

deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *urée*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brome, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *urée*. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc. ; on ne dit pas : *arséniure de soufre*, *phosphure de chlore*. On convient en général de placer le premier le nom du corps électro-négatif, c'est-à-dire de celui qui se rend au pôle positif de la pile, quand on décompose la combinaison par un courant électrique.

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi, on dit : *hydrogène sulfuré*, *phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *acide sulfhydrique*, *phosphure*, *arséniure*, *carbure d'hydrogène*.

(*) SULFACIDES, CHLORACIDES, ETC.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium*; les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels*. Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides*; ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases*. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique*. Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le *sulfure de potassium* sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniat de potasse*. Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de sulfure de potassium*, *sulfarséniat de sulfure de potassium*, ou, en abrégé, *sulfocarbonate de potassium*, *sulfarséniat de potassium*.

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels : l'un des composés binaires joue le rôle d'acide, et l'autre le rôle de base. Ainsi, le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*. On devrait dire *chloro-aurate de chlorure de potassium*, ou, pour abrégé, *chloro-aurate de potassium*.

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux

entre eux et souvent même aux mélanges des différents métaux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames*. Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame d'argent*.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

Les équivalents chimiques sont des nombres qui servent à représenter d'une manière simple la composition des corps.

Pour indiquer les proportions des éléments qui entrent dans un corps composé, on donne souvent sa *composition en centièmes*, c'est-à-dire qu'on indique combien 100 parties en poids du corps renferment de chacun des éléments qui le composent.

On peut calculer aisément, au moyen d'une proportion, la composition en centièmes d'un corps, quand on a fait l'*analyse* de ce corps, en opérant sur un poids quelconque. Supposons qu'on ait trouvé, par une expérience directe, que 5 grammes d'eau contiennent 4^{sr},44 d'oxygène et 0^{sr},56 d'hydrogène ; pour calculer la quantité *x* d'oxygène contenue dans 100 parties d'eau, il suffit de poser la proportion suivante :

$$\frac{x}{100} = \frac{4,44}{5}; \quad x = \frac{444}{5} = 88,88.$$

Pour avoir la quantité d'hydrogène, il suffit de retrancher de 100 le nombre précédent, ce qui donne $100 - 88,88 = 11,12$.

La composition en centièmes de l'eau sera donc représentée de la manière suivante :

Oxygène.....	88,88
Hydrogène.....	11,12
Eau.....	100,00

Au moyen des nombres précédents, on peut résoudre cette question : Quelle quantité *y* d'hydrogène faudrait-il combiner avec 100 parties en poids d'oxygène pour former de l'eau ?

$$\frac{y}{100} = \frac{11,12}{88,88}; \quad y = \frac{1112}{88,88} = 12,50.$$

On peut donc exprimer la composition de l'eau par les nombres suivants :

Oxygène.....	100,00
Hydrogène.....	12,50
Eau.....	112,50

Ce nombre 12,50 représente ce que l'on est convenu d'appeler l'équivalent de l'hydrogène.

Si l'on effectue un calcul analogue au précédent sur les différents composés oxygénés autres que l'eau, on pourra calculer les équivalents des divers corps simples, d'après la définition suivante :

L'équivalent d'un corps simple est le nombre qui représente la quantité en poids de ce corps qui s'unit à 100 parties d'oxygène pour former la première combinaison de ce corps avec l'oxygène.

Connaissant la composition en centièmes des combinaisons non oxygénées, on peut se proposer d'exprimer la composition de ces mêmes combinaisons au moyen des équivalents. Ainsi, sachant que l'acide chlorhydrique est formé de :

Chlore.....	97,25
Hydrogène.....	2,75
Acide chlorhydrique.....	100,00

on calculera la quantité x de chlore qu'il faudrait combiner avec un équivalent ou 12,50 d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, au moyen de la proportion suivante :

$$\frac{x}{97,25} = \frac{12,50}{2,75}; \quad x = 443,20,$$

c'est-à-dire l'équivalent du chlore.

On trouve ainsi, que la quantité de chlore qui se combine avec un équivalent d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique n'est autre chose que l'équivalent du chlore, calculé au moyen de la composition de l'acide hypochloreux, qui est la première combinaison oxygénée du chlore.

De même, un équivalent d'hydrogène se combinerait avec un équivalent de brome, d'iode, de soufre, etc.

Pour chacun des corps simples on peut faire les mêmes observations que pour l'hydrogène; de sorte que l'on est amené à la conclusion suivante :

Les équivalents chimiques représentent les quantités en poids des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons.

Un même composé peut contenir plusieurs équivalents d'un corps simple, mais en général le nombre des équivalents de chaque corps simple est un nombre entier.

On appelle *équivalents des corps composés* les quantités en poids de ces composés qui peuvent se remplacer mutuellement dans des combinaisons plus complexes.

NOTATION CHIMIQUE.

Berzelius a eu le premier l'idée d'indiquer le nombre des équivalents des différents corps qui entrent dans les composés chimiques par des formules où l'équivalent de chaque corps simple est représenté par un symbole : ainsi l'oxygène est représenté par O, le carbone par C, le chlore par Cl, le plomb par Pb, etc.

