

Titre : Congrès international de chimie pure. 1900

Auteur : Exposition universelle. 1900. Paris

Mots-clés : Exposition internationale (1900 ; Paris) ; Chimie\*Europe\*1870-1914\*Congrès

Description : 1 vol. (68 p.) ; 25 cm

Adresse : Paris : Imprimerie nationale, 1901

Cote de l'exemplaire : CNAM 8 Xae 506

URL permanente : <http://cnum.cnam.fr/redir?8XAE506>

no 713

8<sup>e</sup> lae 506

MINISTÈRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE  
DES POSTES ET DES TÉLÉGRAPHES

EXPOSITION UNIVERSELLE INTERNATIONALE DE 1900

DIRECTION GÉNÉRALE DE L'EXPLOITATION

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE PURE

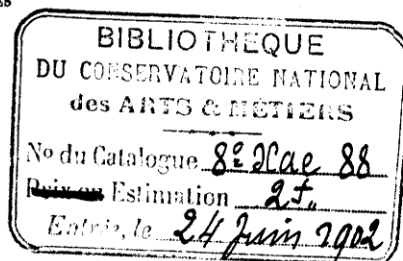
TENU À PARIS DU 17 AU 22 JUILLET 1900

PROCÈS-VERBAUX SOMMAIRES

PAR

M. GABRIEL BERTRAND

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DU CONGRÈS



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

M CMI



# CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE PURE

TENU À PARIS DU 17 AU 22 JUILLET 1900.

---

## COMMISSION D'ORGANISATION.

---

### BUREAU.

---

#### PRÉSIDENT.

M. Marcelin BERTHELOT, sénateur, ancien ministre, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, président d'honneur de la Société chimique.

#### VICE-PRÉSIDENT.

M. Maurice HANRIOT, membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, membre du Conseil de la Société chimique.

#### SECRÉTAIRE GÉNÉRAL.

M. Gabriel BERTRAND, chef du Service de chimie biologique à l'Institut Pasteur, secrétaire de la Société chimique.

### MEMBRES.

MM. Auguste BÉHAL, maître de conférences à la Faculté des sciences, secrétaire général de la Société chimique.

Rodolphe ENGEL, professeur à l'École centrale des arts et manufactures, vice-président de la Société chimique.

Armand GAUTIER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine, vice-président de la Société chimique.

Jean MEUNIER, chef des Travaux chimiques à l'École centrale des arts et manufactures, vice-président de la Société chimique.

Henri MOISSAN, membre de l'Institut, professeur à l'École supérieure de pharmacie, vice-président de la Société chimique.

CHIMIE PURE.

2

## COMITÉ DE PATRONAGE

CONSTITUÉ PAR LE CONSEIL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

*Président d'honneur* : M. BERTHELOT.

*Président* : M. GRIMAU (décédé).

*Vice-Présidents* : MM. ENGEL, MEUNIER, MOISSAN et A. GAUTIER.

*Secrétaires* : MM. BÉHAL et BERTRAND.

*Vice-Secrétaires* : MM. Ch. MOUREU et HÉBERT.

*Trésorier* : M. PETIT.

*Archiviste* : M. DESGREZ.

*Membres du Conseil* : MM. CARNOT, LINDET, DE CLERMONT, AUGER, RIBAN, ANDRÉ, LE BEL, ADRIAN, HANRIOT, HALLER, MAQUENNE et LAUTH.

*Membres du Conseil non résidents* : MM. BUISINE, SEYEWETZ, BOUVEAULT et DENIGÈS.

## PROGRAMME DU CONGRÈS.

### MARDI 17 JUILLET

À 10 HEURES ET DEMIE DU MATIN.

Séance d'ouverture, au Palais des Congrès, à l'Exposition, sous la présidence de M. BERTHELOT.

Nomination du Président, des Vice-Présidents et des Secrétaires du Congrès.

Champagne offert aux Membres du Congrès par la Société chimique de Paris.

À 2 HEURES ET DEMIE DU SOIR.

Visite à l'Exposition. Rendez-vous dans le salon de l'Exposition centennale de chimie.

### MERCREDI 18 JUILLET.

À 10 HEURES DU MATIN.

Séance de Congrès dans le local ordinaire de la Société chimique de Paris<sup>(1)</sup>.

À 2 HEURES ET DEMIE DU SOIR.

A la Salle de cours de l'École des Mines, conférence de M. RAOULT, doyen de la Faculté des sciences de Grenoble, sur :

**Les Enseignements chimiques de la Cryoscopie et de la Tonométrie.**

<sup>(1)</sup> La salle a été mise gracieusement à la disposition du Congrès par M. Richard, au nom de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

**JEUDI 19 JUILLET**

**A 10 HEURES DU MATIN.**

Séance du Congrès, dans le local ordinaire de la Société chimique de Paris.

**À 2 HEURES ET DEMIE DU SOIR.**

Visite de l'Institut Pasteur; nouveaux laboratoires de chimie biologique. Rendez-vous dans le vestibule de l'Institut de chimie biologique.

**À 7 HEURES ET DEMIE DU SOIR.**

A l'Hôtel Continental, banquet par souscription, sous la présidence de M. Berthelot.

**À 10 HEURES DU SOIR.**

Après le banquet, réception ouverte à tous les membres du Congrès et de la Société chimique de Paris.

**VENDREDI 20 JUILLET**

**À 10 HEURES DU MATIN.**

Séance du Congrès, dans le local ordinaire de la Société chimique de Paris.

**À 4 HEURES ET DEMIE DU SOIR.**

A la Faculté de médecine, dans l'amphithéâtre de Pharmacologie. Conférence de M. Armand GAUTIER, membre de l'Institut, professeur à l'École de médecine, sur :

**Les gaz combustibles de l'air.**

Après cette conférence, visite du laboratoire de chimie de la Faculté de médecine.

**SAMEDI 21 JUILLET**

**À 10 HEURES DU MATIN.**

Visite des laboratoires de la Sorbonne. Laboratoires de MM. les professeurs Troost, Lippmann, Haller, Riban, Dastre, etc.

**À 2 HEURES ET DEMIE DU SOIR.**

A l'École supérieure de pharmacie de Paris, conférence de M. MOISSAN, membre de l'Institut, professeur à l'École supérieure de pharmacie, sur :

**Les carbures métalliques.**

Après la conférence, visite des laboratoires de l'École de pharmacie.

# PROCÈS-VERBAUX SOMMAIRES

## DES SÉANCES.

### SÉANCE D'OUVERTURE.

17 JUILLET.

La première séance du Congrès, tenue le 17 juillet, à 10 heures et demie du matin, dans la grande salle du Palais des Congrès, a été ouverte, au nom de M. le Ministre de l'Instruction publique, par M. Troost, membre de l'Institut.

Après avoir déclaré l'ouverture du Congrès et exprimé combien il regrettait l'absence de M. Berthelot, retenu par une indisposition. M. Troost lit l'allocution suivante, adressée par le vénéré président de la Commission d'organisation du Congrès :

« MESSIEURS,

« Je suis heureux d'avoir été appelé à préparer la réunion de ce Congrès et de présider à son ouverture. C'est le témoignage de la concorde et de l'unité de direction qui caractérise les sciences modernes et, entre toutes, la chimie. La chimie, Messieurs, n'est pas, en effet, une doctrine individuelle ou une propriété nationale. Tous les peuples civilisés du XVIII<sup>e</sup> siècle ont concouru à la fonder, et tous les peuples du XIX<sup>e</sup>, animés d'une ardeur commune, s'efforcent de la développer et d'en agrandir à la fois les doctrines générales et les applications particulières, dont ils profitent tous pareillement. Anglais, Français, Allemands, Russes, bref toutes les nations grandes et petites, jeunes et vieilles, représentées dans cette enceinte se donnent la main dans l'accomplissement de cette œuvre de paix universelle, pour le bien de l'humanité. »

M. Troost propose ensuite l'envoi d'un télégramme à M. Berthelot. L'assemblée acclame vivement cette proposition et le télégramme est aussitôt envoyé à l'illustre Président d'honneur du Congrès.

M. Troost annonce ensuite que l'Académie des sciences a tenu à être représentée au Congrès international de chimie; à cet effet, elle a délégué M. Troost et M. Armand Gautier.

M. Troost donne la parole à M. Hanriot, vice-président de la Commission d'organisation du Congrès.

M. HANRIOT se lève et expose les motifs qui ont guidé la Commission dans l'organisation du Congrès.

« MESSIEURS,

« C'était à notre président, M. Berthelot que devait revenir l'honneur de vous recevoir aujourd'hui. La maladie en a décidé autrement et le tient actuellement éloigné de nous, et j'ai été appelé, comme vice-président de la Commission d'organisation du Congrès, à le remplacer.

« M. Berthelot a tenu quand même à prendre part à cette séance d'ouverture, et à envoyer quelques mots pour vous souhaiter la bienvenue.

« Avant de procéder à l'élection du bureau, permettez-moi, mes chers collègues, de vous indiquer brièvement quelle a été notre intention en organisant ce Congrès. La Société chimique de Paris désirait grouper et fêter les chimistes étrangers que l'Exposition ne pouvait manquer d'attirer à Paris, et nous avons pensé que le plus simple était de les réunir en un congrès, coïncidant avec la réunion des jurys des récompenses.

« Il ne nous a pas semblé que la chimie soit une de ces sciences qui puisse progresser par des discussions scientifiques improvisées; aussi nous sommes-nous plutôt proposé de constituer une véritable réunion amicale, permettant aux chimistes des diverses nations de faire connaissance entre eux, et d'échanger leurs idées sur les points communs de leurs travaux.

« Nous avons cherché également à faciliter aux savants étrangers la visite de nos expositions chimiques et l'accès de nos laboratoires; enfin nous avons pensé qu'il serait intéressant pour eux d'entendre quelques-uns de nos maîtres éminents exposer leurs plus récentes découvertes dans leurs laboratoires mêmes et avec les appareils qui leur ont servi. Je crois être votre interprète en adressant à nos conférenciers, MM. Raoult, Gautier et Moissan, tous vos remerciements.

« C'est donc surtout une réunion amicale entre chimistes que nous avons désiré organiser, et notre but sera pleinement atteint si de nouvelles relations confraternelles s'établissent entre nos membres, et si, en partant, nos hôtes conservent un bon souvenir de la chimie française. »

De vifs applaudissements répondent à ces paroles amicales, témoignant ainsi que les idées de la Commission d'organisation sont partagées par toute l'assistance.

M. Hanriot propose ensuite à l'Assemblée la nomination des membres du Bureau définitif qu'il présente au nom de la Commission d'organisation. C'est par acclamation que sont successivement nommés :

*Président du Congrès* : M. ARMAND GAUTIER.

*Vice-présidents* : MM. KILIANI, MENDELÉEFF, GRABER, FRANCHIMONT, CLARKE, KONOWALOFF.

*Secrétaire général* : M. GABRIEL BERTRAND.

*Secrétaires adjoints* : MM. MOUREU, HÉBERT, DELÉPINE.

M. Hanriot cède alors la place au président du Congrès. Les vice-présidents



viennent aussi s'asseoir à la tribune et M. Armand GAUTIER prononce les paroles suivantes :

« MESSIEURS,

« C'est avec un sentiment profond de gratitude que je me lève pour vous remercier d'abord de l'honneur que vous venez de me faire en m'appelant à présider le Congrès international de Chimie pure qui s'ouvre aujourd'hui.

« Un regret cependant nous reste à tous, c'est que cette assemblée de savants éminents venus de tous les pays pour contribuer au grand mouvement d'idées que représente notre Exposition universelle n'ait pu être présidée par le plus illustre de nos chimistes français, M. M. Berthelot.

