



Bulletin de la Sabix

Société des amis de la Bibliothèque et de l'Histoire de
l'École polytechnique

50 | 2012

Chimie et Révolution. La chimie au lendemain des
révolutions

L'importance de la loi de volumes pour le développement de la Chimie Organique

Tania Camel



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/sabix/1053>

DOI : 10.4000/sabix.1053

ISSN : 2114-2130

Éditeur

Société des amis de la bibliothèque et de l'histoire de l'École polytechnique (SABIX)

Édition imprimée

Date de publication : 15 mai 2012

Pagination : 79-89

ISSN : 0989-30-59

Référence électronique

Tania Camel, « L'importance de la loi de volumes pour le développement de la Chimie Organique », *Bulletin de la Sabix* [En ligne], 50 | 2012, mis en ligne le 15 mai 2014, consulté le 08 septembre 2020.
URL : <http://journals.openedition.org/sabix/1053> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/sabix.1053>

L'IMPORTANCE DE LA LOI DE VOLUMES POUR LE DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Tania CAMEL

L'époque post-révolutionnaire est une période de l'Histoire de la Chimie où des contributions très importantes ont lieu, même si cette période ne bénéficie pas toujours de l'attention qu'elle mérite quand on aborde l'histoire de la chimie au XIX^e siècle. Durant les trente premières années, il y a eu des changements significatifs dans le domaine de la Chimie Organique qui sont directement liés au travail de Gay-Lussac (1778-1850).

Cet article veut montrer l'importance de la loi des volumes des gaz qui se combinent pour exprimer la composition de tous les composés organiques en nombres entiers de volumes, permettant ainsi la première classification des composés organiques.

Il est divisé de la manière suivante :

- 1 - La loi de volumes par Gay-Lussac, en 1808
- 2 - L'analyse gravimétrique de Théodore de Saussure en 1814
- 3 - La théorie de proportions de Berzelius en 1813-1814
- 4- La formation de l'éther par Dumas et Boullay en 1827
- 5- La classification des composés organiques par Dumas et Boullay en 1828

1 - La Loi de Volumes des Gaz qui se Combinent

En 1805, avec Humboldt, Gay-Lussac a déterminé la proportion en volume dans laquelle l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour former l'eau et a conclu que 100 parties d'oxygène en volume se combinent avec 200 parties d'hydrogène environ. Cette information était importante pour déterminer la proportion de l'oxygène dans l'air en employant l'eudiomètre¹ de Volta. Le 31 décembre 1808, Gay-Lussac a annoncé, dans une réunion de la Société Philomatique, à Paris, la loi de volumes de gaz qui se combinent:

Je vais du moins faire connoître des propriétés nouvelles dans les gaz, dont les effets sont réguliers, en prouvant que ces substances se combinent entre elles dans des rapports très-simples, et que la contraction de volume qu'elles éprouvent par la combinaison suit aussi une loi régulière. (Gay-Lussac, 1809)

Dans son *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses*, il a cité une série d'exemples qui confirmaient la loi et s'y est référé spécifiquement comme étant une conséquence directe du travail de 1805 avec Humboldt.

Crosland a soutenu la thèse que la formulation de la loi n'est pas une conséquence directe du travail de Gay-Lussac et de Humboldt, mais qu'il est possible que la découverte du gaz fluoborique avec Thenard, en automne 1808, ait amené Gay-Lussac à se rendre compte que l'expérience de 1805 n'était qu'un exemple d'un phénomène général.

Gay-Lussac a considéré encore les réactions de l'ammoniaque avec l'acide muriatique, avec l'acide carbonique et avec le gaz fluoborique et a fourni les proportions respectives de combinaison en volumes des gaz pour neutraliser l'ammoniaque.

Il a encore montré la composition volumétrique de l'ammoniaque, de gaz sulfurique, d'acide carbonique et des oxydes de nitrogène: oxyde d'azote (N₂O), gaz nitreux (NO) et acide nitrique (NO₂). En ce qui concerne ces derniers, il a calculé le volume à partir de l'analyse gravimétrique de Davy de ces oxydes, en transformant le pourcentage de poids en volume, à travers la densité.

¹ Instrument pour mesurer la quantité d'oxygène dans l'air par le biais de sa réaction avec l'hydrogène en utilisant une étincelle.

