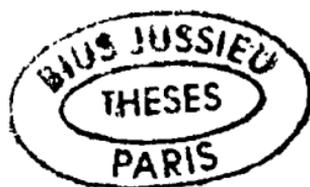


DISSERTATION

SUR LA

DENSITÉ DE LA VAPEUR

DE QUELQUES CORPS SIMPLES.



# ACADEMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

---

*Professeurs :*

MM. Thenard, *doyen*.  
Lacroix.  
Biot.  
Desfontaines.  
Poisson.  
Gay-Lussac.  
Francœur.  
Geoffroy-Saint-Hilaire.  
Beudant.

*Professeurs adjoints :*

Mirbel.  
Hachette.  
De Blainville.  
Dulong.  
Pouillet.  
Constant-Prévost.

H.F.u. + 1832

DISSERTATION

SUR LA

DENSITÉ DE LA VAPEUR

DE QUELQUES CORPS SIMPLES;

THÈSE

QUI SERA SOUTENUE

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES, ACADEMIE DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR,

LE 9 JUILLET 1832, à midi

PAR J. DUMAS.

---

PARIS,

IMPRIMERIE DE MADAME V<sup>e</sup> THUAU,

RUE DU CLOÏTRE SAINT-BENOÎT, N<sup>o</sup> 4.

1832.

A

**Monsieur Gay-Lussac,**

MEMBRE DE L'INSTITUT,  
PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
A LA FACULTÉ DES SCIENCES, ETC.

**TÉMOIGNAGE**  
**DE PROFONDE ADMIRATION.**

**J. DUMAS.**

---

# DISSERTATION

SUR LA

## DENSITÉ DE LA VAPEUR

DE QUELQUES CORPS SIMPLES.

---

Depuis que les chimistes ont remarqué les rapports simples dans lesquels s'effectuent les combinaisons, la pensée que celles-ci se font entre des molécules que l'on désigne sous le nom d'atomes, a chaque jour acquis une nouvelle force et un plus grand nombre de prosélytes. Mais autant il est facile d'établir dans quel rapport les substances élémentaires se combinent entre elles, autant il est difficile d'apprécier le nombre réel d'atomes qui entre dans chacune de ces combinaisons.

M. Berzelius, qu'une longue étude des phénomènes les plus délicats de la chimie avait déjà familiarisé avec les *facies* de chaque corps, aborda le premier, dans toute son étendue, cette tâche difficile dans son traité des proportions chimiques, qui forme une époque si importante dans la science. Dépourvu de toute règle, il fixa de sentiment le poids atomique de chaque corps, et, en général, il se laissa guider par des analogies qu'une expérience ultérieure n'a fait que confirmer. Toutefois, les

chimistes désirèrent bientôt voir substituer à la méthode arbitraire, dont il avait fait un emploi si heureux, quelque chose de plus fixe, mieux à la portée de toutes les intelligences, et moins sujet aux variations capricieuses de chaque écrivain.

M. Mitscherlich, en montrant que les corps formés du même nombre d'atomes présentent la même forme cristalline, vint bientôt satisfaire à ce vœu, et les conséquences de cette découverte capitale se trouvèrent dans un accord si parfait avec le classement fait par M. Berzelius, que l'on put croire un moment que la théorie atomique avait fait son dernier pas. On avait été trop loin, et de nouvelles recherches dues à M. Mitscherlich lui-même, en montrant que le même corps peut affecter deux formes distinctes et incompatibles, jettent beaucoup d'incertitude sur les conséquences à tirer de la forme cristalline des corps.

D'un autre côté, MM. Dulong et Petit ayant découvert que la plupart des atomes possèdent la même capacité pour la chaleur, furent conduits à généraliser cette loi. Tous les chimistes se sont successivement rattachés à ce point de vue, et aujourd'hui M. Berzelius, en l'adoptant lui-même, vient de réduire de moitié le poids atomique de presque tous les métaux.

J'ai placé en dernier lieu une troisième sorte de considération, bien que par son importance et la date de sa découverte elle ait précédé les deux autres dans son application aux phénomènes dont la théorie atomique cherche à donner l'explication. Je veux parler de la belle loi observée par M. Gay-Lussac dans les combinaisons des gaz. Ces combinaisons, comme on sait, se font entre

des volumes fort simples. D'un autre côté, M. Ampère ayant établi par des considérations mathématiques que dans les gaz il existe le même nombre d'atomes, quand on les prend sous le même volume et la même pression, il devenait facile de déterminer le poids atomique de chaque corps gazeux. Ce poids devait être proportionnel à la densité du gaz.

C'est en combinant les lois observées par MM. Dulong et Petit d'une part, et par M. Gay-Lussac de l'autre, que les chimistes se dirigent aujourd'hui. Pour tous les corps gazeux ils emploient la loi de Gay-Lussac ; pour les solides, celle de Dulong et Petit ; et quand l'une et l'autre leur manquent, ils ont recours à l'isomorphisme.