« Mais puisqu'il n'a pu en être ainsi, croyez, Messieurs, que je ferai de mon mieux pour le suppléer et donner à nos réunions toute la régularité, l'activité et l'utilité qu'elles comportent.

« Quant à leur intérêt, je suis assuré par la valeur et le nombre des chimistes accourus de partout à notre appel, que toutes les questions traitées le seront avec l'ampleur et la rigueur nécessaire. »

LE PRÉSIDENT donne alors lecture du programme détaillé des réunions.

« Et maintenant, Messieurs, ajoute-t-il, pour qu'un acte amical réunisse dès le début ceux qui, parmi nous, se connaissent déjà et ceux aussi qui se trouvent réunis pour la première fois, j'ai l'honneur de vous convier, au nom de la Société chimique de Paris, à vider entre nous une coupe de Champagne en l'honneur de notre Société chimique et pour le succès du présent Congrès. »

Cette invitation est soulignée par des bravos unanimes, et la première séance se termine, en choquant les verres, par de nombreuses et confraternelles présentations. Avant de se quitter, chacun exprime le désir de se retrouver bien des fois durant la semaine du Congrès.

## PREMIÈRE SÉANCE,

TENUE LE MERCREDI 18 JUILLET 1900.

M. A. GAUTIER passe la présidence de la séance à M. KILIANI.

Vice-présidents : MM. FRANCHIMONT, CLARKE, GRAEBE.

La séance est consacrée à l'*Étude de quelques points de nomenclature chimique* exposés en desiderata dans un extrait de la *Chemiker-Zeitung* [1900, 24, n° 27] qui a été remis à chaque membre présent<sup>(1)</sup>.

Ces points sont relatifs à la chimie minérale et à la chimie organique. Dans la séance du 18, la discussion n'a porté que sur la chimie minérale.

Voici les décisions qui ont été prises :

I. Tout en conservant le nom spécial attribué à chaque élément ou corps

<sup>(1)</sup> Les exemplaires de cet extrait avaient été fournis gracieusement par M. le docteur Krause.

simple, chaque peuple devra l'exprimer dans les formules chimiques par un symbole identique.

En conséquence :

L'azote sera représenté par N ;

Le phosphore par P ;

Le tungstène, par W ;

pour ne parler que d'éléments communs.

Les symboles du glucinium (Gl) et du nobium (Nb), éléments appelés aussi beryllium (Be) et colombium (Cb), seront aussi unifiés, mais les membres du Congrès réservent la question pour la soumettre ultérieurement à un Congrès de nomenclature spécialement réuni. De même, pour les terres rares.

Le fluor, le bore, l'iode dont on a déjà pris l'habitude d'écrire les symboles avec une seule lettre, F, B, I, ne devront plus s'écrire autrement.

Ont pris part à la discussion : MM. MAQUENNE, SCHAEER, KILIANI, SABATIER, BRAÜNER, DE COPPET, CLARKE, BERTRAND.

II. Le gallium et le germanium appelés provisoirement, en attendant leur découverte, ekasilicium et ekaluminium, ne devront s'appeler désormais que Germanium (Ge) et Gallium (Ga).

(Adopté sans discussion.)

III. Passant des éléments aux combinaisons, le Congrès décide d'ériger en règle rigoureuse la désignation des sels au moyen du nom du métal et non au moyen de celui de l'oxyde. Il faudra écrire et dire sulfate de *potassium*, carbonate de *sodium* et non sulfate de *potasse*, carbonate de *soude*.

La même règle s'appliquera aux sels ammoniacaux que l'on considère comme sels d'ammonium. Exemple : phosphate d'*ammonium*.

(Proposé par M. GRAEBE ; adopté unanimement.)

IV. Les mots *potasse* et *soude* désigneront toujours les hydroxydes KOH, NaOH ; jamais les carbonates de potassium ou de sodium (sans discussion).

V. Pour les composés binaires à plusieurs degrés de chloruration, d'oxydation, etc., il existe souvent plusieurs désignations et, malgré cela, quelquefois aucune d'elles ne renseigne sur la formule du corps, lorsqu'on n'en connaît pas les valences diverses. Exemple : *perchlorure* de phosphore  $\text{PCl}_5$ , *perchlorure* de fer  $\text{FeCl}_3$ , *chlorure mercurique*  $\text{HgCl}_2$ , *chlorure ferrique*  $\text{FeCl}_3$ , etc. Souvent même, on emploie des expressions telles que bioxyde d'azote, alors que la formule actuelle est  $\text{N}_2\text{O}$  ; il peut y avoir confusion.

M. ODDO propose une réforme radicale consistant à intercaler une voyelle dans la syllabe suffixe, voyelle qui indiquerait le degré de chloruration, d'oxydation, mais cette réforme changerait trop les habitudes, et M. GAUTIER propose de s'en tenir momentanément aux expressions suivantes :

Désinence *eux* ou *ique* dans le sens où nous l'employons actuellement sans amphibologie :

Oxyde ..	{	azoteux .....	$\text{N}^2\text{O}$
		azatique.....	NO
Chlorure.	{	ferreux.....	$\text{FeCl}^2$
		ferrique.....	$\text{FeCl}^3$ , etc.

Préfixe mono, bi, tri, tétra, penta ou quinti, mais employés judicieusement de façon à désigner les corps sans ambiguïté :

Trichlorure de phosphore.....	PCl <sup>3</sup>
Trichlorure de fer.....	FeCl <sup>3</sup>
Bichlorure de mercure.....	HgCl <sup>2</sup> , etc.

En outre, les préfixes *proto*, *deuto*, dont la signification est souvent mal définie et variable d'un corps à un autre, devront être rejetés.

Mais une réforme absolue de la nomenclature de la chimie minérale ne sera possible que si elle résulte de l'élaboration d'une commission internationale désignée spécialement pour la solution de ces questions.

Ont pris part à la discussion : MM. ODDO, A. GAUTIER, GRAEBE.

VI. Pour exprimer les formules des sels métalliques, on devra calquer celles-ci sur celles de l'acide. Celles de l'acide possédant toujours leur hydrogène typique en dernier, la formule d'un sel devra donc toujours commencer par l'élément ou le groupement électro négatif. Exemple :

SO <sup>4</sup> Ca et non CaSO <sup>4</sup>		Cl <sup>2</sup> Ba et non BaCl <sup>2</sup>
Cl Na — Na Cl		I <sup>3</sup> Al — AlI <sup>3</sup>

Ont pris part à la discussion : MM. GRAEBE, BERTRAND, MAQUENNE.

VII. Les mots *anhydrides* sulfureux, carbonique, phosphoreux, etc., devront être employés exclusivement pour désigner SO<sup>2</sup>, CO<sup>2</sup>, P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, etc., quelquefois encore appelés *acides*.

Le mot anhydride doit, d'ailleurs, être réservé pour les oxydes que l'eau transforme en acides ou que les bases changent en sels ; dans les autres cas, l'on conservera le nom d'oxyde.

Ont pris part à la discussion : MM. MOUREU, A. GAUTIER.

VIII. Les anhydrides d'hydroxydes, principalement ceux de potassium, de sodium, s'appelleront oxydes de potassium, de sodium, ONa<sup>2</sup>, OK<sup>2</sup>, le mot oxyde excluant les expressions, telles que potasse anhydre, soude anhydre.

(M. MAQUENNE.)

IX. Dans le cas du gaz ammoniac et de sa solution, on dira :

Gaz ammoniac ou ammoniac pour NH<sup>3</sup> sec ;

Ammoniaque pour NH<sup>3</sup> dissous.

Ont pris part à la discussion : MM. BERTRAND, A. GAUTIER.

La séance est levée à 11 heures et demie.

Le Secrétaire de la séance,  
DELÉPINE.

## DEUXIÈME SÉANCE,

TENUE LE 19 JUILLET 1900.

PRÉSIDENCE DE M. MENDÉLÉEFF.

La séance est consacrée à l'examen d'un certain nombre de questions d'ordre très général, relatives à la *nomenclature des composés organiques*.

**Carbure et carbide.** — Le mot *carbure* est employé pour désigner les hydrocarbures; le mot *carbide* sert en général, en Allemagne, pour les carbures métalliques. M. MAQUENNE pense qu'il faut éviter l'emploi de deux mots; on dit en effet chlorure d'acétyle et chlorure de sodium, oxyde d'éthyle et oxyde de zinc. On pourrait croire que *carbide* représente un autre degré de combinaison que *carbure*. L'emploi des deux mots tendrait à rétablir la distinction entre la chimie minérale et la chimie organique.

A la suite d'un échange d'observations entre MM. GRAEBE, HALLER et RIBAN, il est décidé qu'on conserve le mot *carbure* en français; l'emploi du mot *carbide* dans les autres langues est réservé.

**Am.** pour  $\text{NH}^4$  — **Cy** pour **CN** — **Ph** pour **phényle** — **Me** pour **méthyle**, etc.

M. GRAEBE est d'avis qu'il faut écrire les groupements en détail, l'avantage dans le cas contraire étant négligeable. D'ailleurs, il arrive souvent que cet avantage est nul : Cy, par exemple, est aussi long que CN.

M. SABATIER appuie l'opinion de M. GRAEBE dans l'intérêt de l'enseignement. Il est bon que les élèves ne perdent pas un seul instant de vue ce fait que, dans le méthyle, par exemple, il y a trois atomes d'hydrogène, et que, par conséquent, dans les réactions ces atomes d'hydrogène sont susceptibles d'élimination ou de substitution. L'emploi de Me pourrait faire croire aux esprits peu réfléchis et distraits que ce symbole représente un corps simple.

M. KILIANI est du même avis; il fait remarquer qu'en Allemagne on écrit aussi souvent Me pour méthyle que Me pour métal.

MM. HALLER, RIBAN et KRAUS appuient ces observations. Il est décidé que toutes ces abréviations seront supprimées, et que les radicaux seront écrits en détail.

**Ester et éther.** — Depuis longtemps, en Allemagne, le mot *ester* veut dire *éther-sel*, et le mot *éther* veut dire *éther-oxyde*.

M. SABATIER se sert depuis un certain temps déjà du mot *ester* dans l'enseignement, et s'en trouve bien.

MM. RIBAN, HALLER, MAQUENNE, HANRIOT pensent que l'emploi du mot *ester*, trop semblable au mot *éther* avec lequel il peut être confondu à une certaine distance de celui qui le prononce, doit être rejeté. D'ailleurs, rien n'est plus simple que de dire *éther-sel* et *éther-oxyde* : ces deux dénominations ont

l'avantage de faire image, et de préciser immédiatement la constitution des éthers dont il s'agit.

M. MAQUENNE ajoute qu'il y a intérêt à se servir le plus possible des expressions *oxyde de méthyle*, *oxyde d'éthyle*, etc., qui ne peuvent donner lieu à aucune confusion.

Après une remarque de M. ODDO et une autre de M. MENDELÉEFF, qui n'aime pas le mot *ester*, la question est laissée en suspens.

**Sucres.** — Tout d'abord, on décide que les sucres seront du masculin. Ex : *glucose*, *mannose*, *saccharose*, *maltose*, *raffinose*. Les hydrates de carbone très condensés qu'on a l'habitude de mettre au féminin, tels que la *cellulose*, resteront du féminin.

Beaucoup de chimistes se servent du mot *glucose* pour désigner un sucre réducteur en général. Après une discussion à laquelle prennent part MM. HANRIOT, MAQUENNE, GRAEBE et HALLER, il est décidé que les sucres réducteurs seront appelés, conformément à la nomenclature de M. E. FISCHER, hexoses, pentoses, etc., suivant qu'ils posséderont 6, 5, etc., atomes de carbone. Par suite, le mot *glucose* aura un sens bien précis, et désignera le *glucose ordinaire* ou sucre de raisin : on dira *glucose d*, *glucose l*, *glucose i*. On évitera l'emploi du mot *dextrose*, qui forcerait à appeler *dextrose gauche* le *glucose l*, chose pour le moins bizarre. De même, on supprimera le mot *glycose* pour *glucose*, bien que les médecins se servent fréquemment du mot *glycosurie*, comme le fait remarquer M. DELÉPINE.