Lorsqu'un composé est formé par l'union de deux corps simples, et qu'il ne contient que 1 équivalent de chacun d'eux, sa formule se compose des deux symboles des corps simples qui le constituent : le protoxyde de fer, par exemple, aura pour formule FeO; l'eau (protoxyde d'hydrogène) sera représentée par HO.

Ces formules FeO, HO, etc., ne représentent donc pas des produits, mais des sommes; elles ont le même sens que Fe + O, H + O.

Si un corps simple entre pour plusieurs équivalents dans un composé, on indique le nombre de ces équivalents par un chiffre placé à la droite et en haut du symbole à la manière des exposants algébriques : ainsi la formule de l'acide sulfurique SO^3 indique que cet acide est formé de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène; la formule Fe^2O^3 indique que le sesquioxyle de fer est formé de 2 équivalents de fer et de 3 équivalents d'oxygène. Il faut se rappeler que ces chiffres n'ont jamais le sens des exposants algébriques, mais bien celui des coefficients.

Un chiffre placé à gauche multiplie tous les équivalents placés à sa droite jusqu'au signe +, qui sert à réunir les formules des différents corps qu'on suppose mis en présence. Ainsi 2SO^3 représente 2 équivalents d'acide sulfurique; $2\text{SO}^3 + \text{KO}$ indique 2 équivalents d'acide sulfurique et un seul équivalent de potasse.

Quand il s'agit de représenter la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base, par exemple, on sépare la formule de l'acide de celle de la base par une virgule : ainsi le sulfate de potasse qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique SO^3 avec la potasse KO aura pour formule KO, SO^3 ; le bisulfate de potasse sera représenté par $\text{KO}, 2\text{SO}^3$. La formule SO^3, HO indique la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfurique avec 1 équivalent d'eau.

Pour représenter plusieurs équivalents d'un sel, on enferme quelquefois la formule du sel entre deux parenthèses, et un chiffre placé à la gauche de la parenthèse, ou à sa droite,

comme un exposant algébrique, multiplie la formule du sel. Ainsi $2(\text{KO}, \text{SO}^3)$ ou $(\text{KO}, \text{SO}^3)_2$ représentent 2 équivalents de sulfate neutre de potasse; $2(\text{KO}, 2\text{SO}^3)$ ou $(\text{KO}, 2\text{SO}^3)_2$ représentent 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Lorsqu'on veut indiquer par une formule que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +.

Les formules suivantes : $\text{Cu} + \text{S}; \dots \text{SO}^3 + \text{KO}; \dots \text{KO}, \text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3; \dots \text{Zn} + \text{SO}^3, \text{HO}$, indiquent que l'on a mis en présence : 1° un équivalent de cuivre et un équivalent de soufre; 2° un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de potasse; 3° un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de sulfate d'alumine; 4° un équivalent de zinc et un équivalent d'acide sulfurique hydraté.

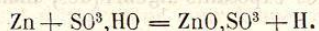
Les produits d'une réaction sont séparés par le signe = des corps que l'on a mis en présence, et l'on forme ainsi une *équation chimique*. Exemples :

Le soufre, en se combinant avec le cuivre, donne du sulfure de cuivre : $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$.

L'acide sulfurique, en se combinant avec la potasse, donne du sulfate de potasse : $\text{SO}^3 + \text{KO} = \text{KO}, \text{SO}^3$.

Le sulfate de potasse, en se combinant avec le sulfate d'alumine, forme de l'alun : $\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 = (\text{KO}, \text{SO}^3), (\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3)$.

Le zinc Zn, en présence de l'acide sulfurique hydraté SO^3, HO , donne de l'hydrogène H et du sulfate de zinc ZnO, SO^3 ; on représentera cette réaction par l'équation chimique suivante :



Pour évaluer les quantités pondérales des corps représentées par les formules chimiques, ou celles qui interviennent dans les réactions, il n'est pas absolument nécessaire de connaître la théorie des équivalents; il suffit de remplacer le symbole de chaque corps simple par le nombre qui lui correspond dans la table des équivalents. Quand on représente la décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur au moyen de l'équation suivante : $\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}$, on indique que 1350 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 1250 parties de mercure et 100 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $\text{Hg} = 1250$ et $\text{O} = 100$.

La formule $\text{KO}, \text{ClO}^5 = \text{O}^6 + \text{KCl}$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 1532,50 de chlorate de potasse donnent en se décomposant 600 parties d'oxygène et 932,50 de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$\text{KO}, \text{ClO}^5 = \begin{cases} 489,30 = \text{K} \\ 100,00 = \text{O} \\ 443,20 = \text{Cl} \\ 500,00 = \text{O}^6 \\ \hline 1532,50 \end{cases}$$

et que :

$$\text{O}^6 = 600 \text{ et } \text{KCl} = \begin{cases} 489,30 = \text{K} \\ 443,20 = \text{Cl} \\ \hline 932,50 \end{cases}$$

LOI DE WENZEL. — L'HISTOIRE DE LA THÉORIE.

La théorie des équivalents repose sur la connaissance des lois établies par divers chimistes, parmi lesquels il convient de citer d'une manière spéciale Wenzel et Richter, puis Dalton, Wollaston, Berzelius et Gay-Lussac.

Dans un ouvrage qu'il publia en 1777 sous le titre de *Théorie des affinités*, Wenzel établit la capacité de saturation relative des bases et des acides, et donna l'explication exacte de la conservation de la neutralité dans la double décomposition des sels. La loi qui porte le nom de ce célèbre chimiste est fondée sur les observations suivantes.

Pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique constante et représentée par 500, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de bases exprimées par les nombres suivants :

350 de chaux ;
258 de magnésie ;
387 de soude ;
589 de potasse ;
958 de baryte ;
1394 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée dans le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 350, on trouve :

675 d'acide azotique ;
400 d'acide sulfureux ;
500 d'acide sulfurique ;
900 d'acide hyposulfurique ;
275 d'acide carbonique ;
943 d'acide chlorique ;
1143 d'acide perchlorique, etc.

L'expérience prouve, en outre, que les quantités d'acide du second tableau neutralisent exactement les quantités de base que contient le premier.

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démon-

trer qu'en neutralisant deux poids égaux d'une base par deux acides différents, et qu'en recommençant la même expérience avec les mêmes acides sur une autre base, les quantités d'acide employées dans les deux cas sont entre elles dans le même rapport.

Ainsi, supposons que deux acides étant représentés par A et B, il ait fallu 2 grammes de A pour saturer une quantité de base représentée par M, et 6 grammes de B pour saturer la même proportion de cette même base ; s'il faut 4 grammes de A pour saturer un certain poids N d'une autre base, on peut affirmer, en s'appuyant sur la loi de Wenzel et sans recourir à l'expérience, qu'il faudra 12 grammes de B pour saturer la même proportion de base N, parce que le rapport de 4 à 12 est le même que celui de 2 à 6.

La loi de Wenzel peut donc être énoncée de la manière suivante :

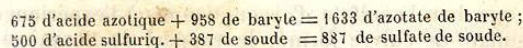
Si P, P', P'', P'''... représentent les poids d'une série de bases pouvant neutraliser un poids Q d'un certain acide ; si Q', Q'', Q'''... représentent les poids d'une série d'acides neutralisant un poids de base P, ces quantités d'acides Q', Q'', Q''' neutraliseront également les quantités de bases P', P'', P''', etc.

On appréciera ici la justesse de l'expression *équivalents* appliquée aux quantités de bases et d'acides pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, puisque, d'un côté, 350 parties de chaux *équivalent* à 258 parties de magnésie et à 958 parties de baryte, etc. ; et, de l'autre, 500 parties d'acide sulfurique *équivalent* à 675 parties d'acide azotique, à 275 parties d'acide carbonique, à 943 parties d'acide chlorique ; c'est-à-dire que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 350 parties de chaux peuvent être remplacées par 258 parties de magnésie, 958 de baryte, comme aussi 500 parties d'acide sulfurique peuvent être remplacées par 675 parties d'acide azotique, 275 parties d'acide carbonique.

On peut maintenant s'expliquer pourquoi les sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement ; cela tient évidemment à ce que les quantités d'acides propres à neutraliser un même poids d'une base neutralisent également un même poids de toute autre base.

Quand on verse du sulfate de soude dans de l'azotate de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la baryte prend la quantité d'acide sulfurique qui lui est nécessaire pour former un sel neutre, et la liqueur ne contient cependant ni acide azotique libre, ni soude libre, parce que *les quantités d'acides azotique et sulfurique qui neutralisent un même poids de baryte saturent aussi un même poids de soude.*

En exprimant par des nombres la composition de l'azotate de baryte et du sulfate de soude, on saisit mieux encore tout ce que la loi de Wenzel a de simple et en même temps d'important dans son application :



Puisque 675 et 500 représentent les quantités d'acides azotique et sulfurique qui peuvent former des sels neutres avec 958 de baryte, et que 500 d'acide sulfurique neutralisent 387 de soude, 675 parties d'acide azotique neutraliseront nécessairement la même quantité de soude, c'est-à-dire 387. Ainsi s'explique la neutralité des deux nouveaux sels qui se forment par la réaction de l'azotate de baryte sur le sulfate de soude.

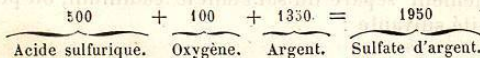
(*) LOI DE RICHTER.

Vers 1792, Richter, chimiste de Berlin, confirma la *théorie des équivalents* établie par Wenzel, en examinant la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions salines.

Richter reconnut que dans cette précipitation les sels conservent leur neutralité, et que le métal plongé dans la dissolution se substitue simplement au métal contenu dans le sel.

Il résulte de ces observations de Richter que, pour les sels d'un même genre, c'est-à-dire pour tous les sels formés par un même acide, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

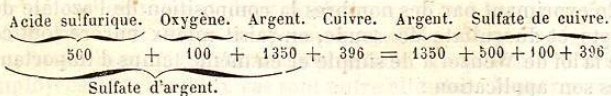
Dans une certaine quantité de sulfate d'argent, si l'on désigne par 100 le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent, l'expérience prouve que le poids du sel est représenté par 1950 et celui de l'acide par 500 :



Si l'on plonge une lame de cuivre décapée dans une dissolution de ce sel, tout l'argent s'en précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution, sous la forme de sulfate de cuivre.

On reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, qu'il ne reste pas d'acide sulfurique libre, et qu'il ne se précipite que de l'argent métallique.

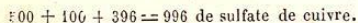
On peut donc poser l'équation suivante :



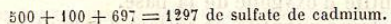
On voit que dans le sulfate d'argent soumis à l'expérience et dans le sulfate de cuivre formé, le rapport de l'oxygène de l'oxyde à la quantité d'acide est resté le même.