	% N poids	% O poids	% N volume	% O volume	N:O volume
Gaz oxyde d'azote	63,3	36,7	100	49,5	2:1
Gaz nitreux	44,05	55,95	100	108,9	1:1
Acide nitrique	29,5	70,5	100	204,7	1:2

Table 1- Composition en poids par Davy et en volume par Gay-Lussac des oxydes de nitrogène

Gay-Lussac a considéré que les pourcentages en volume se révélèrent être en nombres entiers à l'exception du gaz nitreux. Cependant, d'après l'analyse détaillée de M. Bérard, à Arcueil, la proportion en volume est 100 de nitrogène **pour** 100 d'oxygène dans le gaz nitreux. Gay-Lussac s'est basé sur des travaux publiés par des scientifiques comme Claude Louis Berthollet, Amédée Berthollet, Jean-Baptiste Biot, François Arago, en plus de ceux déjà cités, ce qui a augmenté la crédibilité du sujet exposé. Gay-Lussac s'est servi de quelques résultats d'analyses gravimétriques et, pour montrer la régularité de la loi, a converti la composition de poids en une raison volumétrique, en utilisant la densité déterminée par d'autres chercheurs. Gay-Lussac a ajouté ceci :

Nous avons vu, en effet, dans tous les exemples précédents, que le rapport de combinaison est de 1 à 1, de 1 à 2, ou de 1 à 3. Il est bien d'observer que, lorsqu'on considère les poids, il n'y a aucun rapport simple et fini entre les éléments d'une première combinaison...
(Gay-Lussac, 1809).

À la fin de cet article de 1809, on se rend compte que Gay-Lussac était dans une position délicate par rapport à Berthollet, son patron, ami et mentor anti-atomiste. Berthollet n'était pas favorable à la théorie atomique de Dalton et la loi de volumes pourrait être interprétée favorablement par rapport à cette théorie, qui avait, entre autres, le soutien de la loi des proportions définies². Gay-Lussac devait alors discuter si les composés se forment tout en conservant des proportions constantes ou variables. Gay-Lussac concilia de cette manière les deux opinions

Il faut d'abord admettre, avec M Berthollet, que l'action chimique s'exerce indéfiniment d'une manière continue[...] et que, en général on peut obtenir des composés à proportions très-variables[...] l'action chimique s'exerce plus puissamment lorsque les éléments sont entre eux dans des rapport simples...(Gay-Lussac, 1809).

Selon Rocke (1984) Gay-Lussac s'est montré fidèle à Berthollet, bien qu'il ait dit à Dalton "que son article était très favorable à la théorie atomique de Dalton." Selon Thomas Thomson, il était facile de voir qu'il admettait cette théorie, malgré son respect pour Berthollet, ce qui le faisait parler avec prudence".³

Dalton a refusé d'accepter la loi de Gay-Lussac, surtout parce que celle-ci semblait contredire sa deuxième théorie de mélange de gaz. Avogadro a développé les implications de la loi entre les volumes des gaz et le nombre de molécules. Berzelius a adopté la méthode de volumes pour montrer la composition des substances dans les formules, car, pour Berzelius, la méthode, non seulement se basait sur des observations expérimentales, mais elle était aussi plus cohérente.

Gay-Lussac a commencé, de manière implicite, à adopter certains aspects de l'atomisme chimique, en choisissant de s'exprimer, presque exclusivement, dans des termes de formules-volume. En utilisant la loi de volumes de gaz qui se combinent, la composition en poids pourrait être facilement déduite par la mesure de la densité de vapeur des réactifs. Une des conséquences de son approche volumétrique a été la transformation, qu'il a faite en 1815, de l'analyse gravimétrique de l'alcool et de l'éther par Théodore de Saussure.

² Berthollet pensait que l'affinité chimique était une force chimique semblable à la gravité. Il concevait toute combinaison de substances comme une expression de cette force, mais l'affinité n'était qu'un facteur parmi d'autres qui influençaient sur la réaction. La combinaison variait avec les conditions physiques de l'expérience, la composition d'une substance était donc variable. Proust qui défendait l'idée de composition définie (*loi des proportions définies - 1799*) s'est mêlé à une célèbre controverse avec Berthollet qui a duré de 1801 à 1807.

³ Thomas Thomson apud Rocke, (1984, p. 41).

*DENSITÉS de diverses substances gazeuses,
simples ou composées.*

SUBSTANCES.	Densités déterminées par l'expérience.	Densités calculées d'après la proportion des éléments et la contraction de volume.
Air atmosphérique...	1,00000	
Gaz oxygène.....	1,10359	
Gaz azote.....	0,96913	} Biot et Arago.
Gaz hydrogène.....	0,07321	
Gaz acide carbonique.	1,51961	
Gaz ammoniacal....	0,59069	
		} en supposant que la contraction des élém. soit de la moitié du volume total.
Gaz muriatique.....	1,278	} Piot et Gay Lussac
Gaz oxide d'azote. . .	1,61414	} Davy.
	1,36293	} Berthollet.
		} en supposant la contraction des élém. de toute volume du gaz oxygène.
Gaz nitreux.....	1,0388	} Bérard, à Arcueil..
		} en supposant la contraction des élém. de moitié du volume total.
Gaz sulfureux.....	2,265	} Kirwan....
Gaz oxide de carbone.	0,9569	} Cruickshanks.
		} en suppos. que 100 d'acide carbon. produisent 100 de gaz ox. carbon., en perdant 50 d'oxig.
Vapeur d'eau.....	0,6896	} Traité.....
		} en supposant la contraction des 2 gaz de tout le vol. du gaz oxygène.
Gaz muriat. oxygéné.	2,470	} Thenard et Gay-Lussac.
		} en supposant que la condensation soit de la moitié du volume total.