Cet ensemble laissait si peu de chose à désirer, qu'à l'époque où je fis connaître un procédé simple, exact et commode pour prendre la densité de toutes les vapeurs, je songeai bien plus à l'appliquer aux corps simples comme moyen de vérification, que comme moyen de découvrir de nouvelles propriétés.

L'iode fut la première substance que je soumis à l'essai. Son analogie soutenue avec le chlore permettait de calculer son poids atomique avec une grande probabilité et par suite la densité de sa vapeur. L'expérience m'offrit un accord parfait avec la théorie. A la vérité, la densité que je trouvai était un peu trop forte ; mais de nouvelles expériences sur l'iode, faites par M. Berzelius, sont venues confirmer ma détermination, en corrigeant le poids atomique admis précédemment pour ce corps.

Je pris à la même époque la densité de la vapeur du mercure. Je la trouvai telle que son poids atomique de-

vait être réduit au quart du nombre adopté par M. Berzelius. Cette détermination, je devais m'y attendre, ne fut pas adoptée aussi facilement. J'espère, néanmoins, que si elle sépare le mercure de tous les autres métaux, que si elle donne à ses combinaisons une formule qui leur serait propre, les chimistes finiront par l'adopter, en voyant qu'en effet le mercure est un métal à part, qui ne ressemble à aucun autre, et dont les combinaisons ne sont liées par l'isomorphisme avec aucune combinaison métallique connue. Le bismuth seul semblerait s'en rapprocher; mais déjà le bismuth lui-même avait offert quelque bizarrerie dans les expériences de MM. Dulong et Petit.

Je fis alors quelques expériences sur le phosphore et le soufre, et je dois avouer que les résultats que j'obtins avec ce dernier corps furent tellement inattendus pour moi, que je n'osai pas les publier. Quelque temps après je repris ces expériences, et trouvant toujours le même résultat, je me résolus à attendre que de nouveaux faits vinsent jeter quelque lumière sur cette anomalie. Le voyage récent de M. Mitscherlich à Paris, le désir qu'il m'a témoigné d'assister à quelques expériences de cette nature, m'ont déterminé à reprendre la densité de la vapeur du phosphore et du soufre et à étudier de nouveau cette question.

Relativement au phosphore, il y a peu de difficulté. La densité de sa vapeur, calculée d'après son ancien poids atomique, serait égale à 4,32. Avec le nouveau poids d'atome adopté plus récemment, et qui m'avait paru plus probable que l'autre, elle serait égale seulement à 2,16; l'expérience m'a donné 4,35. Il faut donc modifier cette analogie entre l'azote et le phosphore gé-

néralement prise pour guide dans la classification des combinaisons du phosphore. Le phosphore et l'arsenic se rapprochent, on peut le dire, plus de l'azote que de tout autre corps simple ; mais ils en sont séparés d'une manière tranchée aussi bien par le poids atomique et la formule de leurs combinaisons, que par l'absence d'isomorphisme entre elles. Ainsi un atome de phosphore équivalent à deux atomes d'azote, tout comme un atome d'oxygène équivalent à deux atomes de chlore.

Relativement aux lois des combinaisons gazeuses, il faut noter comme un fait important que dans chaque volume d'hydrogène protophosphoré ou de protochlorure de phosphore, il n'entre qu'un quart de volume de vapeur de phosphore. Jusqu'à présent, la limite de ces sortes de divisions s'était arrêtée à un demi-volume. L'exemple que je cite aujourd'hui, change beaucoup les considérations relatives aux corps peu volatils, et montre que ce n'est qu'avec restriction qu'on peut les assimiler aux gaz proprement dits.

Ainsi, se trouve à peu près terminée une discussion soulevée par le Mémoire sur la théorie atomique que j'ai publié il y a quelques années. Dans ce Mémoire, je m'étais borné, en étudiant le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, le titane et l'étain, à faire sur leurs combinaisons volatiles une application des règles généralement admises alors pour les combinaisons des corps gazeux. Je ne pouvais pas supposer alors que ces composés pussent renfermer un tiers ou un quart de volume de la vapeur des corps simples que je viens de citer, et j'avais considéré comme assez probable la nécessité d'une réduction dans le poids atomique de ces corps.

Ces considérations, qui contrariaient le point de vue général de M. Berzelius, avaient pourtant frappé cet illustre chimiste au point de le faire hésiter. C'est avec un véritable plaisir que je vois, dans les résultats de mes nouvelles expériences, le moyen d'aplanir toutes ces difficultés.

En effet, si le phosphore peut entrer pour un quart de volume dans une combinaison gazeuse, rien ne prouve que l'étain, le titane, le bore, le silicium ne puissent y entrer aussi pour un tiers ou même pour moins encore. Les considérations tirées de la loi de composition des sels formés par les acides que ces corps peuvent produire, reprennent donc toute leur force, et les anciennes opinions de M. Berzelius conservent toute leur autorité relativement au bore et au silicium dont le poids atomique ne peut être déterminé par la densité de leur vapeur et dont on n'a pas pris la chaleur spécifique.