Certains auteurs emploient le mot *galactose* pour désigner le sucre de lait. Il est décidé que le *lactose* reste le sucre de lait, et que le *galactose* désignera toujours le sucre réducteur qui se forme, en même temps que le *glucose d*, son isomère, dans l'hydrolyse du *lactose*.

**Genre des mots anhydride et amide.** — M. MOUREU désirerait que le Congrès tranchât la question du genre pour les deux mots *anhydride* et *amide*. La plupart des auteurs les emploient au féminin, mais certains livres classiques importants les mettent au masculin.

M. GRAEBE fait remarquer avec juste raison que cette question est exclusivement française; ce sera à la Société chimique de Paris à la résoudre.

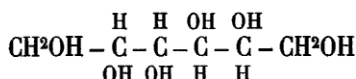
**Emploi des expressions ortho, méta et para en chimie minérale et en chimie organique.** — M. SABATIER combat l'emploi de ces expressions en chimie minérale, où elles ont une signification toute différente de celle qu'on leur donne en chimie organique.

Après une discussion à laquelle prennent part MM. SABATIER, GRAEBE, MAQUENNE, HALLER et RIBAN, la question est renvoyée à la Commission spéciale de nomenclature minérale, dont la nomination a été décidée en principe dans la séance précédente.

**Représentation stéréochimique des matières sucrées.** — M. MAQUENNE propose, pour représenter les matières sucrées et les corps qui en dérivent, un

système de notation particulièrement commode. Chaque carbone asymétrique ayant son numéro d'ordre, on écrit d'abord les chiffres qui correspondent aux oxhydriles supérieurs; puis, au-dessous, séparés des précédents par un trait, ceux qui correspondent aux oxhydriles inférieurs, de la sorte, les schémas ont une forme fractionnaire.

La dimannite, par exemple :



sera 1.  $\frac{4.5}{2.3}$  6 hexane hexol.

M. GRAEBE annonce qu'il fera au prochain Congrès international de nomenclature un certain nombre de propositions relatives aux composés aromatiques.

M. Armand GAUTIER communique un télégramme de MM. BUNTE et ENGLER, de Carlsruhe, adressé à M. Berthelot, président du Congrès international de chimie pure, dans lequel, après avoir rappelé que le premier Congrès international de chimie se réunit à Carlsruhe, en 1860, sous la présidence de MM. Boussingault et Dumas, ils forment des vœux pour la pleine réussite du Congrès de 1900.

M. ODDO annonce qu'il vient d'apprendre par télégramme l'arrivée prochaine de M. Paterno.

*Le Secrétaire de la séance,*  
CHARLES MOUREU.

### TROISIÈME SÉANCE, TENUE LE 20 JUILLET 1900.

PRÉSIDENTE DE M. ARMAND GAUTIER.

La séance est ouverte à 10 heures un quart.

Étaient présents : MM. GRAEBE, KILIANI, CLARKE, parmi les vice-présidents, et une trentaine de membres du Congrès.

M. LE PRÉSIDENT donne lecture d'une lettre de M. Louis HENRY, de Louvain, s'excusant de n'avoir pu assister au dîner du 19 juillet, et d'une correspondance de M. Charles GERHARDT, fils du grand chimiste, offrant au Congrès le volume qu'il a publié, en collaboration avec le regretté Grimaux, sur la vie de son père.

M. LE PRÉSIDENT cède ensuite la présidence à l'un des vice-présidents étrangers, à M. GRAEBE.

PRÉSIDENTE DE M. GRAEBE.

M. LE PRÉSIDENT donne successivement la parole aux membres du Congrès qui ont fait inscrire leurs communications à l'ordre du jour de cette séance.

M. SABATIER décrit la synthèse de carbures semblables aux pétroles, et présente plusieurs hydrocarbures synthétiques obtenus par hydrogénation de l'acétylène en présence des métaux divisés chauffés. C'est le nickel qui semble lui avoir donné les meilleurs résultats.

M. MOUREU demande à M. Sabatier s'il a cherché, dans ces conditions, à fixer l'ammoniaque pour faire des amines. Sur une réponse négative, M. GRAEBE s'informe de la nature du nickel employé; c'est du nickel réduit.

M. GÜNTZ, s'inspirant de ses expériences sur les amalgames, demande si la réaction qui se produit ne dépendrait pas de la nature du nickel employé; M. SABATIER pense qu'il y a là une question de surface, ses expériences effectuées en remplaçant le nickel par le cuivre paraissent au moins le démontrer.

M. ODDO fait ensuite une communication sur l'éthérification des alcools primaires sous l'action de divers sels minéraux.

M. ULLMANN expose diverses synthèses qu'il a réalisées dans la série du diphenyle sous l'influence du cuivre métallique; dans les mêmes conditions, d'autres métaux, tels que l'argent ou l'aluminium, ne réagissent pas.

Sur une question de M. Guntz demandant si le cuivre employé était bien pur, M. A. GAUTIER fait observer que le cuivre réduit renferme de l'hydrogène, ce qui peut expliquer les différences constatées dans les effets produits par les deux sortes de cuivre; M. SABATIER s'associe à cette observation.

Incidemment, M. A. GAUTIER rappelle que l'emploi du cuivre réduit, renfermant de l'hydrogène, doit être surtout pris en considération quand il est usité dans les dosages d'azote par le procédé Dumas.

M. FIQUET communique ensuite au Congrès diverses contributions à l'étude des nitriles, qu'il expose en détail

La liste des communications étant épuisée, M. LE PRÉSIDENT rappelle l'ordre du jour du 20 et du 21 juillet et remercie M. Armand GAUTIER de l'honneur qu'il a fait aux vice-présidents étrangers, et de l'intimité et des bonnes relations qu'il a créées entre les membres du Congrès. M. Armand GAUTIER en reporte le mérite à la Société chimique de Paris.

La séance est levée à 11 heures trois quarts.

*Le Secrétaire de la séance,*

A. HÉBERT.

## VISITES.

---

### VISITE À L'EXPOSITION (17 JUILLET).

L'après-midi, déjà vers 2 heures, un grand nombre de membres du Congrès étaient réunis dans le salon de l'exposition centennale de chimie (Classe 87, arts chimiques), dont M. Troost, membre de l'Institut et président du comité d'installation, avait eu l'obligeance de faire les honneurs.

D'innombrables souvenirs, ayant trait aux découvertes de la chimie française pendant le XIX<sup>e</sup> siècle, étaient accumulés dans ce salon.

Tous ceux qui l'ont visité ont encore présent à l'esprit ces portraits, ces autographes, et surtout, ces appareils et ces produits originaux qui perpétuaient, comme des reliques, les noms et les découvertes de Lavoisier, de Gay-Lussac, de Chevreul, de Dumas, de Sainte-Claire-Deville, de Pasteur, de Wurtz, de Friedel, etc., à côté de ceux, non moins intéressants, dus à quelques-uns des membres dont s'enorgueillit le Congrès : MM. Berthelot, Troost, Moissan, Arm. Gautier, Raoult, Haller, etc.

En quittant le salon de l'exposition centennale, les congressistes sont montés voir les produits de l'industrie chimique française. Plusieurs exposants s'étaient gracieusement mis à la disposition des visiteurs, leur ouvrant leurs vitrines, leur donnant toutes les indications nécessaires, de sorte que chacun put, non seulement examiner, mais encore mettre en main les belles séries de sucres et d'alcaloïdes de M. TANRET, la remarquable collection de parfums synthétiques de M. DE LAIRE (présentée par M. DUPONT), les magnifiques préparations minérales et organiques de la maison POULENC, l'incomparable série de sels des terres rares de MM. CHENAL et DHOUILLET, tous les produits de transformations successives qui aboutissent à la synthèse de l'indigotine suivant les procédés exploités par la *Société chimique des usines du Rhône*, etc.

De là, les congressistes se sont dirigés vers la section d'électro-chimie. Mais, chemin faisant comme la chaleur était extrême — il faisait environ 37 degrés! — une halte fut décidée à l'unanimité. Et pendant une demi-heure, la bière rendit au Congrès les plus grands services.

Le rendez-vous à l'annexe électro-chimique avait été fixé à 4 heures et demie. En y arrivant, les congressistes, reçus par M. MOISSAN, président de la section, purent admirer les belles expériences qui étaient prêtes à leur intention : le four électrique de M. Moissan, la préparation industrielle du carbure de calcium par la *Société des carbures métalliques*, l'aluminométallurgie de M. GOLDSCHMIDT, etc.

Et quand, après cette dernière partie du programme de la journée, on prit congé l'un de l'autre, on put se dire qu'on avait vu en quelques heures, et brillamment illustrée, presque toute l'histoire de la chimie.



### VISITE À L'INSTITUT PASTEUR (19 JUILLET).

Grâce à la libéralité de M<sup>me</sup> la baronne M. de Hirsch, l'Institut Pasteur s'est augmenté récemment de magnifiques laboratoires destinés aux recherches de chimie biologique. C'est dans ces laboratoires, bientôt prêts à servir, que s'étaient retrouvés les congressistes.

M. DUCLAUX, directeur de l'Institut Pasteur, les attendait. Après une spirituelle et cordiale allocution, il les invita à prendre part aux rafraîchissements qu'il leur avait fait préparer à cause de l'excessive chaleur. Puis, sous la direction de MM. ETARD et Gabriel BERTRAND, chefs des services de recherches chimiques, les visiteurs commencèrent à parcourir le nouvel Institut, lequel, avec ses vastes laboratoires, son hall de machines, sa serre, son laboratoire souterrain, son usine électrique, sa brasserie, sa distillerie, etc., constitue, de l'avis général, le plus bel établissement du genre qu'il soit aujourd'hui possible de voir.

Les congressistes traversèrent ensuite la rue Dutot et pénétrèrent dans les anciens bâtiments de l'Institut Pasteur. Là, ils visitèrent d'abord la belle crypte où reposent les restes du Maître auquel l'Institut doit son nom, auquel, aussi, il doit son existence et les plus beaux rayons de sa gloire. Puis ils montèrent dans la bibliothèque et traversèrent successivement les services de M. ROUX et de M. METCHNIKOFF, l'ancien laboratoire de M. DUCLAUX, le service antirabique, les écuries, les chenils, etc. Enfin ils terminèrent leur intéressante excursion en retournant, dans l'Institut de chimie biologique, remercier M. Duclaux de son sympathique accueil et boire à la prospérité de la grande œuvre scientifique et humanitaire qu'il dirige.

### VISITE À LA SORBONNE (21 JUILLET).

Grâce à la bienveillante autorisation de M. Darboux, le distingué doyen de la Faculté des sciences de Paris, le Congrès a visité, dans la matinée du 21 juillet, les principaux laboratoires de la Sorbonne.

C'est M. RIBAN, professeur de chimie analytique qui, à 10 heures, reçoit les congressistes. Il les conduit successivement, aux divers étages, dans les nombreuses subdivisions du laboratoire d'analyses et de manipulations. L'on remarque beaucoup certaines dispositions ingénieuses; en particulier celles relatives au tableau de distribution pour l'analyse électro-chimique, à la ventilation de la grande salle où se réunissent les élèves, etc.

On se rend ensuite dans le laboratoire de chimie générale dirigé par M. TROOST. En raison des examens, c'est le préparateur, M. RIGOR, qui conduit les congressistes. Il leur fait voir, çà et là, au fur et à mesure de la visite, un certain nombre de curiosités ou de souvenirs : un portrait de Berthollet en sulfate de sodium, une balance pesant 10 kilogrammes dans chaque plateau, sensible au milligramme, construite à la demande de Sainte-Claire-Deville pour ses travaux sur les mètres étalons, etc.