Ce rapport est celui de 100 à 500.

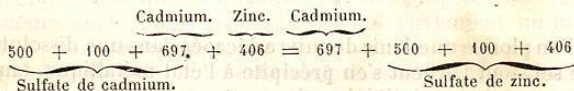
Dans la réaction précédente, 1350 parties d'argent ont été remplacées par 396 de cuivre; c'est un nombre qu'on peut déterminer en pesant la lame de cuivre avant et après l'expérience, retranchant du second résultat le poids de l'argent, qui est connu, et soustrayant cette différence du premier résultat. Il s'est formé :



Lorsqu'on introduit dans le sulfate le cuivre du cadmium, ce métal précipite le cuivre et produit du sulfate de cadmium. Il se fait encore, dans ce cas, une simple substitution d'un métal à un autre : l'acide sulfurique ne devient pas libre; il ne se dégage pas d'oxygène : le sulfate de cadmium qui s'est formé peut donc être représenté par $500 + 100 + \text{Cd}$. On constate dans ce nouveau sel le même rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids total de l'acide. L'expérience nous apprenant que le poids du cadmium qui remplace le cuivre est 697, on peut représenter le nouveau sel par



Enfin le sulfate de cadmium lui-même peut être décomposé par le zinc. Cette décomposition est aussi simple que les précédentes; le cadmium se dépose, et il se forme du sulfate de zinc. Le seul élément séparé du sel étant le cadmium, on peut établir l'égalité suivante :



Dans le sulfate de zinc, le rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide se trouve donc vérifié de nouveau.

Les quantités pondérales des différents métaux qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines repré-

sentent précisément les équivalents de ces métaux. Ainsi, les équivalents de l'argent, du cuivre, du cadmium, du zinc seront les nombres 1350, 396, 697, 406.

On a vu que, dans les sulfates, il existe un rapport constant entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide; cette loi s'étend aux autres genres de sels.

Ainsi l'azotate d'argent pourra être décomposé par le cuivre comme le sulfate d'argent; l'azotate de cuivre sera décomposé par le cadmium, et l'azotate de cadmium le sera par le zinc. On constate dans ces différents azotates un rapport constant entre l'oxygène de la base et la quantité d'acide azotique, et ce rapport est celui de 100 à 675.

La loi de Richter s'étend à tous les genres de sels et peut être formulée ainsi :

Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne quelques-uns de ces rapports, M étant l'équivalent d'un métal quelconque :

$500 + 100 + M$	= un sulfate neutre;
$675 + 100 + M$	= un azotate neutre;
$275 + 100 + M$	= un carbonate neutre;
$450 + 100 + M$	= un oxalate neutre;
$943 + 100 + M$	= un chlorate neutre;
$1143 + 100 + M$	= un perchlorate neutre;
$2086 + 100 + M$	= un iodate neutre.

Si tous les métaux pouvaient se précipiter successivement de leurs dissolutions salines, les quantités de ces métaux qui se remplaceraient mutuellement feraient connaître leurs équivalents. Mais ces substitutions n'ayant lieu que pour un certain nombre de métaux, on a recours à d'autres méthodes pour fixer les équivalents de ceux des métaux qui ne se précipitent pas de leurs dissolutions salines.

(*) LOI DE BERZELIUS.

Richter établissait pour les sels d'un même genre un rapport constant entre l'acide et l'oxygène de la base, en se fondant sur ce que, dans la substitution d'un métal à un autre, la neutralité du sel n'est pas altérée.

La loi ne s'appuyait pas sur l'analyse des acides et des bases qui entrent dans les sels.

Berzelius, dans le cours de ses longues recherches, se proposait de dresser la table des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe, dans les sels, entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides. Il soumit toutes les bases et tous

les acides à une série d'analyses pour évaluer les quantités d'oxygène que ces composés contiennent et découvrit la loi suivante, qui porte le nom de cet illustre chimiste :

Dans les sels, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Dans les sulfates neutres, le rapport de l'oxygène de la base à

L'oxygène de l'acide est.....	1 : 3
Dans les azotates, il est.....	1 : 5
Dans les carbonates.....	1 : 2
Dans les oxalates.....	1 : 3
Dans les chlorates.....	1 : 5
Dans les perchlorates.....	1 : 7
Dans les iodates.....	1 : 5
Dans les periodates.....	1 : 7
Dans les bromates.....	1 : 5
Dans les acétates.....	1 : 3
Dans les azotites.....	1 : 3

L'expression de cette loi se retrouve dans l'écriture symbolique imaginée par cet illustre chimiste.

Si 2 équivalents d'un corps simple entrent dans une combinaison, on les représente par le symbole de ce corps sur lequel on place une barre. Ainsi $\overline{\text{Fe}}$ représente un double équivalent de fer.

Dans une combinaison oxygénée, le nombre des équivalents d'oxygène est marqué par un nombre égal de points que l'on place au-dessus du symbole du corps combiné avec l'oxygène. Ainsi les formules : $\overline{\text{S}}$, $\overline{\text{Fe}}$ $\overline{\text{S}}$,... correspondent à nos formules : SO^3 , Fe^2O^3 , S^2O^5 ...

