faire que leur forme se rattache au même système, mais tout me porte à présumer qu'ils en sont des modifications plus ou moins grandes, et différentes pour chaque atome élémentaire. J'ai écrit depuis long-temps que les propriétés physiques et chimiques des corps dépendent de ta forme de la molécule élémentaire, et non de sa composition. D'où il résulte que si cette idée est vraie pour les corps composés, elle doit l'être aussi pour les corps simples; car, autrement, leur dissérence de propriété ne s'expliquerait pas. En effet, si on admet que les corps élémentaires sont véritablement simples, pourquoi le cuivre est-il rouge et l'argent blanc? Il n'y a que deux manières de se tirer de cette question embarrassante, c'est d'admettre que les corps simples sont composés, ou d'attribuer à leurs atomes des formes différentes ; de telle sorte que le cuivre ne serait que de l'argent avec une autre forme et une agrégation nouvelle.

Cette singulière pensée conduit, je le sais, à cette conséquence que tous les corps de la nature proviendraient de la modification de la forme physique d'un seul, multiplié un certain nombre de fois.

Mais cette supposition ne me semble point extravagante, lorsque je considère les corps organiques, dont le nombre est incalculable, ainsi que leur forme, leurs effets, et qui sont composés, tout au plus, de 5 à 6 corps élémentaires. Enfin, pour exposer ici ma pensée tout entière, je dirai que mon esprit ne peut admettre à priori qu'il y ait plutôt 55 élémens que 10, 15, 60, 100, 1000, qu'un seul même; et, pour lui, ce dernier chiffre lui paraît être l'expression de la vérité.

La transformation des corps simples les uns dans les autres, me semble être une chose des plus raisonnables; et les métamorphoses de la matière organique que nous voyons se produire sous nos yeux, telle que la chenille en insecte volant, etc., me surprend davantage que la possibilité d'admettre la transformation de l'hydrogène en métal. Si l'on calcine l'intérieur organique d'un œuf, presque entièrement composé d'eau, de fibre, d'huile et de sels; on obtiendra un résidu = x; qu'on soumette un pareil œuf à l'incubation, eh bien! au bout de quelques jours, un petit être vivant apparaîtra, d'une forme compliquée, composé d'une matière organique plus compliquée encore, soutenue par un squelette osseux, qui, calciné, donnera un résidu = x + x. Comment concevoir maintenant ce surcroît de terre, si nous n'admettons pas la métallisation du carbone, de l'oxigène, de l'azote ou de l'hydrogène?

Ces vues théoriques ne sont pas du reste sans quelque fondement; car si nous admettons que la forme produise les effets, l'atome B cubique en devenant tétraédrique, n'aura rien qui tiendra du B, et pourra devenir un nouveau corps indécomposable et agissant comme C.

Si nous ajoutons à ce phénomène la puissance des nombres, qui constituent les masses, nous pourrons varier à l'infini les corps ainsi que leurs propriétés.

De tous les corps, l'hydrogène est le plus léger, et l'on a remarqué déjà qu'il se trouvait un certain nombre de fois répété dans les autres corps simples. Son atome = 6,24, le diamant le contient 6 fois, l'oxigène 16, le soufre 32, etc. Ceci étant, ces divers corps ne prendraient-ils pas naissance de l'hydrogène même, qui, en se multipliant, constituerait leurs poids, et en prenant une forme élémentaire, inaltérable par nos moyens, constituerait leurs propriétés?

Il existe dans la nature des corps qui ont la plus grande similitude, qui produisent des combinaisons soumises presque à des phénomènes de même ordre : il est évident que la forme de leur atome doit appartenir au même système. Dès lors, j'admettrai deux sortes d'isomorphisme, l'isomorphisme physique et l'isomorphisme chimique. Le premier donne aux cristaux la forme qui leur appartient, et conduit à la connaissance du nombre de leurs atomes. Le second indique l'ordre de réaction, d'affinité des élémens, et conduit à prévoir les combinaisons possibles. Le soufre, l'oxigène, le sélénium, ont le même isomorphisme chimique. Aussi, quand on connaît une combinaison de soufre, il est à présumer qu'une combinaison oxigénée analogue doit exister.

Le chlore, l'iode, le brôme possèdent le même isomorphisme chimique. Aussi est-il fort rare encore qu'un composé de chlore existe sans un composé d'iode, de brôme, correspondant et subissant des décompositions du même ordre, de manière à conduire à une égale formule rationnelle.