Figure 1 - Tableau de densités de vapeur par Gay-Lussac

2 - L'analyse gravimétrique de Théodore de Saussure en 1814

Dans les analyses quantitatives de l'alcool et l'éther, de 1807, Théodore de Saussure a utilisé la technique traditionnelle de la distillation sèche et la méthode de combustion introduite par Lavoisier et Berthollet. De Saussure brûlait un échantillon de composé organique, préalablement pesé, en ajoutant un volume connu d'oxygène, en transformant le composé organique en eau et en acide carbonique.

Après la combustion, le volume d'oxygène consommé et le volume d'acide carbonique produit étaient mesurés. La proportion de l'eau produite était déterminée indirectement. A partir de ces données, les pourcentages en poids de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans le composé organique pouvaient être calculés, basés sur la connaissance des densités de l'acide carbonique et de l'oxygène, et de la composition quantitative de l'acide carbonique en eau. À partir de 1810, Gay-Lussac et Thenard ont substitué l'oxygène par le chlorate de potassium et en 1815 Gay-Lussac propose d'utiliser l'oxyde de cuivre comme oxidant.

En 1811, Saussure a déterminé la composition du gaz oléfiant, et **a trouvé** la proportion de poids entre l'hydrogène et le carbone dans ce composé égal à **1 sur 5,68**.⁴ En 1814, il a encore travaillé la réaction de l'alcool avec l'acide sulfurique pour la production de l'éther sulfurique en essayant d'obtenir de nouvelles informations sur la réaction sous-jacente à la formation de l'éther. Selon le rapport de l'expérimentation dans l'article de 1814, il y avait formation d'un produit gazeux correspondant à l'eau et au gaz oléfiant.

Quand il a organisé les pourcentages en poids, il a conclu que l'hydrogène avait un rapport avec le carbone, qui correspond exactement à la même raison **H sur C** du gaz oléfiant. Dans son article de 1814, Saussure a conclu que l'alcool ainsi que l'éther sulfurique étaient formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions nécessaires pour constituer de l'eau et du gaz oléfiant et que l'éther sulfurique contient moins d'eau que l'alcool. La méthode employée n'était que l'application de la loi de la conservation de la masse.

Gay-Lussac a converti les pourcentages en poids de Saussure en raisons volumétriques, en employant les densités respectives de gaz oléfiant et de vapeur d'eau et a énoncé alors la constitution de l'alcool en volumes comme étant: **1** volume de gaz oléfiant **pour 1** volume d'eau. La même procédure a été faite avec l'éther et le résultat obtenu sur sa constitution en volumes a été de **2** volumes de gaz oléfiant **pour 1** volume d'eau.⁵

Dalton, en 1819,⁶ a obtenu aussi ces résultats. Pour fournir des évidences empiriques, Gay-Lussac a comparé la densité mesurée de la vapeur d'alcool, avec la densité calculée à partir de ses constituants étant le gaz oléfiant et l'eau.⁷ Il en résulte que la densité calculée est 1,603 alors que la densité observée expérimentalement à l'époque était 1,613.

Gay-Lussac a été capable d'appliquer aussi sa méthode de volumes aux solides non-volatiles, comme le carbone. Dans son étude de 1809, il a déterminé que quand un volume d'oxygène se combine avec le carbone, ils produisent deux volumes d'oxyde carbonique. Comme dans toutes les réactions de formation de composés il y avait une contraction de volume, Gay-Lussac a maintenu cette régularité, en supposant que si une quantité de carbone pouvait se transformer en vapeur, elle occuperait deux volumes. Il a donc été amené à écrire la formule de l'oxyde carbonique comme **C₂O** et celle de l'acide carbonique comme **CO⁸**.

La plupart de ses articles, publiés entre 1814 et 1816, montre des formules-volume, ce qui a permis la présence d'indices fractionnaires dans ces formules. La spéculation de Gay-Lussac sur le volume correspondant à la vapeur de carbone a résulté de l'adoption de 6 pour le poids du carbone, c'est-à-dire, la moitié de son poids atomique, et par conséquent, le nombre d'atomes de carbone dans la formule a été doublé.

⁴ Saussure, en 1811, a présenté les résultats en proportion du poids, plutôt qu'en pourcentage. (Klein, 2003, p. 111)

⁵ Gay-Lussac, 1815 apud Klein, (2003, p. 114).