Relativement au soufre, les résultats sont plus extraordinaires. En partant d'une analogie assez généralement admise entre le soufre et l'oxygène, et confirmée à un très-haut degré par les expériences récentes de M. Thenard, la densité de la vapeur du soufre devait être égale à 2,2 environ. La première expérience à laquelle je soumis ce corps m'ayant donné 6,57, je ne doutai pas que quelque cause d'erreur n'eût échappé à mon attention. Cependant la température avait été portée à 524°, et je m'étais assuré que le soufre entre en pleine ébullition à 440°. Ainsi le soufre avait dû entrer complètement en vapeur.

Dans une autre expérience, la température fut portée à 506°; la densité de la vapeur se trouva égale à 6,51.

A diverses époques la densité de la vapeur du soufre m'a offert de semblables résultats. Les expériences faites récemment m'ont donné 6,617, nombre qui coïncide presque avec le triple de la densité calculée, c'est-à-dire 6,653. Il s'ensuit que, dans l'hydrogène sulfuré et dans le gaz sulfureux, il n'entre qu'un sixième de volume de vapeur de soufre.

Maintenant je serai sobre de réflexions sur ce résultat extraordinaire. J'attendrai pour l'apprécier que les expériences dont je m'occupe sur la densité de la vapeur des autres corps simples soient terminées. Une seule chose s'en déduit immédiatement, c'est la nécessité de déterminer d'une manière directe cet élément de l'histoire physique des corps le plus important peut-être, au lieu de s'en rapporter à des analogies évidemment trompeuses. J'espère être parvenu à lever les difficultés que m'opposait la faible volatilité des autres substances simples volatiles au moyen de quelques modifications faites à mon procédé.

En ce qui concerne le soufre, ma première pensée fut qu'on pouvait considérer le soufre ordinaire comme un hydrure, ce qui eût expliqué la condensation inattendue de sa vapeur.

En effet, par des moyens fort délicats, je pus m'assurer que le soufre retient environ  $\frac{1}{1000}$  ou  $\frac{1}{1200}$  d'hydrogène; mais je me suis assuré récemment que le soufre fondu n'en donne pas une quantité appréciable. Cet hydrogène qui se dégage quand on combine le soufre avec les métaux et que j'ai isolé au moyen du cuivre, paraît dû à la présence de l'hydrogène sulfuré dans le soufre, qui possède en effet la faculté d'absorber ce gaz.

Cette explication écartée, je n'en connais pas d'autre. Il faut donc admettre comme un fait que la densité de la vapeur du soufre est triple de la densité calculée.

Peut-être trouvera-t-on ce fait moins extraordinaire, en se rappelant que le soufre possède une propriété physique qui lui est propre et qu'on a trop peu remarquée.

En effet, soumis à l'action du feu, le soufre fond à  $107^{\circ}$ , et d'abord il est parfaitement liquide. Si on le chauffe jusqu'à  $200^{\circ}$ , il s'épaissit et finit par se prendre en gelée. Vers son point d'ébullition, il se liquéfie de nouveau, mais en restant visqueux.

Cette propriété, le soufre la présente dans le vide comme sous la pression ordinaire de l'air.

Y aurait-il pour le soufre un moment où, après s'être liquéfié, ses molécules se grouperaient de manière à former des atomes composés capables de résister ensuite au passage à l'état gazeux? En sorte que si on pouvait prendre la densité de sa vapeur vers  $107^{\circ}$ , cette densité se trouverait trois fois moindre que dans le cas dont je viens de m'occuper. C'est ce que je me propose d'examiner bientôt, en prenant la densité de la vapeur du soufre à de basses températures.

Ce phénomène, qui n'est pas sans quelque vraisemblance, permettrait de concevoir comment le soufre, dont la vapeur présente une anomalie si étrange, se trouve en même temps doué d'une capacité pour la chaleur qui coïncide avec celle de tous les corps simples essayés. Dans l'état actuel des choses, on peut dire que sa vapeur est trois fois trop dense ou bien que sa capacité est trois fois trop forte, résultat qui révèle

l'existence de quelque modification moléculaire nouvelle et digne d'attention en ce qu'elle porte sur les idées fondamentales du système atomique.

Quoi qu'il en soit, j'espère qu'on sentira généralement la nécessité de déterminer d'une manière directe les élémens de cette espèce relatifs aux corps simples. Je ferai voir bientôt que pour les corps composés, des déterminations semblables ne sont pas moins utiles. Mais ici les faits sont plus réguliers, et j'ai pu en conséquence les multiplier davantage. Je ferai connaître les résultats auxquels je suis parvenu à cet égard dans un prochain mémoire.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences, le  
2 juillet 1832.

BARON THENARD.

*Permis d'imprimer.*

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

ROUSSELLE.