Dans les combinaisons sulfurées, les équivalents de soufre sont représentés par des virgules. Ainsi le sulfure de potassium KS et le sulfure de carbone CS^2 s'écriront $\overline{\text{K}}$ et $\overline{\text{C}}$; et la combinaison de ces deux sulfures KS, CS^2 sera représentée de cette manière : $\overline{\text{K}}\overline{\text{C}}$.

LOI DE DALTON. — PROPORTIONS MULTIPLES.

Vers l'année 1807, Dalton, chimiste anglais, publia un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau Système de philosophie chimique*, dans lequel il exposa une théorie complète des proportions chimiques.

Il établit dans cet ouvrage la loi des *proportions multiples*, qui peut être formulée ainsi :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, si l'un d'eux est considéré sous le même poids dans les divers composés, les quantités pondérales de l'autre sont entre elles en rapport simple.

En représentant le premier corps par A et le second par B, les autres composés formés par les deux mêmes corps seront exprimés par $A + 2B$, $A + 3B$, $A + 4B$, etc.

EXPÉRIENCES DE WOLLASTON.

La théorie de Dalton fut bientôt confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais, Wollaston, qui analysa très-exactement les différentes combinaisons que l'acide oxalique forme avec la potasse.

Wollaston démontra que, dans ces sels, les quantités d'acide qui s'unissent à une quantité constante de potasse, sont entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

Il prouva également que, dans les deux combinaisons que l'acide sulfurique forme avec la potasse, les quantités d'acide sont entre elles comme les nombres 1 et 2.

La loi des proportions multiples s'étend à toutes les classes de combinaisons : les oxydes, les sulfures, les chlorures, etc., offrent de nombreuses vérifications des règles posées par Dalton, quand on les soumet à l'analyse.

LOI DE GAY-LUSSAC.

Gay-Lussac a démontré que *les gaz se combinent toujours de telle sorte que leurs volumes se trouvent en rapport simple*, et que si le produit de la combinaison est gazeux ou volatil, il existe aussi un rapport simple entre son volume à l'état gazeux, et celui qu'occupaient les gaz avant leur combinaison.

Il est évident que les volumes qu'on veut comparer doivent toujours être ramenés par le calcul aux mêmes conditions de température et de pression.

Nous donnons ici quelques applications de la loi de Gay-Lussac :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène =	2 vol. de protoxyde d'azote;
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène =	4 vol. de bi-oxyde d'azote;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène =	4 vol. d'acide hypo-azotique;
2 vol. d'hydrog. et 1 vol. d'oxyg. =	2 vol. de vapeur aqueuse;
6 vol. d'hydrog. et 2 vol. d'azote =	4 vol. d'ammoniaque;
2 vol. d'hydr. et 2 vol. de chlore =	4 vol. d'acide chlorhydrique;
2 vol. d'hydr. et 2 vol. vap. d'iode =	4 vol. d'acide iodhydrique;
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxyg. =	2 vol. d'acide hypochloreux;
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxyg. =	4 vol. d'acide hypochlorique.

Les gaz en s'unissant ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

Des rapports aussi simples que ceux indiqués dans le tableau

ci-dessus s'observent dans le plus grand nombre des cas où les gaz et les vapeurs se combinent; toutefois, la loi de Gay-Lussac présente quelques exceptions qui, du reste, sont en petit nombre et ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on en peut faire à la détermination des équivalents chimiques.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

On doit à M. Mitscherlich une loi qui est quelquefois d'un grand secours pour la détermination des équivalents : c'est la loi de l'*isomorphisme*.

Gay-Lussac avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque cristallisent ensemble sans que la forme de leurs cristaux soit altérée, et qu'en portant alternativement un cristal d'alun dans l'une et dans l'autre des dissolutions de ces deux sels, le cristal continue à grossir sans éprouver de modification dans sa forme.

Beudant publia dans le même temps plusieurs observations constatant des phénomènes du même ordre.

M. Mitscherlich examina plus tard la composition et la forme cristalline d'un grand nombre de corps, et établit la loi de l'*isomorphisme*, qui peut être formulée ainsi :

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

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

On comprendra maintenant comment la considération de l'*isomorphisme* peut servir à déterminer les équivalents de certains corps. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer la formule de l'alumine, c'est-à-dire de trouver le nombre d'équivalents d'oxygène et d'aluminium contenu dans cet oxyde.

L'alumine est isomorphe avec le sesqui-oxyde de fer, dont la formule, déterminée par d'autres considérations, est Fe^2O^3 . On doit donc considérer ces deux oxydes comme présentant une composition analogue, et regarder l'alumine comme formée de 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène; aussi lui donne-t-on la formule Al^2O^3 .

Il sera ensuite facile de déduire, par une simple proportion, l'équivalent de l'aluminium de l'analyse de l'alumine et de la formule précédente.

Dans l'alun ordinaire, qui est un sulfate double de potasse et d'alumine, on peut remplacer l'aluminium par du fer, du manganèse ou du chrome, sans changer le rapport des éléments de

ce sel ni sa forme cristalline, et l'on conclut que la constitution des aluns de fer, de manganèse, de chrome, est la même. Si donc on connaît la formule de l'un des oxydes qui forment de l'alun en s'unissant à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse, on en peut conclure que les formules des trois autres oxydes sont semblables. Aussi tous les chimistes s'accordent-ils à considérer les quatre oxydes précédents comme formés de 2 équivalents de métal et de 3 équivalents d'oxygène. Ces formules étant une fois établies, les analyses des oxydes permettent de calculer les équivalents des métaux qu'ils contiennent.