Puis on va visiter le laboratoire de chimie organique, autrefois sous la direction de Friedel, aujourd'hui sous celle de M. HALLER. On parcourt ensuite

la belle installation de M. LIPPMANN, professeur de physique, enfin le laboratoire de physiologie de M. DASTRE. Malheureusement aucun de ces professeurs ne se trouvait là, étant, comme M. Troost, retenus par les examens. Guidés par les préparateurs de chaque service, les membres du Congrès ont pu visiter tous ces beaux laboratoires avec le plus grand intérêt, mais ils sont partis sans avoir eu le plaisir de féliciter ceux qui les ont si merveilleusement organisés et qui les dirigent avec tant de goût et de science.

### VISITE AUX LABORATOIRES DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

A l'issue de l'importante conférence de M. Armand Gautier *sur le gaz combustible de l'air*, les membres du Congrès ont été invités à visiter le laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine et le laboratoire des travaux pratiques de chimie de l'École pratique dirigés, le premier par M. Armand GAUTIER, le second par M. HANRIOT.

Ces visites des différentes parties du service de M. Armand Gautier : laboratoires du professeur, du chef de laboratoire, des élèves, annexes diverses, laboratoire du chef des travaux pratiques, M. Hanriot, pavillons destinés aux manipulations des élèves etc., se sont terminées par une collation avec rafraîchissements bien nécessaires par ce temps caniculaire.

### VISITE À L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES.

Avant de quitter l'École des mines, où ils étaient allés écouter la belle conférence de M. Raoult, les membres du Congrès ont eu le plaisir de visiter les magnifiques collections que le directeur de l'école, M. HATON DE LA GOUPILLIÈRE, leur avait fait ouvrir.

Parmi les objets qui, au milieu des innombrables échantillons géologiques et minéralogiques, se trouvaient exposés dans les salles, les congressistes ont examiné avec un vif intérêt la vis tellurique de Bécuyer de Chancourtois qui, déjà en 1862, présentait un classement naturel des corps simples, suivant un système hélicoïdal et numérique, où les propriétés fondamentales se retrouvent périodiquement.

M. CHESNEAU, professeur de chimie générale à l'école, accompagnait les visiteurs et beaucoup de ceux-ci l'ont encore suivi dans les divers laboratoires.

### VISITE AU LABORATOIRE DE M. MOISSAN.

En sortant de l'amphithéâtre de l'École supérieure de pharmacie, où ils avaient assisté à la conférence et aux expériences brillantes de M. Moissan, les congressistes ont tenu à visiter le laboratoire dans lequel un grand nombre des expériences qui venaient de leur être exposées avaient été découvertes.

M. LEBEAU, préparateur de M. Moissan, les a conduits dans les diverses parties de ce laboratoire et leur a montré, en y joignant d'intéressantes explica-

tions, plusieurs modèles de fours électriques, l'installation qui sert à produire couramment le fluor, etc.

Beaucoup de congressistes ont profité de leur présence dans l'école pour visiter ensuite les collections et le jardin botanique.

### BANQUET DU 19 JUILLET.

Le jeudi, 19 juillet, à 7 heures et demie du soir, un magnifique banquet réunissait, dans les salons de l'hôtel Continental, la plupart des illustrations internationales de la chimie.

En l'absence de M. Berthelot, qu'une indisposition avait malheureusement empêché déjà d'assister aux autres réunions du Congrès, c'est M. ENGEL, vice-président de la Société chimique de Paris, qui présidait le banquet.

Au dessert, M. ENGEL se lève et prononce le discours suivant :

« MESSIEURS,

« En prenant la parole devant cette brillante assemblée, je suis tout à fait dans l'état d'esprit où se trouvait à Versailles le doge de Gènes : ce qui m'étonne le plus ici, c'est de me voir à cette place, entouré des plus illustres savants du monde entier, avec, à ma droite, M. Gautier, président du Congrès de chimie, à ma gauche, M. Richard, représentant M. le Ministre du commerce et de l'industrie; et c'est ce qu'il faut d'abord vous expliquer.

« La Société chimique de Paris a été, coup sur coup, frappée par la mort de plusieurs de ses anciens présidents. Elle a successivement perdu Schutzenberger à la physionomie si profondément empreinte de bonté, Scheurer-Kestner au visage réfléchi et grave, Friedel aux traits d'un si curieux mélange de rude énergie et de douce bienveillance, Grimaux si spirituel, si sensible; tous quatre, grands savants, travailleurs infatigables, hommes droits, de commerce sûr et attachant. J'adresse à leur mémoire un très respectueux hommage.

« Friedel et Grimaux avaient été successivement désignés pour présider à nouveau la Société en 1900. Après la mort de Grimaux, le Conseil de la Société m'a chargé de la présidence à titre de plus ancien vice-président.

« Jusqu'au dernier moment nous avons espéré que M. Berthelot, notre président d'honneur, pourrait prendre place à ce fauteuil. Une indisposition l'en a empêché. Il aurait, bien mieux que je ne puis le faire, remercié M. le Ministre du commerce et de l'industrie d'avoir bien voulu se faire représenter à notre fête.

« M. Berthelot, toutefois, a tenu à être parmi nous tout au moins par la pensée. Il m'a envoyé le souhait de bienvenue qu'il comptait vous adresser et que voici :

« Mes chers camarades et collègues,

« Je suis heureux de vous recevoir ici, à ce banquet confraternel : nous sommes tous ici des hommes de laboratoire et des amis, remplis de la même

« ardeur pour travailler au feu de nos fourneaux et au courant de nos accumu-  
« lateurs électriques que pour nous rencontrer, en bonne et sincère amitié  
« autour de cette table. Je ne sais si nous y opérons tous avec le même appétit :  
« à cet égard, les jeunes ont sur les vieux l'avantage d'avoir des dents et un  
« estomac moins fatigué. Mais jeunes et vieux sont animés du même amour  
« pour la science ; ils poursuivent la même carrière et rêvent tous le même  
« succès. Les jeunes ont encore cet autre avantage que leur rêve est devant eux  
« dans tout l'éclat de leurs espérances. Je m'y associe, mes chers camarades,  
« du plus grand cœur et je vous donne à tous la bienvenue au nom des chimistes  
« français et parisiens.

« Messieurs, je lève mon verre en l'honneur des chimistes étrangers et de  
« notre science bien-aimée.

« Signé : BERTHELOT. »

« Messieurs,

« Il est d'usage de clore un semblable banquet par un discours d'apparat. Par  
suite des circonstances que je vous ai dites, je me contenterai de vous faire  
part des clartés subites que M. Berthelot, en évoquant la vie de laboratoire, a  
projetées dans mon esprit sur le point suivant resté obscur jusqu'ici : Comment  
se fait-il que, lorsqu'on se propose de trouver des hommes communément plus  
sages, plus vertueux, plus parfaits que les autres, il faille les chercher parmi  
les chimistes ? La proposition en elle-même n'a pas besoin de démonstration  
ici ; elle a le caractère d'un axiome.

« Seul, Descartes a prétendu que ce qui rendait les hommes généralement  
sages, c'était l'étude de la médecine. Mais, Messieurs, le XVIII<sup>e</sup> siècle a pré-  
paré les chimistes, le XIX<sup>e</sup> les a vu naître, nous a dit mardi dernier M. Ber-  
thelot ; Descartes ne les connaissait donc pas. Il a dû, faute de mieux, se  
rabattre sur les médecins, qu'il placerait aujourd'hui au second rang, ce qui  
est déjà bien beau.

« Je trouve la cause du fait dont je vous parlais dans l'influence qu'exerce sur  
nous la contemplation où nous vivons habituellement de nos composés chi-  
miques, de nos sociétés d'atomes où règnent l'union, l'ordre et l'harmonie.

« Là, nous avons des fonctions, pas de fonctionnaires : les fonctions sont  
donc toujours bien remplies.

« Nous donnons à nos sociétés des constitutions que nous revisons, que nous  
changeons, vous savez avec quelle facilité, et cela sans révolutions, sans coups  
d'État et aussi sans aucun inconvénient pour nos composés.

« Nous voyons, chose étrange, les forts s'attaquer de préférence aux forts ;  
mais c'est pour s'unir avec eux et non pour les détruire ; car, chose plus  
étrange encore, rien ne se détruit chez nous.

« Les forts s'unissent aussi aux faibles et cela pour former avec eux des grou-  
pements d'ordre plus élevé. Si quelque agent de désagrégation intervient, la  
séparation se fait à l'amiable, et dans des conditions parfaites d'équilibre.

« Les explosifs, eux, ont quitté nos laboratoires. Ils ont fait leur chemin dans  
le monde ; ce sont des composés arrivés. Leur stabilité pourtant est telle qu'ils  
constituent les fondements mêmes de la politique extérieure et aussi de la po-  
litique intérieure des nations dites civilisées. Si dans la haute position où ils

se sont installés, ils commettent quelque méfait, cela ne nous regarde plus, et prouve simplement qu'il est possible aux hommes de gâter l'œuvre des chimistes.

« Nous avons des substances qui tournent à droite, d'autres qui tournent à gauche. Cela laisse une impression de déjà vu. Mais le plus ordinairement les droites s'unissent aux gauches, par une certaine tendance naturelle, et aussi dans un intérêt supérieur et commun. A la comparaison, c'est absolument extravagant.

« Nous possédons des lois en petit nombre ; pas de législateurs, pas de magistrats. L'action de ces lois n'est jamais suspendue, elle s'exerce d'une manière permanente, et au même titre, sur les individualités chimiques les plus riches comme sur les plus pauvres.

« Je ne veux pas retenir plus longtemps votre pensée sur ce que vous pouvez voir dans vos laboratoires. La sensation trop aiguë ou trop prolongée du Beau devient une souffrance, et je ne veux pas vous faire souffrir. Je m'arrête donc net.

« Je termine, Messieurs, en constatant nos excellentes relations scientifiques internationales : cette réunion en est une preuve. Je ne vous dirai pas que la science n'a pas de patrie ; ce je ne sais quoi d'indéfinissable, d'un peu mystérieux, de bien réel pourtant, qu'on appelle le Génie national, me paraît au contraire une des causes les plus fortes qui font que tel grand progrès de la science se réalise dans une nation plutôt que dans une autre. Il me semble qu'un Edison ne pouvait être qu'Américain ; peut-être un Pasteur ne pouvait-il être que Français. Dans chacun de vos pays existent ainsi des hommes que, par la nature de leurs travaux, on se figure difficilement d'une autre nationalité. Quoi qu'il en soit, lorsque dans un pays un homme détermine un de ces progrès de la Science qui font époque, nous voyons les félicitations lui arriver de tous les autres pays, les académies lui ouvrir leur porte, les Gouvernements mêmes lui donner des marques d'estime. C'est qu'ici le succès n'a pas pour corollaire la défaite d'autrui. Oui, Messieurs, dans la lutte que les nations soutiennent entre elles en vue des progrès de la science, il n'y a que des vainqueurs et jamais de vaincus.

« Messieurs, au nom de la Société chimique de Paris, je vous adresse à tous un salut cordial et affectueux. J'adresse ce même salut à tous ceux que leurs occupations ou la maladie a retenus loin de nous. Enfin, je lève mon verre en l'honneur des président et vice-présidents du bureau du Congrès international de chimie pure : MM. Armand Gautier, Mendéléeff, Clarke, Græbe, Franchimont et Kiliani. »

Après une allocution de M. RICHARD, représentant M. le Ministre du commerce, M. Armand GAUTIER prononce le discours suivant :

« MESSIEURS,

« Permettez au président du Congrès de chimie pure de remercier d'abord la *Société chimique de Paris* qui nous offre ici ce soir cette belle et cordiale fête.