Des vues de ce genre me conduisent à placer l'hydrogène à côté du carbone, comme me paraissant avoir le même isomorphisme chimique. Ces vues spéculatives m'indiquent encore que le poids du carbone doit être la moitié de celui donné par Berzélius, que j'ai adopté jusqu'aujourd'hui. Parcourons quelques composés de carbone et d'hydrogène pour démontrer la probabilité de ces assertions.

C<sup>2</sup> O = oxide de carbone.

H<sup>2</sup> O = oxide hydreux.

Cº Oº = acide carbonique.

H<sup>2</sup> O<sup>2</sup> = oxide hydrique.

C<sup>2</sup> S<sup>2</sup> = acide sulfocarbique.

H<sup>2</sup> S<sup>2</sup> = sulfure d'hydrogène.

emiliarem Ca S an = inconnu. como la comitagioni

Has = acide sulfhydrique.

C4 Az2 = cyanogène.

H<sup>4</sup> Az<sup>2</sup> = amide.

 $H^6$   $Az^2$  = ammoniaque. Hesog emeasure

C<sup>6</sup> Az<sup>2</sup> = inconnu. To most our sea of 140

Par ce tableau, on remarque une série de combinaisons où le carbone et l'hydrogène semblent jouer le même rôle. Nous n'avons que deux composés qui marquent, d'une part, le protosulfure de carbone C<sup>2</sup> S, de l'autre le cyanaque C<sup>6</sup> Az<sup>2</sup>, composé de carbone et d'azote, correspondant à l'ammoniaque. Mais je suis

bien convaincu que ces corps existent et qu'on les découvrira.

J'étais sous le poids de ces idées, lorsque M. Aimé, ancien élève de l'école normale et auteur de plusieurs observations intéressantes, s'occupait de la découverte de l'iodal, du bromal; il voulait, disait - il, produire une foule de composés analogues, tels que le sulfal, le phosphal, etc. Je lui confiai que, d'après mes vues théoriques, ces combinaisons me paraissaient impossibles. Que dans tous les cas, si on obtenait des composés de soufre, de phosphore analogues, il faudrait les formuler différemment; qu'ils auraient des réactions étrangères au chloral, et qu'alors ils devraient porter un autre nom, celui de sulfil, phosphul, par exemple.

Je suis tellement convaince de la justesse de la loi dont je parle, que si on découvre un corps sulfuré, correspondant au chloral, il se présentera autrement que sous la forme chloral. Le chloral étant représenté par

$$Ch^2 H^2 + C^2 O$$
.

le sulfil pourra l'être paramente.

le phosphul par

ou sous toute autre forme qu'indiqueront les réactions, car le phosphore ne possède point l'isomorphisme chimique du soufre.

L'isomorphisme chimique du soufre et de l'oxigène me paraissant évidemment le même, il en résulte que si l'on découvre un sulfal que je nommerai sulfil, l'oxil devra en découler comme une conséquence forcée. Ces deux corps seraient donc Al étalaisons le poids, de cea,

> SC<sup>2</sup> + H<sup>2</sup> O pour le sulfil. OC2+ H2 O pour l'oxil.

Enfin, nous aurons encore les corps

Se C<sup>2</sup> + H<sup>2</sup> O pour le sélénil. TeC<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O pour le telluril.

Je n'adopte ce groupement que pour mieux peindre ma pensée; mais l'on conçoit qu'il doit être subordonné aux phénomènes de réaction de ces corps.

A la suite de ces considérations, je vais donner quatre groupes de corps simples soumis au même isomorphisme chimique, et un groupe de corps composés soumis à la même loi. respondant an chloral, it selpresentera autri

sous la forme chloral. Le chloral étant représente par Oxigene, Soufre, Sélénium, a mis l'ammog Myse of Tellure.

II

is phosphul par

Chlore, O Brôme, Zuolisas val la lode, Fluor.

L'isomorphisme chintique du soufre et de l'oxigenc

dup alluer as le son Hydrogene, mably sinaseignen om tran I filly teremo Carbone. The an entroop to is

IV.

Azote,
Phosphore,
Arsenic.

Corps composés.

Acide carbonique,
Acide sulfocarbique.
Etc., etc. (1).

(1) Je suis le premier qui ait comparé l'acide carbonique au sulfure carbonique. Ces deux corps, en esset, possèdent non seulement le même isomorphisme physique, mais ont encore le même isomorphisme chimique, comme le démontre le travail de M. Dumas sur le carbovinate de baryte.

> Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences de l'Académie de Paris, 12 août 1838.

> > BARON THENARD.

Permis d'imprimer,

Pour l'inspecteur-général des études, chargé de l'administration de l'Académie de Paris.

L'inspecteur-général des études délégué,

DUTREY.