Toutefois, les corps qui affectent la même forme n'ont pas toujours une constitution semblable, et il existe quelques substances de composition différente qui cristallisent de la même manière. Ainsi l'azotate de potasse, l'azotate de chaux, le carbonate de chaux, présentent les mêmes formes cristallines.

Enfin certains corps peuvent, comme le carbonate de chaux, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine, etc., affecter deux formes incompatibles.

Il y a même des substances qui sont *polymorphes*, et qui cristallisent sous plusieurs formes : tel est l'oxyde de titane. Quelquefois on en tend aussi sous la dénomination de *polymorphisme*, la propriété que possède un corps d'affecter plusieurs états moléculaires différents, qu'il soit ou non cristallisé sous chacun de ces états. Le soufre serait alors le type du corps polymorphe.

L'équivalent de l'hydrogène étant le plus léger de tous les équivalents, on a proposé de le prendre pour terme de comparaison, au lieu de l'équivalent de l'oxygène, et de lui rapporter tous les autres équivalents.

Que l'on prenne pour unité l'équivalent de l'oxygène ou celui de l'hydrogène, il ne faut pas oublier que les nombres qui représentent les équivalents n'expriment que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans tous les cas, ces rapports resteront les mêmes, quelle que soit l'unité à laquelle les équivalents auront été rapportés.

Nous avons adopté, avec la plupart des chimistes, le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxygène.

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole; 2° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxygène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS

OXYGÈNE O = 100.

Aluminium.....	Al.	Al ² O ³	Alumine.
		Sb ² O ³	Oxyde d'antimoine.
Antimoine.....	Sb.	Sb ² O ³	Acide antimonique.
		Ag ² O	Sous-oxyde d'argent.
Argent.....	Ag.	AgO	Protoxyde d'argent.
		Ag ² O	Bi-oxyde d'argent.
		As ² O ³	Acide arsénieux.
Arsenic.....	As.	As ² O ⁵	Acide arsénique.
		AzO	Protoxyde d'azote.
		Az ² O ²	Bi-oxyde d'azote.
Azote.....	Az.	Az ² O ³	Acide azoteux.
		Az ² O ⁴	Acide hypo-azotique.
		Az ² O ⁵	Acide azotique.
		BaO	Baryte.
Baryum.....	Ba.	BaO ²	Bioxyde de baryum.
		BiO	Sous-oxyde de bismuth.
Bismuth.....	Bi.	Bi ² O ³	Oxyde de bismuth.
		Bi ² O ⁵	Acide bismuthique.
Bore.....	B.	BO ³	Acide borique.
		BrO	Acide hypobromeux.
Brôme.....	Br.	Br ² O ⁵	Acide bromique.
		CdO	Oxyde de cadmium.
Cadmium.....	Cd.	CdO	Chaux.
Calcium.....	Ca.	CaO	Bi-oxyde de calcium.
		CaO ³	Oxyde de carbone.
Carbone.....	C.	CO	Acide carbonique.
		CO ²	
		CeO	Protoxyde de cérium.
Cérium.....	Ce.	Ce ² O ³	Sesqui-oxyde de cérium.
		Ce ³ O ⁴	Acide céroso-cérique.
		ClO	Acide hypochloreux.
		ClO ³	Acide chloreux.
Chlore.....	Cl.	ClO ⁴	Acide hypochlorique.
		ClO ⁵	Acide chlorique.
		ClO ⁷	Acide perchlorique.
		CrO	Protoxyde de chrome.
		Cr ³ O ⁴	Deutoxyde de chrome.
Chrome.....	Cr.	Cr ² O ³	Sesqui-oxyde de chrome.
		Cr ² O ²	Bi-oxyde de chrome.
		Cr ² O ³	Acide chromique.
		Cr ² O ⁷	Acide perchromique.
		CbO	Protoxyde de cobalt.
Cobalt.....	Cb.	Cb ² O ³	Sesqui-oxyde de cobalt.
		Cb ³ O ⁵	Acide cobaltique.
		CsO	Oxyde de césium.
Césium.....	Cs.	Ta ² O ³ (?)	Oxyde de tantale.
Columbium ou Tantale.....	Ta.	TaO ²	Acide tantalique.
		Cu ² O	Protoxyde de cuivre.
		CuO	Bi-oxyde de cuivre.
Cuivre.....	Cu.	CuO ²	Peroxyde de cuivre.
		—	Acide cuivrique.