« Elle me rappelle un banquet analogue que donnait, le 25 février 1891, la Société chimique de Londres qui célébrait le cinquantenaire de sa fondation.

« Alors dans la salle de Whitehall, comme ici ce soir, les délégations de chi-

mistes venus de toutes les parties du monde, réunies sous la présidence de lord Salisbury et en présence de l'attorney général de la Couronne, venaient rendre un hommage mérité aux succès et aux services rendus à la Science et à leur pays par les chimistes anglais.

« Ce soir, où notre réunion a pour but de fêter la chimie et les chimistes de toutes les parties du monde, nos Ministres français ont eu, sans doute, d'autres préoccupations ou d'autres engagements et notre grande famille scientifique tire tout son éclat de ses seules illustrations.

« La science peut se passer du décor politique. Au sein de la démocratie ou sous des formes tout opposées de gouvernement, elle marche en souveraine. Avec des généraux tels que vous, elle va de conquêtes en conquêtes, et chez nous, après la bataille, il ne reste que des victorieux.

« En ce siècle, elle a su dérober à la mer l'iode, le brome, la soude, la potasse nécessaire à l'agriculture; à la terre ses métaux, sa houille et ses mille matières colorantes, les parfums, les alcaloïdes qui en dérivent; à l'air nous empruntons maintenant l'oxygène, et avec l'air nous fabriquons le froid qui liquéfie les gaz. Le chloroforme, l'indigo, l'alizarine, la vaniline, l'antipyrine sont quelques-unes de nos acquisitions innombrables; et dans un ordre plus théorique, pour ne parler de ce que les plus anciens d'entre nous ont vu naître : les lois des substitutions, des valences, la spectroscopie, la thermochimie, la stéréochimie, etc., sont venues donner à la civilisation, dans cette branche des connaissances humaines, des moyens de richesse, de bien-être ou d'action incalculables. Sans médire de la politique, il me semble qu'aucun gouvernement, fût-il le plus libéral et le mieux intentionné, n'a fait naître pour les hommes, au cours du siècle qui va finir, le bien-être, le luxe ou l'aisance que la chimie a su réaliser.

« Soyons-lui donc fidèles, Messieurs, et puisqu'ici nous sommes tous les fervents sujets de cette royauté scientifique, faisons des vœux pour qu'elle résolve, au cours du xx<sup>e</sup> siècle, cette partie de la question sociale qui consiste à donner à l'homme une part tous les jours plus grande de bonheur et de puissance.

« Messieurs, je lève mon verre à la chimie de l'avenir, et particulièrement au succès de la Société chimique de Paris qui nous reçoit ce soir. Je souhaite longue vie à tous les savants illustres que nos fêtes ont réunis dans ce banquet. »

Enfin M. GRAEBE prend la parole au nom des congressistes étrangers dans les termes suivants :

« MESSIEURS,

« J'ai l'honneur de pouvoir prendre la parole au nom des chimistes étrangers. C'est une belle et heureuse idée de la Société chimique de Paris d'avoir offert aux chimistes du monde entier ce magnifique banquet. Cette nombreuse assemblée prouve avec quel enthousiasme l'invitation a été acceptée. Nous tous qui avons répondu à votre appel, nous sommes heureux d'être venus à Paris pour assister à cette belle fête, pour admirer en même temps l'Exposition, pour prendre part à des congrès intéressants et avoir encore l'avantage de pouvoir écouter les conférences importantes que des maîtres tels que MM. Raoult,

Gautier et Moissan veulent bien nous offrir. Nous sommes enchantés de l'accueil amical et charmant qui nous a été fait par vous, nos chers collègues français. A vous tous, à tous les chimistes de la France, nous les chimistes des autres pays, des pays amis du vôtre, nous présentons nos meilleurs remerciements et nous vous prions d'accepter l'assurance de notre sympathie et de notre amitié.

« Aujourd'hui nous n'avons qu'un seul regret; notre vénéré Président d'honneur nous manque. M. Engel, notre président, nous a communiqué que M. Berthelot est, malheureusement pour raison de santé, empêché d'assister à notre banquet. Nous aurions bien aimé lui exprimer ici, dans cette salle, notre admiration et notre estime; nous aurions désiré le fêter aujourd'hui, non seulement comme le doyen vénéré des chimistes français, mais comme un des représentants les plus autorisés des sciences de tous les pays. Grâce à ses magnifiques travaux, M. Berthelot occupe une place parmi les plus grands savants de notre siècle. Dans toutes ses recherches et dans toutes ses publications, nous admirons un génie de premier ordre, une persévérance et une force de travail exceptionnelles. Il a enrichi par des travaux de la plus grande importance, par des travaux qui seront toujours classiques, toutes les parties de notre science, aussi bien la chimie inorganique, organique et physique que la chimie végétale et agricole.

« Comme nous ne pouvons pas présenter verbalement à M. Berthelot le témoignage de notre vénération, nous ne voulons pas manquer de le lui envoyer. Je suis sûr d'avoir l'approbation de vous tous en priant notre Président de vouloir bien le lui transmettre par télégramme.

« Et vous, Messieurs et chers collègues, je vous propose de boire à la santé de notre vénéré maître, de notre Président d'honneur, à la santé de M. Berthelot. »

---

## CONFÉRENCES.

---

MERCREDI 18 JUILLET.

M. RAOULT, CORRESPONDANT DE L'INSTITUT, DOYEN DE LA FACULTÉ  
DES SCIENCES DE GRENOBLE.

---

### LES NOUVEAUX ENSEIGNEMENTS DE LA CRYOSCOPIE ET DE LA TONOMÉTRIE.

La cryoscopie, ou étude des dissolutions fondée sur la détermination de leur point de congélation, et la tonométrie, ou étude des dissolutions fondée sur la mesure de leurs tensions de vapeur, ont conduit à des résultats nouveaux du plus haut intérêt que je me propose d'exposer dans cet article. Je ne décrirai pas les instruments dont je me suis servi dans ces recherches et qui figurent à l'Exposition (Classe 87, Musée centennal).

Qu'il me suffise de dire que les perfectionnements apportés aux méthodes d'observation sont tels qu'ils permettent de mesurer les températures de congélation avec une approximation d'un millième de degré, au moins pour les dissolutions aqueuses. Des progrès analogues ont été réalisés en ce qui concerne les tensions de vapeurs.

Les travaux poursuivis par moi et par d'autres observateurs ont montré qu'il existe d'étroites relations entre des quantités qui, au premier abord, semblaient devoir être tout à fait indépendantes les unes des autres, par exemple entre l'abaissement du point de congélation des dissolutions, les diminutions de tension de vapeur, les poids moléculaires, les températures absolues de congélation et d'ébullition, les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation; mais je ne puis songer ici à m'étendre sur ces sortes de relations, et je me bornerai à indiquer très sommairement les relations fondamentales, celles qui existent, par exemple, entre le poids moléculaire des corps dissous, le point de congélation et la tension de vapeur.

I. Il est important de rappeler certaines formules très élémentaires. Désignons par M le poids moléculaire d'une substance dissoute, par P le poids qui existe dans 100 grammes de dissolvant, par C l'abaissement du point de congélation : l'expression

$$C \times \frac{M}{P}$$

est ce qu'on appelle l'abaissement moléculaire de congélation des corps dissous.



J'ai établi par beaucoup d'expériences que cette quantité reste constante tant que le dissolvant reste le même; elle ne varie ni avec la nature du corps dissous, ni avec sa fonction chimique, bien entendu pourvu que le corps ne se décompose pas dans la dissolution; on peut donc écrire :

$$C \times \frac{M}{P} = K \text{ constant.}$$

J'ai établi une relation analogue en ce qui concerne la diminution relative des tensions de vapeurs. Désignons par  $f$  la tension de vapeur d'un liquide volatil pur, par  $f'$  la tension de vapeur de ce même liquide lorsqu'il renferme une substance en dissolution, on a :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{M}{P} = K \text{ constant,}$$

expression dans laquelle nous représentons toujours par  $P$  le poids de la substance dissoute (fixe) et par  $M$  le poids moléculaire.

Si nous désignons l'élévation de la température d'ébullition par  $\Delta$ , on tire de l'expression précédente :

$$\Delta \times \frac{M}{P} = K \text{ constant.}$$

Voilà, résumées en quelques mots, des lois que mes confrères de toute nationalité veulent bien appeler lois de Raoult.

Les quantités constantes  $K$  sont déterminées. Ces quantités étant connues, on peut, de chacune de ces expressions, déduire  $M$  quand on connaît soit l'abaissement  $C$  de température de congélation, soit la diminution relative de tension de vapeur  $\frac{f-f'}{f}$ , soit l'élévation  $\Delta$  de la température d'ébullition sous pression constante.

Il importe de remarquer que, pour que ces lois soient valables, la partie du dissolvant qui se sépare (soit sous forme de glace au moment de la congélation, soit sous forme de vapeur au moment de la vaporisation) doit être tout à fait pure.

Ces principes posés, ou plutôt rappelés, je vais indiquer quels ont été les résultats obtenus par les différents expérimentateurs qui se sont occupés de ces questions. Pour mettre de l'ordre dans mon exposé, je parlerai successivement des corps simples, métalloïdes et métaux, puis des corps composés.

II. En ce qui concerne les corps simples, qu'est-ce que le poids moléculaire  $M$ ? Ici, il faut entendre le poids relatif des particules actives au point de vue cryoscopique et tonométrique, c'est-à-dire de la faculté d'abaisser le point de congélation ou d'élever le point d'ébullition.

Très peu de temps après que j'eus fait connaître la loi cryoscopique fondamentale, un savant hollandais, Backhuis Rooseboom, et deux savants italiens, Paterno et Nasini, en ont profité pour établir la valeur du poids moléculaire du *chlore* et du *brome* en dissolution dans l'eau; ils sont arrivés à cette conclu-

sion que le poids moléculaire du chlore et du brome est représenté en dissolution dans l'eau par  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{Br}^2$ , exactement comme à l'état gazeux.

On pouvait croire qu'il n'en serait pas de même pour l'iode; on sait, en effet, que l'iode ne communique pas à toutes les dissolutions la même coloration : les dissolutions de l'iode dans le benzène, dans l'alcool et l'éther sont de couleur rouge brun; les dissolutions de cette substance dans le sulfure de carbone, le chloroforme sont de couleur violette comme la vapeur même de l'iode. La température exerce même une certaine influence sur la couleur de ces sortes de dissolutions. Wildermann a montré que, si l'on prend un tube à essai renfermant une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone et qu'on le refroidisse dans un mélange d'éther et d'acide carbonique, la couleur violette disparaît et fait place à une couleur jaune brun. En présence de ces faits, on a été conduit à penser que, vraisemblablement, l'iode ne persistait pas dans tous les dissolvants avec le même poids moléculaire; on a pensé que la molécule d'iode était composée de nombre d'atomes différents dans l'un et l'autre dissolvant.