⁶ Dalton, 1819 apud Partington, (1964, p. 342).

⁷ Gay-Lussac, 1815 apud Klein, (2003, p. 114). Dans ce cas, Gay-Lussac a trouvé une relation en volume de 102,49 de gaz oléfiant: 40 d'eau, ce qui ne concorde pas avec la loi des volumes gazeux, mais ne la contredit pas non plus. Il arrondit alors les données dans une proportion en volumes de 100 de gaz oléfiant: 50 d'eau. Ensuite, il a confirmé ces résultats par le biais de la densité de vapeur d'éther déterminée expérimentalement et calculée à partir de ses constituants hypothétiques.

⁸ Gay-Lussac, 1911, orig. 1809, p. 15-16, oxyde carbonique, CO et acide carbonique, CO₂.

3 - La théorie des proportions de Berzelius en 1813 - 1814

Berzelius a introduit ses formules chimiques, pour représenter la composition des substances chimiques dans l'article *Essay on the cause of chemical proportions, and on some circumstances relating to them*.⁹

Dans cet article, il n'a pas seulement proposé les symboles chimiques, mais il a établi aussi que le symbole indique toujours un volume de la substance. Berzelius a affirmé lui-même: "Quand il sera nécessaire d'indiquer plusieurs volumes, cela doit être fait en ajoutant le nombre de volumes comme dans l'exemple: 1S + 3O par l'acide sulfurique¹⁰".

Selon Klein (2003), "les formules de Berzelius, après avoir été ignorées pendant plus d'une décennie, se sont rapidement diffusées dans la Chimie européenne et aussi dans la Chimie d'Amérique du Nord, en tout premier lieu dans la Chimie Organique". Dans les années vingt du XIX^e, quelques chimistes comme Dumas et Liebig ont utilisé les formules de Berzelius pour exprimer la composition des substances organiques, tout en démontrant comment les formules pouvaient être productives.

Crosland a signalé que "dans les années trente, les symboles chimiques de Berzelius offraient un nouveau recours à la Chimie Organique". Au delà des possibilités que de telles formules offraient pour réfléchir sur la constitution des composés et sur l'interprétation des réactions chimiques, elles permettaient aussi, au moyen de la notation employée, que la composition soit comprise comme atomes ou volumes des éléments d'un composé.

Berzelius a déduit le volume du carbone correspondant à un volume d'oxygène. De cette déduction il a obtenu un poids spécifique pour le carbone correspondant au poids atomique 12 et différent de celui qui avait été déduit pour ce même élément, à partir de la régularité observée dans les contractions par Gay-Lussac, correspondant à deux volumes d'oxygène.¹¹

Selon Rocke, Berzelius a travaillé avec l'hypothèse que des volumes égaux contiennent le même numéro de particules pour établir les poids atomiques relatifs à partir des densités de vapeur et de poids relatifs des volumes. Ces particules ont donc la même taille.

Berzelius, dans *l'Essay on the cause of Chemical proportions*, 1813, a comparé la théorie des proportions en volumes à la théorie des atomes et a dit que "ce qui est nommé volume dans une théorie c'est ce qui est nommé atome dans une autre". Par conséquent, il n'y a pas de différence entre les deux théories, sauf qu'une représente des corps dans un état gazeux, tandis qu'une autre représente des corps à l'état solide".

Berzelius a ajouté qu' "au stade actuel de connaissance, la théorie des volumes a l'avantage de se constituer à partir de données empiriques tandis que l'autre a seulement la supposition comme son fondement, néanmoins, la théorie des volumes a l'inconvénient que tous les corps ne peuvent pas exister en forme de gaz¹²".

Berzelius a associé les poids relatifs invariants des combinaisons des éléments aux volumes de Gay-Lussac. Je pense que sa théorie des proportions est une "théorie corpusculaire". Les proportions de Berzelius sont des unités minimales qui se combinent entre elles en numéros entiers ou encore, des atomes chimiques comme a nommé Rocke ou portion comme l'a nommé Klein et unissent l'inobservable au vérifiable, en accord avec Berzelius.

Comme Klein l'a déjà démontré, la théorie de Berzelius s'est basée sur la loi de Gay-Lussac, mais n'était pas restreinte à elle. D'après la loi, un volume d'une substance se combine toujours avec un, deux ou trois volumes d'une autre substance. La théorie de Berzelius permet des rapports de volumes plus grands que ceux proposés dans la loi et inclut tous les composés organiques. Les formules de Berzelius signifiaient aussi une alternative aux diagrammes de Dalton pour représenter les composés, sans toutefois avoir de compromis explicite avec une théorie atomique dans la tradition de la philosophie naturelle.

⁹ *Annals of philosophy*, 1813, 2, p. 450.

¹⁰ *Annals of philosophy*, 1814, 3, p. 52.

¹¹ *Annals of philosophy*, 1814, 3, p. 59.