Didyme.....	Di.	—	—
Erbium.....	Er.	—	—
		SnO	Protoxyde d'étain.
Étain.....	Sn.	Sn ⁵ O ¹⁰	Acide métastannique.
		SnO ²	Acide stannique.
		FeO	Protoxyde de fer.
Fer.....	Fe.	Fe ² O ⁴	Oxyde magnétique.
		Fe ² O ³	Peroxyde de fer.
		FeO ³	Acide ferrique.
Fluor.....	Fl.	—	—
Glucinium.....	Gl.	Gl ² O ³	Glucine.
Hydrogène.....	H.	HO	Eau.
		HO ²	Bi-oxyde d'hydrogène.
Indium.....	In.	InO	Oxyde d'indium.
		IO ³	Acide iodéux.
Iode.....	I.	IO ⁴	Acide hypo-iodique.
		IO ⁵	Acide iodique.
		IO ⁷	Acide hepta-iodique.
		IrO	Protoxyde d'iridium.
Iridium.....	Ir.	Ir ² O ³	Sesqui-oxyde d'iridium.
		IrO ²	Bi-oxyde d'iridium.
		IrO ³	Acide iridique.
Lanthane.....	La.	LaO	Protoxyde de lanthane.
Lithium.....	Li.	LiO	Lithine.
Magnésium.....	Mg.	MgO	Magnésie.
		MnO	Protoxyde de manganèse.
		Mn ³ O ⁴	Oxyde rouge de manganèse.
Manganèse.....	Mn.	Mn ² O ³	Sesqui-oxyde de manganèse.
		MnO ²	Bi-oxyde de manganèse.
		MnO ³	Acide manganique.
		Mn ² O ⁷	Acide permanganique.
		Hg ² O	Protoxyde de mercure.
Mercure.....	Hg.	HgO	Deutoxyde de mercure.
		MbO	Protoxyde de molybdène.
Molybdène.....	Mb.	MbO ²	Bi-oxyde de molybdène.
		MbO ³	Acide molybdique.
		NiO	Protoxyde de nickel.
Nickel.....	Ni.	Ni ² O ³	Sesqui-oxyde de nickel.
		—	Peroxyde de nickel.
		Nb ² O ³	Acide hyponiobique.
Niobium.....	Nb.	NbO ²	Acide niobique.
		Au ² O	Protoxyde d'or.
Or.....	Au.	Au ² O ³	Acide aurique.
		OsO	Protoxyde d'osmium.
		Os ² O ³	Sesqui-oxyde d'osmium.
Osmium.....	Os.	OsO ²	Bi-oxyde d'osmium.
		OsO ³	Acide osmieux.
		OsO ⁴	Acide osmique.
		Pd ² O	Sous-oxyde de palladium.
Palladium.....	Pd.	PdO	Protoxyde de palladium.
		PdO ²	Bi-oxyde de palladium.
		Ph ² O	Oxyde rouge de phosphore.
Phosphore.....	Ph.	PhO	Acide hypophosphoreux.
		PhO ³	Acide phosphoreux.
		PhO ⁵	Acide phosphorique.
Platine.....	Pt.	PtO	Protoxyde de platine.
		PtO ²	Bi-oxyde de platine.

Plomb.....	Ib.	Ib^2O	Sous-oxyde de plomb.
		PbO	Peroxyde de plomb.
		PbO_2	Acide plombique (oxyde puce de plomb).
Potassium.....	K.	K_2O	Sous-oxyde de potassium.
		KO	Potasse.
		KO_2	Peroxyde de potassium.
Rhodium.....	Rh.	RhO	Protoxyde de rhodium.
		Rh_2O_3	Sesqui-oxyde de rhodium.
		RhO_2	Bi-oxyde de rhodium.
		RhO_3	Acide rhodique.
Rubidium.....	Rb.	RbO	Oxyde de rubidium.
		RuO	Protoxyde de ruthénium.
Ruthénium.....	Ru.	RuO_3	Sesqui-oxyde de ruthénium.
		RuO_2	Bi-oxyde de ruthénium.
		RuO_3	Acide ruthénique.
		RuO_4	Acide perruthénique.
Sélénium.....	Se.	SeO_2	Acide sélénieux.
		SeO_3	Acide sélénique.
Silicium.....	Si.	Si_2O_3	Protoxyde de silicium.
		SiO_3	Silice.
Sodium.....	Na.	Na_2O	Sous-oxyde de sodium.
		NaO	Soude.
		Na_2O_3	Sesqui-oxyde de sodium.
		S_2O_2	Acide hyposulfureux.
		SO_2	Acide sulfureux.
Soufre.....	S.	SO_3	Acide sulfurique.
		S_2O_5	Acide hyposulf. ou dithioniq.
		S_3O_5	Acide trithionique.
		S_4O_5	Acide tétrathionique.
		S_5O_5	Acide pentathionique.
Strontium.....	St.	StO	Strontiane.
		StO_2	Bi-oxyde de strontium.
Tellure.....	Te.	TeO_2	Acide tellureux.
		TeO_3	Acide tellurique.
Terbium.....	—	—	—
Thallium.....	Tl.	TlO	Protoxyde de thallium.
		TlO_3	Peroxyde de thallium.
Thorium.....	Th.	ThO	Thorine.
		TiO	Protoxyde de titane.
Titane.....	Ti.	Ti_2O_3	Sesqui-oxyde de titane.
		TiO_2	Acide titanique.
		TuO_2	Oxyde de tungstène.
Tungstène.....	Tu.	TuO_3	Acide tungstique.
		UO	Protoxyde d'uranium.
Uranium.....	U.	U_2O_3	Peroxyde d'uranium.
		VO	Protoxyde de vanadium.
Vanadium.....	Va.	VO_2	Deutoxyde de vanadium.
		VO_3	Acide vanadique.
Yttrium.....	Y.	YO	Yttria.
		Zn_2O	Sous-oxyde de zinc.
Zinc.....	Zn.	ZnO	Oxyde de zinc.
		ZnO_2	Bi-oxyde de zinc.
Zirconium.....	Zr.	Zr_2O_3	Zircone.