Il n'est pas facile, par la méthode cryoscopique, de résoudre cette question. Paterno et Nasini, en Italie, Gautier et Charpy, en France, ont mesuré l'abaissement du point de congélation du benzène lorsqu'il tient en dissolution des quantités d'iode graduellement croissantes; ils en ont tiré la valeur du poids moléculaire de l'iode et ont trouvé que ce poids varie avec la concentration, mais que, dans tous les cas, il reste compris entre  $\text{I}^2$  et  $\text{I}^4$ . Pour des considérations que je n'ai pas le temps d'exposer, un savant allemand, Beckmann, a pensé qu'on se trouvait vraisemblablement ici dans un de ces cas assez rares où les lois cryoscopiques sont en défaut. Il a constaté le fait suivant : il a fait congeler une dissolution d'iode dans le benzène, a recueilli les premiers cristaux de benzène formés et a constaté que ces cristaux renfermaient à l'état de combinaison intime (solution solide) une certaine quantité d'iode; dans ces conditions, il est clair que la loi cryoscopique fondamentale ne s'observe pas exactement. Pour éviter cette cause d'erreur, Beckmann a laissé la méthode cryoscopique et a employé la méthode ébullioscopique; d'après l'élévation du point d'ébullition, il a trouvé que, dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, l'alcool, le benzène, le poids moléculaire est le même, et que ce poids correspond à  $\text{I}^2$ . Je me hâte de dire que ce résultat a été confirmé par beaucoup d'observateurs; je pourrais citer les résultats fournis par MM. Krüss et Thiele et récemment par Oddo et Serra, qui sont arrivés exactement aux mêmes conclusions. Ainsi donc, on doit admettre que l'iode existe dans tous ses dissolvants avec le poids moléculaire correspondant à  $\text{I}^2$ ; par suite, les différentes colorations des dissolutions d'iode ne sont pas dues à la condensation plus ou moins grande de ce corps; elles résultent vraisemblablement de ce que l'iode se combine avec une ou plusieurs molécules de dissolvant.

A un autre point de vue plus général, nous voyons encore la confirmation de ce fait que l'iode existe dans ses dissolutions avec le même poids moléculaire qu'à l'état de vapeur.

J'ai été amené à étudier le poids moléculaire de l'oxygène dissous dans l'eau au cours des recherches sur l'influence que l'air dissous peut exercer sur la température des dissolutions aqueuses; ces expériences sont fort délicates; on le

comprendra quand j'aurai dit que l'eau saturée d'oxygène sous la pression atmosphérique ordinaire ne se congèle guère qu'à 4 millièmes de degré au-dessous de zéro; l'abaissement du point de congélation est donc très faible. Quoi qu'il en soit, il résulte de mes expériences que le poids moléculaire de l'oxygène, en dissolution dans l'eau, est en moyenne de 35; or le poids moléculaire de l'oxygène gazeux qui correspond à  $O^2$  est 32; la différence n'est pas énorme; on peut admettre par conséquent que l'oxygène existe en dissolution dans l'eau avec la même constitution atomique qu'à l'état gazeux. Voilà la généralisation d'un fait constaté pour le chlore, le brome et l'iode.

Le soufre a aussi été examiné. Biltz, le premier, à ma connaissance, a fait des recherches sur le poids moléculaire du soufre en dissolution; il a pris comme dissolvant le benzène, et, d'après le point de congélation, a obtenu comme poids moléculaire du soufre un nombre correspondant à un chiffre compris entre  $S^7$  et  $S^8$ . Hertz a refait l'expérience en prenant comme dissolvant le naphthalène à l'état de fusion et a trouvé un poids correspondant à  $S^8$ . Beckmann a repris ces études par la méthode de l'ébullioscopie et a dissous le corps dans le sulfure de carbone: il a trouvé  $S^8$ . Oddo et Serra ont refait la même détermination en prenant comme dissolvant le tétra-chlorure de carbone et opérant par la méthode d'ébullition: ils ont trouvé  $S^8$ . Il est donc démontré que le soufre existe dans toutes ses dissolutions avec le poids moléculaire  $S^8$ .

Si nous comparons ce résultat à celui auquel conduit la méthode des densités de vapeur, nous voyons tout d'abord une grande différence; d'après les expériences de Sainte-Claire Deville et de Troost, à  $1,000^\circ$ , le poids moléculaire du soufre correspond à  $S^2$ ; mais l'écart diminue à mesure qu'on opère à des températures plus basses. D'après les expériences de Dumas sur la densité de vapeur du soufre prise à une température voisine de  $500^\circ$ , le poids moléculaire du soufre est  $S^6$ . Dans ces derniers mois, MM. Bleier et Kohn ont porté l'attention sur ce point et sont parvenus à opérer sous pression réduite, et par conséquent à déterminer le poids moléculaire du soufre à l'état de vapeur à des températures plus basses. Or, par cette série de déterminations, ils sont arrivés à conclure que le poids moléculaire du soufre croît à mesure que la température baisse, et s'approche de  $S^8$ .

Des expériences semblables ont été faites sur le *phosphore*. MM. Paterno et Nasini ont, les premiers, dissous le phosphore dans le benzène et mesuré l'abaissement du point de congélation; ils ont ainsi trouvé un poids moléculaire voisin de  $P^4$ ; ce chiffre a été vérifié d'une manière certaine, en employant du phosphore absolument pur, par M. Hertz. On sait que la méthode des densités de vapeur conduit également, pour le poids moléculaire du phosphore à l'état de vapeur, à la formule  $P^4$ . Ici encore, nous retrouvons l'identité entre le poids moléculaire des corps simples, qu'on les considère à l'état gazeux ou à l'état dissous.

III. Voilà pour les métalloïdes. En est-il de même pour les métaux? Il s'agit de dissolution de métaux dans d'autres métaux. En 1889, l'éminent chimiste anglais Ramsay a appliqué la méthode de tonométrie, que j'avais fait connaître, à la détermination du poids moléculaire d'un grand nombre de métaux dissous dans le mercure; il a déterminé par la méthode barométrique

la tension de vapeur du mercure pur ou tenant d'autres métaux en dissolution, et a trouvé que M se confond avec le poids atomique des métaux dissous. Ce fait a été vérifié par M. Tammann.

Heycock et Neville, deux Anglais, ont dissous différents métaux dans d'autres métaux en fusion, et déterminé l'abaissement du point de solidification. Ils employaient comme dissolvants des métaux très fusibles : le sodium, l'étain, le bismuth, le cadmium, le plomb. Dans chacun de ces métaux ils ont dissous beaucoup d'autres métaux. En employant la première formule que j'ai indiquée, ils ont pu calculer M; seulement il restait à déterminer K, en ce qui concerne les métaux; ces observateurs l'ont calculé au moyen de la formule de Van't Hoff :

$$K = 0,02 \frac{T^2}{L_1},$$

expression dans laquelle T est la température absolue de solidification des dissolvants considérés à l'état pur, et L<sub>1</sub> la chaleur latente du dissolvant.

K étant connu, ils ont déduit M par la méthode ordinaire; ils ont trouvé encore pour M des valeurs qui se confondent avec le poids atomique des métaux dissous, confirmation des résultats obtenus par M. Ramsay. Il en résulte que les métaux existent dans leurs dissolutions à l'état atomique.

Dans quel état les métaux se trouvent-ils à l'état de vapeur? Pour le mercure, le cadmium, le zinc, on a trouvé, d'après les densités des vapeurs, que ces métaux y existent à l'état atomique. Par conséquent, pour ces métaux, le poids moléculaire est le même à l'état gazeux et à l'état dissous.

En résumé, les métaux à l'état gazeux et à l'état dissous ont des molécules composées d'un seul atome. Le chlore, le brome, l'iode et l'oxygène à l'état gazeux et à l'état dissous ont leur molécule composée de 2 atomes, le phosphore de 4 atomes et le soufre de 8 atomes.

IV. J'aborde maintenant l'étude des corps composés au même point de vue.

J'ai dit tout à l'heure que, dans l'étude qui nous occupe, il y a avantage à partager les corps en électrolytes et non électrolytes. Les non électrolytes comprennent toutes les matières organiques et un certain nombre de matières minérales. Les électrolytes sont les corps qui ont la constitution saline.

La loi qui gouverne les effets de la cryoscopie et de la tonométrie des non électrolytes est des plus simples. On peut l'énoncer ainsi : tous les non électrolytes existent dans leurs dissolutions à l'état de molécules qui ont le même poids que les molécules chimiques; en d'autres termes, les corps composés existent dans leurs dissolutions au plus grand état de division possible. J'ai d'abord établi ce fait par la méthode de cryoscopie. De 1880 à 1885, j'ai fait des expériences très nombreuses; j'ai dissous une vingtaine de composés organiques dans huit dissolvants solidifiables et vérifié la loi que j'ai donnée; puis j'ai étendu cette loi à un grand nombre d'autres dissolvants volatils, et déterminé le poids moléculaire des substances dissoutes par la méthode de tonométrie; ces expériences n'ont fait que généraliser ce que j'avais observé par la méthode de cryoscopie. Des expériences ont été faites, depuis lors, par un grand nombre d'autres observateurs, qui ont bien dissous deux mille composés différents dans une centaine de dissolvants solidifiables ou volatils.

Cette loi fournit immédiatement le moyen de déterminer les poids moléculaires des non électrolytes et, plus spécialement, ceux des substances organiques. Beaucoup de dissolvants peuvent être employés dans ce but.

Pour les déterminations cryoscopiques, on emploie de préférence l'eau, l'acide acétique et au besoin le benzène; pour les déterminations de tensions de vapeurs, l'alcool, l'éther, l'acétone. Je ne puis songer à indiquer ici les résultats obtenus pour une foule de composés nouveaux ou déjà connus; ce serait une énumération longue et sans utilité; mais j'essayerai d'en dégager la signification générale.

En ce qui concerne les corps volatils, dont le poids moléculaire avait pu être déterminé antérieurement par la méthode des densités de vapeurs, les méthodes nouvelles n'ont pas indiqué de résultats assez importants pour être rapportés ici. Pourtant ils ont rectifié certaines indications erronées, par exemple celles qui se rapportent au pentachlorure du phosphore, à l'hydrate de chloral, qui avaient été faussées par la dissociation qui accompagne la vaporisation de ces corps sous la pression atmosphérique ordinaire.

La méthode de cryoscopie peut remplacer la méthode des densités de vapeurs dans tous les cas; pourtant on l'emploie de préférence pour l'étude des composés qui ne sont pas volatils. Je l'ai employée à l'étude des alcools polyatomiques, tels que la glycérine, l'érythrite, le glucose, le lactose, le saccharose, et j'ai trouvé des poids moléculaires concordant avec ceux indiqués par la théorie atomique. Ultérieurement, deux savants anglais, Brown et Morris, ont abordé les mêmes études, mais plus en grand; ils ont déterminé le poids moléculaire de sucres nouveaux incomplètement étudiés, comme par exemple le maltose, l'arabinose, le xylose, le raffinose, etc. Ils sont arrivés à pousser plus loin leurs recherches et à élucider certaines questions de grand intérêt pour l'exposé desquelles le temps me manque. Je me bornerai à en donner une idée par un fait. On sait que le glucose jouit de la bi-rotation lorsqu'il vient d'être dissous dans l'eau. Quelle est la cause de ce phénomène singulier? On a pensé qu'elle pouvait résulter de ce qu'au premier moment la molécule était double, puis, à la suite du contact prolongé avec l'eau, devenait simple.

Brown et Morris ont montré que cette explication ne pouvait pas être acceptée; ils ont constaté en effet que l'abaissement du point de congélation de la dissolution de glucose toute fraîche est exactement le même que celui de la même dissolution après quelque temps, alors qu'elle a pris son pouvoir rotatoire définitif.

Beaucoup de chimistes, depuis cette époque, se sont occupés des sucres et ont fait faire à cette question des progrès considérables: on peut citer Maquenne et Tanret en France; Tollens, Mayer, Wheeler, von Klobukow, à l'étranger. Ces savants ont été guidés pas à pas par les indications cryoscopiques, qui leur ont fourni la valeur moléculaire des corps étudiés et de leurs dérivés.