¹² *Annals of philosophy*, 1813, 2, p. 450.

En 1823, après la mort de Berthollet en 1822, Gay-Lussac s'est révélé atomiste, mais pas un atomiste daltonien, selon Rocke. Il s'est transformé en un courageux défenseur des concepts et de la terminologie atomiste. Dans l'article de 1823, *Sur l'acide des prussiates triples*, il employa le terme atome au lieu du terme volume pour la première fois.¹³ Je pense que Rocke veut dire que Gay-Lussac a adhéré à l'idée de l'atome chimique.

Gay-Lussac a aussi contribué à l'histoire de l'isomérisation au moment où il a indiqué que l'analyse de Wöhler du cyanate d'argent était identique à l'analyse du fulminate d'argent qu'il avait réalisée avec le jeune Liebig. À cette occasion, il a commenté que "pour expliquer leurs différences, nous devons supposer un autre mode de combinaison entre leurs éléments".¹⁴

Il y a, dans l'article de Dumas, *Sur quelques Points de la Théorie Atomistique*, quelques indices qui montrent que Gay-Lussac a été l'unique chimiste contemporain à accepter la conséquence immédiate de l'hypothèse d'Avogadro, c'est-à-dire, la divisibilité des molécules élémentaires. Ceci justifie peut-être le changement de certaines formules de Gay-Lussac dans les années 1820, comme, par exemple, la formule de l'acide carbonique de CO en CO₂.

Selon Rocke, en 1827, Gay-Lussac et Dulong se sont référés favorablement à l'Académie des Sciences à propos de cet article de Dumas et ne firent aucune critique aux déclarations de l'auteur. Selon Rocke, dans la préface de son rapport, ils firent une nette distinction entre l'atomisme physique, considéré par eux spéculatif, et l'atomisme chimique, vérifié de façon appropriée. Ils suggéraient deux méthodes pour le travail de détermination des formules moléculaires: une méthode était la loi de volumes, qu'ils appelaient "une confirmation évidente de l'hypothèse de Dalton", quand les constituants étaient des gaz et une autre méthode était la loi de Dulong et Petit quand ils étaient des solides.

Le changement apparent de Gay-Lussac, vers 1823, semble avoir une relation avec la mort de Berthollet et peut seulement représenter l'extériorisation de convictions antérieures. L'influence de Berthollet a pu inhiber l'inclination atomistique de Gay-Lussac. Plus tard, ses contacts personnels avec Dulong, Thenard et d'autres atomistes ont pu l'encourager à se compromettre publiquement avec une théorie atomique.

4 - La formation de l'éther par Dumas et Boullay en 1827

D'après le mémoire de Dumas et Boullay de 1827, Fourcroy et Vauquelin avaient déjà établi que l'acide sulfurique, au moment où il était mis en contact avec l'alcool, conduisait à la formation de l'éther, car l'acide sulfurique retirait l'eau de l'alcool. Toutefois, à la fin de l'expérimentation, quand l'alcool était déjà réduit, et à une température plus élevée, une nouvelle réaction se produisait avec la formation de l'acide sulfureux et de l'huile douce de vin.

Les observations faites par M. Dabit, c'est-à-dire, que pendant l'éthérification un acide se formait, ont été étudiées par Vogel, Sertürner et par Gay-Lussac, qui ont refait l'expérience et ont confirmé qu'un produit, en plus de l'éther, se formait à partir de la réaction de l'alcool avec l'acide sulfurique.

Avec la découverte de l'acide sulfo-vinique et de l'huile douce de vin,¹⁵ les deux considérés comme des produits de cette réaction, il est devenu évident que le processus d'éthérification n'était pas si simple à expliquer si l'on ne considérait que la déshydratation de l'alcool.

En 1827, Dumas et Polydore Boullay (fils de Pierre Boullay), ont reposé la question de la formation de l'éther. Selon Dumas et Boullay, "les transformations si variées que l'alcool éprouve par l'action de l'acide sulfurique concentré à diverses doses, offrent un des sujets les plus curieux de la chimie organique"¹⁶.

Dumas et Boullay ont confirmé les résultats de De Saussure et de Gay-Lussac sur l'alcool et l'éther. Dans le Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique, Dumas et Boullay dans la représentation de la réaction correspondant à la formation de l'éther, au lieu de l'alcool, ne montrèrent que son constituant immédiat, le gaz oléfiant C²H², comme on peut l'observer à la fin de l'article de 1827 (Figure 2).

¹³ *Annales de Chimie et de Physique*, 1823, 22, p. 322.

¹⁴ Gay-Lussac, 1824 apud Rocke, (1984, p. 112).