Les deux tableaux suivants contiennent les noms des corps

simples rangés par ordre alphabétique avec leurs symboles, et leurs équivalents rapportés à l'oxygène et à l'hydrogène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS OU NOMBRES PROPORTIONNELS DES CORPS SIMPLES.

		MÉTALLOIDES.	
		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Arsenic.....	As.....	937,5	73
Azote.....	Az.....	175	14
Bore.....	Bo.....	136,2	10,89
Brome.....	Br.....	978,3	80
Carbone.....	C.....	75	6
Chlore.....	Cl.....	443,2	33,50
Fluor.....	Fl.....	239,2	19
Hydrogène.....	H.....	12,5	1
Iode.....	I.....	1578,2	127
Oxygène.....	O.....	100	8
Phosphore.....	P.....	400	31
Sélénium.....	Se.....	491	39,75
Silicium.....	Si.....	266,7	21
Soufre.....	S.....	200	16
Tellure.....	Te.....	806,5	64,50

MÉTAUX.

Aluminium.....	Al.....	475	13,75
Antimoine.....	Sb.....	751,9	120,60
Argent.....	Ag.....	1350	108
Barium.....	Ba.....	858,6	68,50
Bismuth.....	Bi.....	1330	106,43
Cadmium.....	Cd.....	696,8	56
Calcium.....	Ca.....	250	20
Cérium.....	Ce.....	590,8	47,95
Chromé.....	Cr.....	325	26,23
Cobalt.....	Co.....	362,5	29,50
Césium.....	Cs.....	1550	124
Cuivre.....	Cu.....	398,6	31,75
Didyme.....	Di.....	"	"
Erbium.....	Er.....	"	"
Étain.....	Sn.....	737,5	59
Fer.....	Fe.....	350	28
Glucinium.....	Gl.....	87,1	6,96
Iridium.....	Ir.....	1233,2	98,50
Lanthane.....	La.....	588	48
Lithium.....	Li.....	80,4	7
Magnésium.....	Mg.....	150	12
Manganèse.....	Mn.....	344,7	27,50
Mercuré.....	Hg.....	1250	100
Molybdène.....	Mo.....	599	48
Nickel.....	Ni.....	362,5	29,50
Niobium.....	Nb.....	"	"

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Or.....	Au.....	1227,8	98,20
Osmium.....	Os.....	1244,2	99,50
Palladium.....	Pd.....	665,2	53,25
Pélopium.....	Pe.....	"	"
Platine.....	Pt.....	1232	98,50
Plomb.....	Pb.....	1300	103,50
Potassium.....	K.....	490	39,14
Rhodium.....	Rh.....	652,1	52,16
Rubidium.....	Rb.....	213,5	85,41
Ruthénium.....	Ru.....	646	52,16
Sodium.....	Na.....	287,5	23,00
Strontium.....	St.....	548	43,84
Tantale.....	Ta.....	1213,6	92,29
Terbium.....	Te.....	"	"
Thallium.....	Tl.....	"	"
Thorium.....	Th.....	743,9	59,50
Titane.....	Ti.....	314,7	25,10
Tungstène.....	W.....	1150	92,00
Uranium.....	Ur.....	750	60,00
Vanadium.....	Vn.....	855,8	68,46
Yttrium.....	Y.....	402,3	32,18
Zinc.....	Zn.....	412,5	33
Zirconium.....	Zr.....	420	33,58

CRISTALLISATION DES CORPS

On dit qu'un corps est *cristallisé* quand il se présente sous une forme géométrique qui est toujours la même dans des circonstances identiques. Les corps qui n'affectent pas de forme géométrique sont appelés *amorphes*.

La plupart des substances connues peuvent cristalliser; certains corps paraissent amorphes au premier aspect; mais en examinant leur cassure à la loupe, ou au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits cristaux juxtaposés.

Un corps solide se trouve dans les circonstances convenables pour cristalliser quand il a perdu sa cohésion par une cause quelconque, et que, cette cause cessant d'agir, il repasse lentement à l'état solide. On réalise ces conditions par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

VOIE SÈCHE.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant à la

température qui en détermine la fusion, et en le laissant refroidir très-lentement.

La surface du liquide, qui est en contact avec l'air, et les parties qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent plus rapidement; il se produit ainsi une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale de la masse se maintient à l'état liquide.

On perce avec précaution la croûte supérieure, on fait écouler le liquide, et l'on trouve l'intérieur du vase tapissé de cristaux qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Pendant le refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

VOIE SÈCHE.

Plusieurs corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation. Dans ce but, on les introduit dans une cornue de verre, de grès ou de porcelaine, selon leur degré de volatilité; on fait communiquer la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on la porte à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser. Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, d'ammoniaque, l'acide benzoïque, le camphre, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

VOIE HUMIDE.

On emploie deux méthodes distinctes pour faire cristalliser les corps au moyen de leurs dissolutions dans différents liquides.

1° *Par dissolution et évaporation.* Ce procédé consiste à évaporer la dissolution par l'action de la chaleur, ou bien spontanément, à l'air libre ou dans le vide, jusqu'à ce que le corps solide se dépose; les cristaux obtenus sont d'autant plus beaux