On a été plus loin: on a étudié le poids moléculaire de certains composés qui se rapprochent des sucres et qu'on désigne sous le nom d'hydrates de carbone. Ces recherches sont difficiles pour deux raisons: 1° ces sortes de composés, qui ne cristallisent pas, qui ne distillent pas, sont très difficiles à obtenir à l'état pur. En second lieu, à cause d'un poids moléculaire considérable, ils ne produisent jamais qu'un abaissement du point de congélation

très faible. Quoi qu'il en soit, les indications de la cryoscopie ont démontré très nettement que le poids moléculaire de ces corps est bien plus élevé qu'on le pensait. Pour en donner une idée, je citerai quelques chiffres obtenus par MM. Brown et Morris : pour la variété de dextrine désignée sous le nom de malto-dextrine, ils ont trouvé un poids moléculaire correspondant à 6 fois la formule de  $C^6H^{10}O^5$ ; cette quantité égale 1.026. Pour l'amylo-dextrine, 14 fois  $C^6H^{12}O^5$  (3.268).

L'étude des acides a largement profité des méthodes cryoscopiques. Paterno et Nasini ont étudié les séries d'acides qualifiés d'isomères, comme les acides citraconique, itaconique et mésaconique. On sait que l'isomérisie de ces acides est difficile à expliquer à l'aide des formules planes usuelles. Cette circonstance a conduit certains chimistes, et en particulier M. Erlenmeyer, d'après certaines considérations tirées surtout des différences de solubilité, à penser qu'il s'agissait ici de polymères. Paterno et Nasini ont démontré très nettement que cette supposition ne pouvait pas être admise. Ils ont trouvé que les dissolutions des acides citraconique, itaconique et mésaconique au même degré de concentration présentaient le même point de congélation; par conséquent, ces acides possèdent dans leurs dissolutions le même poids moléculaire. Ce sont donc des isomères. Il en est de même des acides fumarique et maléique. Il n'y a plus qu'une explication, celle qui repose sur la diversité des formules de structure dans l'espace.

L'acide racémique à l'état solide est composé d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche unis molécule à molécule. En est-il de même à l'état dissous? Il semble que non, d'après les expériences anciennes de Berthelot et Jungfleisch; ces savants ont mélangé des dissolutions d'acide tartrique droit et gauche, assez diluées pour qu'il ne se précipite pas d'acide racémique, et constaté que l'élévation de température était très peu de chose. Il semblait donc démontré que ces corps ne se combinent pas ou dans des proportions très faibles. Par la méthode de cryoscopie, j'ai trouvé que les solutions d'acide racémique et d'acide tartrique droit au même degré de concentration présentent le même point de congélation. Par conséquent, l'acide racémique n'existe d'ailleurs dans aucun de ses dissolvants, pas même à l'état d'éther ou de sel.

J'aborde maintenant l'indication de quelques anomalies présentées par les dissolutions faites dans le benzène. La première que j'ai constatée est celle qui est présentée par les acides (acides gras et autres acides monobasiques). Ces acides produisent un abaissement du point de congélation qui conduit à cette conclusion que, dans leurs dissolutions, leur molécule est double de la molécule chimique, non pas seulement pour les dissolutions concentrées, mais pour les plus étendues. Ce fait est corrélatif à l'anomalie présentée par les densités de vapeurs de ces mêmes acides, acide acétique et autres; à l'état de vapeur saturée, les densités sont bien plus considérables que les densités théoriques, ce qui conduit à cette conclusion que les poids moléculaires sont très supérieurs au poids de la molécule chimique, aussi bien à l'état de vapeur saturée qu'à l'état dissous dans la benzine.

Une autre anomalie, qui n'a pas été expliquée non plus que la précédente, est présentée par les alcools lorsqu'ils sont dissous dans le benzène. Si la dissolution est extrêmement étendue, l'alcool existe dans la dissolution avec le

poids moléculaire normal; mais, à mesure qu'on opère sur des dissolutions plus concentrées, on trouve, par les méthodes connues, des nombres de plus en plus forts, qui deviennent sextuples du poids moléculaire chimique. Une application immédiate de ce fait, c'est la possibilité de distinguer les alcools d'avec certains corps neutres comme l'aldéhyde et l'acétone; ces corps donnent, dans leurs dissolutions dans le benzène, le même poids moléculaire à tous les degrés de concentration.

M. Bilz a montré, par l'étude des courbes des poids moléculaires à des degrés de concentration graduellement croissants, que l'accroissement des poids moléculaires trouvés dans le benzène est beaucoup plus considérable pour les alcools primaires que pour les alcools secondaires, et plus grand pour ceux-ci que pour les alcools tertiaires.

Ces anomalies ne se produisent qu'avec les hydrocarbures simples ou substitués, jamais avec les dissolvants oxygénés. Pourquoi? On ne le sait pas. Elles ne se produisent jamais avec les dissolutions faites dans l'eau ni dans l'acide acétique, ni dans l'alcool, ni l'éther, ni l'acétone. On peut donc dire que les effets cryoscopiques et tonométriques produits par les substances organiques dans les différents dissolvants sont d'une extrême simplicité.

V. Il n'en est plus de même quand, au lieu de considérer les substances organiques, et plus généralement les non électrolytes, on étudie les électrolytes ou les composés salins, surtout lorsqu'ils sont en dissolution dans l'eau. J'ai constaté que les abaissements moléculaires des sels dissous dans l'eau avaient une valeur toujours bien plus considérable que l'abaissement normal et que, de plus, ils étaient variables avec la concentration, avec la nature du sel dissous. En fait, les choses se passent comme si les sels en dissolution dans l'eau étaient décomposés en leurs radicaux électro-positifs et électro-négatifs, du moins pour les solutions concentrées. Les phénomènes de cryoscopie et de tonométrie deviennent plus compliqués quand on opère avec des solutions plus diluées. Alors l'énoncé primitif que j'ai rapporté a dû être modifié; il l'a été très heureusement par M. Arrhénius. D'après cet auteur, l'ionisation est généralement incomplète et variable avec la concentration; elle n'est complète que pour les solutions infiniment diluées. Les ions et les molécules salines restées entières présentent d'ailleurs l'abaissement normal du point de congélation correspondant au dissolvant employé et l'abaissement normal de la tension de vapeur. D'après M. Arrhénius, les ions jouissent de la propriété de transporter l'électricité à travers les solutions; les molécules entières ne possèdent pas cette propriété. Il résulte de là la possibilité de déterminer les poids moléculaires au sein de leurs dissolutions malgré l'ionisation qui va souvent plus loin que 50 p. 100. Il suffit de deux déterminations: l'une la conductibilité, l'autre le point de congélation. Le nombre d'ions compris dans l'unité de volume sera donné par la conductibilité et permettra de calculer l'abaissement du point de congélation partiel qu'ils produisent; déduisant l'abaissement partiel produit par les ions de l'abaissement total produit par le sel, on obtiendra l'abaissement du point de congélation produit par les molécules non décomposées. Cette donnée étant obtenue à l'aide de la formule connue, on calculera le poids moléculaire du sel dissous et non encore ionisé.

Plusieurs auteurs ont déterminé de cette façon les poids moléculaires des sels dissous et trouvé des résultats très intéressants. Très généralement, les poids moléculaires se confondent avec le poids moléculaire des sels déterminé par la méthode chimique. Il y a pourtant des exceptions; par exemple, pour l'acide chromique, on trouve un poids moléculaire double de celui adopté par tous. De même pour le sulfate de magnésie et le sulfate de zinc, une partie des molécules dissoutes se polymérise pendant qu'une autre partie s'ionise; de ces deux phénomènes, l'un élève, l'autre abaisse le point de congélation : l'un peut donc masquer l'autre. On arrive ainsi à expliquer des faits qui semblent bizarres.

Dans les autres dissolvants que l'eau, les phénomènes cryoscopiques et tonométriques sont infiniment plus simples, du moins quand on n'opère pas sur des solutions trop étendues. Quand on se sert de dissolutions renfermant au moins une demi-molécule par litre, tout se passe comme pour les matières organiques. J'ai moi-même déterminé le poids moléculaire de bon nombre de sels en dissolution dans l'alcool, en opérant par la méthode tonométrique et comme s'il s'agissait de substances organiques fixes, et j'ai trouvé des nombres presque identiques aux nombres correspondant aux formules chimiques adoptées. Un seul sel, l'iodure de sodium, semble, dans les solutions étendues, s'ioniser un peu. Lespieau a dissous beaucoup de sels dans l'éther et, par la méthode d'ébullioscopie, a trouvé des poids moléculaires corrects. Dutoit et Friedrich ont dissous des sels dans l'acétone et trouvé des poids moléculaires corrects. Verner a employé comme dissolvants des liquides volatils auxquels personne n'avait songé, liquides azotés et sulfurés, qui jouissent de la propriété de dissoudre des corps absolument insolubles dans l'eau, tels que la pyridine, le sulfure d'éthyle, le sulfure de méthyle, la paratoluidine, le benzonitrile. Dans ces différents dissolvants, il a dissous dix-sept sels différents et trouvé des poids moléculaires corrects.

Un assez grand nombre de chimistes ont profité de cette circonstance pour déterminer le poids moléculaire des sels et sont arrivés à cette conclusion que le poids moléculaire de ces composés est généralement identique avec celui qui était prévu par les méthodes chimiques. Il y a pourtant quelques exceptions; je n'en citerai que peu. On a trouvé ainsi pour le perchlorure de fer un poids moléculaire (éther ou acétone comme dissolvant) correspondant non à  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , mais à  $\text{FeCl}^3$ . On a trouvé que le ferricyanure de potassium a une formule correspondant à  $\text{K}^3\text{FeCy}^6$  et non à une formule double comme on l'écrit toujours. On a trouvé également la formule  $\text{KMnO}^4$  pour le permanganate de potasse, toutes formules qui renferment un nombre impair de valences. Ces faits n'empêchent pas la loi de la *parité des valences* d'être assez générale.

VI. Si maintenant nous jetons un coup d'œil sur les faits que j'ai énumérés dans cette conférence, il semble qu'il se dégage de cette masse assez confuse un fait dominant tous les autres, c'est celui-ci : qu'un même corps, à des températures aussi rapprochées que possible, se présente avec le même poids moléculaire à l'état gazeux et à l'état dissous.

Si nous ajoutons un renseignement fourni par les études sur l'osmose, si nous nous rappelons qu'à la même température et au même degré de concen-



tration la pression osmotique est égale à la pression gazeuse, nous en concluons, en nous mettant au point de vue de théorie cinétique des gaz, que les particules actives d'un même corps, qu'on le considère à l'état gazeux ou à l'état dissous, sont animées de la même force vive de translation.

Nous pouvons réunir ces différentes notions en une seule et même expression, et obtenir ainsi une loi naturelle qui, sans doute, a de nombreux points de contact avec d'autres lois connues, mais qui pourtant ne se confond pas avec elles, et qu'on peut exprimer ainsi :

A une même température ou à des températures peu différentes, l'acte de la dissolution et l'acte de la vaporisation réduisent chaque corps en particules actives, qui ont la même masse et la même force vive de translation, à l'état gazeux et à l'état dissous dans un dissolvant quelconque.

---

## VENDREDI 20 JUILLET.

M. ARMAND GAUTIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR À LA FACULTÉ DE MÉDECINE; PRÉSIDENT DU CONGRÈS.

---

### LES GAZ COMBUSTIBLES DE L'AIR.

#### Découverte et origine de l'hydrogène atmosphérique.

L'air, dans ces dernières années, a été le sujet de bien des découvertes. Ramsay et lord Raleigh y trouvaient l'argon en 1894, et, peu après, les gaz satellites du nouvel élément. En 1898, j'annonçais l'existence de l'hydrogène libre dans l'atmosphère<sup>(1)</sup>. J'établissais ensuite la présence de l'iode dans l'air, non pas à l'état de vapeur ou d'iodures alcalins, comme on l'avait si longtemps affirmé, puis nié, mais inclus dans des algues microscopiques que charrient les vents. Les travaux actuels de J. Dewar sur la distillation fractionnée de l'air liquide nous font encore prévoir la découverte de bien des nouveaux gaz aériens.