¹⁵ Acide résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool dans la formation de l'éther sulfurique. L'acide sulfo-vinique correspondait à C⁴H⁸O.2SO³ + OH et l'huile douce de vin correspondait au gaz oléfiant - C²H² (Regnault, 1854, p. 191), en formules actuelles nous avons: C²H⁵O. SO³H e C²H⁴.

¹⁶ *Annales des Mines*, 2^a série, III, 112- 116, p. 113. Disponibles à l'adresse www.books.google.com, 15/01/2010. Dumas & Boullay, *Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique*, 1827.

Ils ont exprimé la composition de l'alcool et de l'éther en terme de gaz oléfiant. L'alcool n'était plus un constituant de l'éther, tant l'alcool que l'éther ont été représentés par les mêmes constituants immédiats: le gaz oléfiant - C^2H^2 et l'eau - $H.H$. La différence n'était que la quantité d'eau.

L'alcool est représenté par $H^3 C^2 + \frac{1}{2} H H$;
 L'éther sulfurique par $2 H^3 C^2 + \frac{1}{2} H H$;
 L'huile douce par $H^3 C^4$.

Figure 2 – Représentation de Dumas et Boullay dans l'article de 1827

Dumas et Boullay ont été capables de soutenir la théorie de l'éther, en montrant que l'éther et l'acide sulfo-vinique étaient des produits originaires de deux réactions différentes qui avaient lieu en même temps entre l'alcool et l'acide sulfurique et que l'"huile douce" était un sous-produit de l'acide sulfo-vinique.

En plus du *Mémoire* de 1827, Dumas a publié, en 1828, le *Mémoire sur les éthers composés*. On peut voir que l'origine de ses idées ultérieures sur la classification chimique des composés organiques, selon le système binaire, est déjà présente dans les deux articles.

La distinction entre deux réactions simultanées et indépendantes, dans la première période de l'expérience, offrait une solution pour la question posée en 1820, c'est-à-dire, l'explication de la formation simultanée de l'acide sulfo-vinique avec l'éther. Dumas et Boullay ont formulé les deux réactions dans des termes de conservation de masse suivant un modèle interprétatif de deux réactions différentes à partir des mêmes réactifs. Dans une des réactions c'était l'éther qui était obtenu et dans l'autre, l'acide et l'eau.

5 - Les éthers composés de Dumas et Boullay en 1828

Dans le *Mémoire sur les éthers composés*, Dumas et Boullay ont examiné les *éthers* nitrique, acétique, benzoïque et oxalique. Pour les quatre *éthers*, ils ont exprimé la composition en masse et en volumes de leurs éléments constitutifs. Un type de vérification commune était la confrontation entre la densité de vapeur de la substance déterminée expérimentalement par la méthode de Gay-Lussac et la densité de vapeur de la substance calculée à partir des densités de vapeur de chaque constituant et de la composition en volumes de la substance.

Dans ce *Mémoire*, Dumas a représenté la composition de tous les *éthers* examinés en fonction de l'éther sulfurique et de chaque acide, en utilisant des formules de quatre volumes.

Représentation de Dumas et Boullay dans l'article de 1828 pour:

d'où il résulte que l'éther nitrique est formé de :	
Carbone.....	32,69 ;
Azote.....	19,00 ;
Hydrogène.....	6,85 ;
Oxigène.....	41,46.
	100,00.
Transformés en volume, ces résultats représentent :	
4 volumes vapeur de carbone ;	
1 volume azote ;	
5 volumes hydrogène ;	
2 volumes oxigène.	

Éther nitrique

Carbone.....	54,820	53,06	53,95;
Oxigène.....	36,425	38,25	37,33;
Hydrogène...	8,755	8,69	8,72;
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00;</u>

résultats qui représentent évidemment :

16 vol. vapeur de carbone ;
16 vol. hydrogène ;
4 vol. oxigène ;

car on aurait eu , partant de cette supposition :

Carbone.....	54,65.
Oxigène.....	36,28.
Hydrogène...	9,07.
	<u>100,00.</u>

L'éther acétique peut donc être représenté par un atome d'éther sulfurique $H^{10} C^8 O$ et un atome d'acide acétique $H^6 C^8 O^3$.

Éther acétique

Voici les résultats de son analyse :

Carbone.....	73,32 ;
Oxigène.....	19,10 ;
Hydrogène...	7,87.
	<u>100,29.</u>

Comme dans les deux éthers précédens , cette composition est représentée par un atome d'acide benzoïque $H^{12} C^{20} O^3$, plus un atome d'éther sulfurique $H^{10} C^8 O$. En effet , les données de l'analyse transformées en volumes , représentent :

38 vol. vapeur de carbone ;
22 vol. hydrogène ;
4 vol. oxigène ;

Éther benzoïque

Voici nos résultats :

Carbone.....	49,61	48,95 ;
Hydrogène...	43,77	44,09 ;
Oxigène.....	6,62	6,96.
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

En transformant ces nombres en volumes, on arrive évidemment à :

12 vol. valeur de carbone ;
10 vol. hydrogène ;
4 vol. oxigène ;

car ces derniers sont représentés par

Carbone.....	49,42 ;
Oxigène.....	43,75 ;
Hydrogène...	6,83 ;
	<u>100,00 ;</u>

Ce qui établit nécessairement pour la composition de l'éther oxalique un atome éther sulfurique $H^{10} C^8 O$ et un atome acide oxalique $C^4 O^3$.

Éther oxalique

Selon la vision dominante, Dumas a maintenu le terme *éther* pour tous les produits des réactions entre l'alcool et n'importe quel acide. Il y avait trois types de produits connus qui pouvaient être formés par ce type de réaction, dépendant du type d'acide employé : l'éther sulfurique quand l'acide employé était l'acide sulfurique, d'autres éthers avec des hydracides et un groupe particulier, quand on employait un acide oxygéné, à l'exception de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique. Cette classification n'est qu'une extension de la classification faite par Pierre Boullay entre 1807 et 1811.

Il en résulte que, pendant la décomposition des éthers des deux premiers groupes, le gaz oléfiant se formait concrètement, ce qui fournissait un support empirique pour exprimer la composition de ces composés en terme de gaz oléfiant. Avec le groupe particulier, toutefois, ce produit n'était pas observé. Selon Thenard, 1824, le groupe particulier s'est révélé être un composé d'alcool et d'acide, expérimentalement, et devrait être considéré comme un groupe à part¹⁷.

À cette époque-là, on s'interrogeait sur le mécanisme des réactions chimiques, c'est-à-dire, comment cela se passait et si les produits de la réaction étaient déjà présents dans les réactifs, s'ils étaient libérés pendant la réaction ou si la redistribution des constituants était faite pendant la réaction en donnant origine à de nouvelles substances.

Tous les éthers de ce *Mémoire* ont été réorganisés ultérieurement, dans leur constitution, en C^2H^2 comme on peut l'observer dans le tableau de comparaison des combinaisons de gaz oléfiant avec celles de l'ammoniaque à la fin de l'article. Ce groupe C^2H^2 est un constituant de toutes les substances décrites dans le tableau et il est associé à un autre constituant qui répond aux propriétés différentes de ces substances.¹⁸

¹⁷ Les éthers composés étaient ce qu'aujourd'hui nous classifions comme esters. Dans le test avec l'hydroxyde de potassium ils formaient le sel de potassium de l'acide correspondant et l'alcool.

¹⁸ C_2H_2 correspond à éthylène C_2H_4 . En France, le poids du carbone était 6, c'est-à-dire, la moitié de son poids atomique, et par conséquent, le nombre d'atomes de carbone dans la formule a été doublé. Actuellement, C_2H_2 correspond à formule qui représente la proportion en nombre d'atomes - CH_2 , ce qui correspond donc à proportion en nombre d'atomes du éthylène.

Cette réorganisation de formules est très commune dans les articles de Dumas et il n'y avait aucune restriction faite à cet exercice algébrique, étant donné que les formules n'avaient pas la signification physique qui leur a été attribuée ensuite. Dumas et Boullay ont conclu que: "les acides oxigénés forment, au contraire (des hydracides), des éthers hydratés, c'est-à-dire, des combinaisons de gaz oléfiant, d'acide et d'eau".

Dumas et Polydore Boullay ont proposé une première tentative d'une nouvelle classification des espèces organiques. Cette classification s'est basée sur la composition et, surtout, sur la constitution des composés organiques, c'est-à-dire, sur le groupe abstrait de ses éléments constitutifs, ses constituants immédiats. Le critère important dans la classification a été celui de réunir tous les composés qui partageaient la même constitution binaire. Le groupe commun de cette nouvelle classe de composés binaires était le gaz oléfiant. Les différences entre les espèces étaient expliquées par les différences dans le deuxième constituant. Selon Fisher, le tableau représente la première tentative d'une vraie classification chimique analogique entre les composés organiques et ceux inorganiques.

Les origines de cette classification sont dans les travaux antérieurs de Saussure et de Gay-Lussac sur la constitution binaire de l'alcool et de l'éther et ceux de Chevreul, sur la constitution binaire des corps gras.

Dans le tableau (Figure 3), le gaz oléfiant et l'ammoniaque indiquent les constituants partagés par tous leurs composés.¹⁹ Le tableau inclut aussi une substance hypothétique, l'acide oxalovinique, qui jusque là n'avait pas été isolé expérimentalement, mais qui pouvait exister, selon le schéma classificatoire. Il s'agit, donc, d'un schéma de réorganisation de formules qui rendaient possible de faire des prévisions.

NOM DU COMPOSÉ.	BASE.	ACIDE.	EAU.
Hydrochlorate d'ammon.	Az H'	2H Ch	
Éther hydrochlorique...	2H' C'	2H Ch	
Hydriodate d'ammoniaq.	Az H'	2H I	
Éther hydriodique...	2 H' C'	2H I	
Hyponitrite d'ammoniaq.	2Az H'	Az Az	H H
Éther nitrique...	4 H' C'	Az Az	H H
Acétate d'ammoniaque..	2Az H'	H' C' O'	H H
Éther acétique...	4H' C'	H' C' O'	H H
Benzoate d'ammoniaque.	2Az H'	H' C' O'	H H
Éther benzoïque...	4H' C'	H' C' O'	H H
Oxalate d'ammoniaque..	2Az H'	C' O'	H H
Éther oxalique...	4H' C'	C' O'	H H
Bi-sulfate d'ammoniaque	2Az H'	2 S	
Acide sulfo-vinique...	4H' C'	2 S	
Bi-oxalate d'ammoniaque	2Az H'	2C' O'	
Acide oxalo-vinique...	4H' C'	2C' O'	
Bi-carbonate d'ammonque..	2Az H'	4C	H H
Sucre de canne...	4H' C'	4C	H H
Sucre de raisin...	4H' C'	4C	2H H
Éther sulfurique...	4H' C'		H H
Alcool...	4H' C'		2H H
Ammoniaque liquide...	Az H'		2H H

¹⁹ Dans le tableau Az=N (azote), Ch=Cl (chlore), H.H= H₂O, l'oxygène a été représenté par un point suspendu.

Conclusion

La loi de volumes associée à la méthode de la densité de vapeur a permis de faire la conversion de la composition en poids d'une substance pour la composition en volume. Cette conversion produisait une formule empirique qui n'était pas suffisante pour identifier un composé organique, surtout dans beaucoup de cas d'isomérisation dans la Chimie Organique. Toutefois, exprimer la composition en volume rendait possible une interprétation en termes d'atomes dans le contexte de la théorie de Berzelius. Ces atomes ou volumes des éléments pourraient constituer des groupes, de manière à devenir un constituant immédiat commun à beaucoup de substances quand ce constituant intègre des molécules plus complexes, à l'exemple de la Chimie Inorganique. Il n'était pas toujours possible d'observer directement les constituants immédiats d'un composé, mais il était possible d'organiser des formules empiriques en groupes connus de composés plus simples et de les réassembler en une formule de constitution binaire, comme on peut l'observer dans le tableau de Dumas et Boullay.

La loi de Gay-Lussac et son étude avec la méthode de densité de vapeur, ajoutées aux formules de Berzelius ont rendu possible une telle contribution à la chimie organique.

Références

BERZELIUS, J. J. Essay on the cause of chemical proportions, and on some circumstances relating to them: together with a short and easy method of expressing them. *Annals of Philosophy*, 2, 1813. 443-454. Disponible sur www.books.google.com.br. Consulté le 15 janvier 2010.

BERZELIUS, J. J. Essay on the cause of chemical proportions, and on some circumstances relating to them: together with a short and easy method of expressing them. *Annals of Philosophy*, 3, 1814. 51-62, 93-106, 244-255, 353-364. Disponible sur www.books.google.com.br. Consulté le 15 janvier 2010.

DUMAS, J.-B. Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique. *Annales de Chimie et Physique*, 33, 1826. 337-392.

DUMAS, J.-B. BOULLAY, P. Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique. *Annales de Chimie et de Physique*, 36, 1827. 294-310. Disponible sur www.iris.univ-lille1.fr le 15 janvier 2010.

DUMAS, J.-B. BOULLAY, P. Mémoire sur les éthers composés. *Annales de Chimie et de Physique*, 37, 1828. 15-53. Disponible sur www.books.google.com.br. Consulté le 15 janvier 2010.

GAY-LUSSAC, J. L. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres. *Mémoires de la Société de physique et de chimie de la Société d'Arcueil* 2, 1809. 207-253.

SAUSSURE, N. T. Nouvelles observations sur l'alcool et l'éther sulfurique. *Annales de Chimie*, 89, 1814. 273-305. Disponible sur www.anales.enscm.fr. Consulté en octobre 2009.

CROSLAND, M. P. Gay Lussac. In: BENJAMIN, C. *Dicionário de Biografias Científicas*. Rio de Janeiro: Contraponto, v. II, 2007. 999-1010.

FISHER, N. W. Organic Classification Before Kekulé - Part 1. *Ambix*, 20, 106-131, 1973a.

KLEIN, U. *Experiments, Models, Paper Tools: Cultures of Organic Chemistry In The Nineteenth Century*. Stanford: Stanford University Press, 2003.

PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. London: Macmillan, v. 4, 1964.

ROCKE, A. J. *Chemical Atomism in the Dalton to Cannizzaro*. Ohio: Ohio State University Press, 1984.