L'atmosphère est, en effet, le grand réservoir des gaz issus des phénomènes géologiques. De temps immémorial elle reçoit les exhalaisons provenant du sol qu'elle recouvre. Il fallait donc s'attendre à ce qu'une analyse minutieuse y découvrit une grande complication.

En ce qui concerne les présentes recherches, c'est une série d'études d'hygiène urbaine, et particulièrement d'hygiène parisienne, qui m'a conduit à l'examen attentif de l'air. Je trouvais des vapeurs et gaz divers dans celui de la Ville et je fus ainsi naturellement amené à étudier, comme terme de comparaison, l'air type, l'air pur des hautes régions du ciel.

Il est depuis longtemps admis que celui des grandes cités, Paris, Londres, Berlin, etc. — si l'on fait abstraction des miasmes, microbes, fumées et poussières qu'il tient en suspension, — n'a pas une composition sensiblement différente de l'air ordinaire. Dès 1804, Gay-Lussac établissait, par deux

<sup>(1)</sup> *Compt. rend. Acad. sciences*, t. CXXVII, p. 693.

analyses eudiométriques très précises, l'identité de composition de celui qui avait été pris dans les rues de Paris et de celui qu'il avait recueilli en ballon à une altitude de 6636 mètres<sup>(1)</sup>. Les recherches de J.-B. Dumas et Boussingault, Brunner, B. Lewy, Bunsen, etc., confirmèrent l'observation de Gay-Lussac en ce qui touche aux principaux gaz de l'atmosphère : l'azote et l'oxygène.

Il n'en est pas de même des gaz accessoires. En 1843, Boussingault et Lewy remarquaient que l'air de Paris est un peu plus riche en acide carbonique que celui de la campagne<sup>(2)</sup>. Ils trouvèrent en moyenne, en 10000 volumes d'air :

A Paris.....	3 vol. 19 d'acide carbonique.
A Montmorency-campagne.....	2 99

Des différences plus notables encore furent signalées dans l'air des grands centres manufacturiers.

Ce n'est pas tout. On sait que l'air des agglomérations populeuses contient, outre les gaz issus des foyers domestiques et industriels, ceux que fournissent en abondance les fermentations que l'homme provoque autour de lui. On peut donc s'attendre, dans une analyse délicate, à trouver dans l'air des villes des traces au moins de tous les gaz qui sortent de nos cheminées et des foyers bactériens. En examinant attentivement l'air des rues de Paris, j'y trouvai, en effet, des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré, des traces d'oxyde de carbone, de l'hydrogène libre, etc. Quelle est la part de ces divers gaz qui revient aux fumées sorties de nos maisons, aux fermentations d'un sol profondément souillé, au fonctionnement des animaux et de l'homme, et la part qu'il faut attribuer à l'air lui-même, à l'air pur tel qu'il doit exister dans les hautes régions de l'atmosphère?

C'est ce qu'il convient d'examiner.

#### Recherche des gaz combustibles de l'air des villes, des champs, de la montagne et de la mer.

Le premier savant qui mentionna l'existence possible d'une matière inflammable dans l'atmosphère terrestre fut Nicolas Lemery, membre de notre ancienne Académie royale des sciences. Dans son *Cours de chimie*, paru en 1675, il raconte qu'ayant versé dans un matras à long col de l'eau et de l'huile de vitriol, mélange dans lequel le hasard peut-être lui fit projeter de la limaille de fer, il observa la formation d'une vapeur qui, au contact d'une chandelle allumée, « prit feu à l'instant avec fulmination violente et éclatante » ; et il ajoute : « Il me paraît que cette fulmination représente bien, en petit, la matière sulfureuse qui brûle et circule dans l'eau des nuées pour faire l'éclair et le tonnerre. »

<sup>(1)</sup> *Annales de chim. et de physique*, t. LII, p. 75, et *Journal de physique*, t. LIX, p. 454. L'air fut analysé avec l'aide de Thénard. La contraction observée après mélange à l'hydrogène et explosion fut identique pour l'air recueilli en plein Paris et pour celui qui avait été pris à 6636 mètres de hauteur. Gay-Lussac en conclut qu'il ne semble donc pas y avoir de gaz combustible, et particulièrement d'hydrogène, dans les hautes régions de l'air.

<sup>(2)</sup> *Ann. chim. phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. X, p. 470.

Un siècle après, Cavendish découvrait enfin l'hydrogène entrevu par Lemery, et la grande légèreté de ce gaz fit supposer possible aux savants de cette époque son existence dans les couches supérieures de l'atmosphère. C'est cette hypothèse qui provoqua la célèbre ascension de Gay-Lussac. On a dit qu'il ne put déceler dans l'air des hautes régions aucune trace de gaz combustibles. Toutefois, peu d'années après, Th. de Saussure, en faisant détoner à l'eudiomètre des mélanges d'hydrogène pur et d'air préalablement décarboniqué par la lessive de potasse, remarqua qu'on trouve toujours des indices d'acide carbonique dans le résidu gazeux qu'on obtient ainsi. Il les attribua à des traces d'oxyde de carbone provenant, pensait-il, de la décomposition de l'acide carbonique aérien sous l'influence des fortes tensions ou décharges électriques de l'atmosphère.

C'est seulement en 1833 que J.-B. Boussingault établit définitivement<sup>(1)</sup> que l'air contient dans les lieux marécageux, ainsi que dans les villes, un *principe hydrogéné* qu'en vertu de considérations d'ordre surtout géologique il fut porté à considérer comme principalement formé de gaz des marais  $\text{CH}_4$ . Après avoir reconnu la difficulté de recueillir les *traces* d'acide carbonique qui se produisent lorsqu'on fait passer de l'air décarboniqué sur le cuivre chauffé au rouge, Boussingault, renonçant à doser le  $\text{CO}_2$  ainsi formé, se borna à peser l'eau qui prend naissance. De son poids, il déduisit, par le calcul, l'hydrogène correspondant. La quantité d'hydrogène ainsi trouvée par lui oscillait, à Paris, entre 13 et 3 centimètres cubes par 100 litres d'air, répondant, dans l'hypothèse où cet hydrogène proviendrait de gaz des marais, à 8 centimètres cubes de formène.

Inversement de ce qu'avait fait J.-B. Boussingault, MM. Müntz et Aubin, en 1884, essayèrent de peser l'acide carbonique produit par le passage de l'air sur l'oxyde de cuivre au rouge, mais ils négligèrent de doser l'eau formée<sup>(2)</sup>. Si, comme le font ces auteurs, on calcule le gaz des marais qui répondrait à l'acide carbonique recueilli par eux, on trouve qu'il n'en existerait dans 100 litres d'air de la campagne que 0<sup>cc</sup> 2 à 0<sup>cc</sup> 47, et d'un demi à 1 centimètre cube par 100 litres dans celui qu'on prend en plein Paris.

Tous ces résultats restaient donc incomplets, variables et très incertains. Leur discordance s'explique aujourd'hui. A l'occasion du présent travail, j'ai établi que, lorsqu'il est extrêmement dilué, l'acide carbonique entraîné par l'air ou par tout autre gaz inerte, n'est qu'imparfaitement absorbé par la potasse. Boussingault avait d'ailleurs signalé ce fait dans le *Mémoire* précité; Dumas et Stas l'ont implicitement reconnu dans leurs belles recherches *sur le vrai poids atomique du carbone*<sup>(3)</sup>; W. Eliot et F. Storer l'avaient aussi observé<sup>(4)</sup>. Il fallait donc trouver d'abord le moyen d'absorber jusqu'aux plus légères traces d'acide carbonique quand ce corps est dilué de grands volumes de gaz inertes; j'ai résolu la question par l'emploi de l'hydrate de baryte humide<sup>(5)</sup>.

Les recherches antérieures aux miennes sont insuffisantes pour une autre cause. J'ai expérimentalement établi qu'il est très difficile de brûler la totalité

<sup>(1)</sup> *Ann. chim. phys.*, t. LVII, p. 171.

<sup>(2)</sup> *Compt. rend. Acad. sciences*, t. XCIX, p. 871.

<sup>(3)</sup> *Ann. Chim. Phys.*, t. I, p. 5 et 18.

<sup>(4)</sup> *Chem. News pour 1861*, p. 178.

<sup>(5)</sup> *Compt. rend. Acad. sciences*, t. CXXVI, p. 1387.

de l'hydrogène ou des hydrocarbures lorsqu'ils sont mélangés de 5000 à 20000 volumes d'air ou d'azote<sup>(1)</sup>. Mes dosages démontrent en effet :

1° Que lorsqu'on fait passer de l'hydrogène dilué de seize à vingt mille fois son volume d'air décarburé et décarboniqué sur une colonne d'oxyde de cuivre porté au rouge, les 70 centièmes seulement de cet hydrogène sont transformés en eau; mais une deuxième colonne de 0 m. 40 d'oxyde placée à la suite suffit pour brûler entièrement l'hydrogène échappé au premier tube;

2° Que le gaz des marais (le plus difficile à brûler de tous les hydrocarbures), lorsqu'on le dilue dans quatre mille à quinze mille fois son volume d'air décarburé, brûle toujours incomplètement même sur une colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge sur 1 m. 60 de longueur; mais, dans tous les cas, et quelle que soit la dilution, le rapport  $\frac{C}{H}$  du carbone à l'hydrogène brûlés est non pas égal à 3, comme le voudrait la théorie, mais à 2.45, l'hydrogène du gaz des marais brûlant toujours plus vite que le carbone;

3° Que lorsqu'on fait passer de l'air, avec les hydrocarbures ou autres gaz combustibles qu'il peut contenir, dans un tube à oxyde de cuivre porté au rouge de 0 m. 30 de longueur et, comparativement, dans un semblable tube à oxyde de cuivre mais de longueur à peu près indéfinie, il faut, pour passer des résultats obtenus dans le premier cas à ceux qu'on obtient dans le second, multiplier l'eau formée par le coefficient 2.2 et l'acide carbonique par 1.8.

La méthode ainsi contrôlée et arrêtée dans ses détails que j'abrège beaucoup, voici comment je l'ai appliquée. Je prendrai comme exemple l'examen de l'air de Paris.

Mes appareils étaient installés à la Faculté de médecine, dans mon laboratoire donnant sur le boulevard Saint-Germain. L'air était aspiré jour et nuit à travers un gros tube de verre A (fig. 1, p. 37), garni de laine de verre, tube s'ouvrant directement sur le boulevard à 3 mètres au-dessus de la chaussée. Il arrivait, par une canalisation de verre, à un absorbeur spécial à serpentin B, imaginé pour ces recherches<sup>(2)</sup>. Il fallait, en effet, tout en absorbant l'acide carbonique et autres vapeurs acides, éviter les grands volumes de liquides laveurs capables de modifier, même par simple dissolution, la composition des gaz circulants. C'est ce que réalise parfaitement cet absorbeur qui ne contient que 8 à 10 centimètres cubes de lessive de potasse concentrée. L'air qui circule y est transformé en fines bulles successives et subit ainsi un lavage parfait qui le débarrasse de la majeure partie de son acide carbonique. A la suite, un tube C, chargé de cristaux d'hydrate de baryum mouillés d'eau, arrête ensuite *complètement* les dernières traces de CO<sup>2</sup><sup>(3)</sup>. L'air est alors séché successivement sur la chaux sodée D, puis dans les tubes à anhydride phosphorique E et F, anhydride préparé dans des conditions spéciales<sup>(4)</sup>. Il pénètre enfin<sup>(5)</sup> dans un tube de porcelaine de Berlin MM,

<sup>(1)</sup> *Compte rendu*, t. CXXX, p. 1353.

<sup>(2)</sup> Voir sa description au *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 141.

<sup>(3)</sup> *Compt. rend.*, t. CXXVI, p. 1388.

<sup>(4)</sup> *Ibid.*, t. CXXVI, p. 1399.

<sup>(5)</sup> Toute la partie de l'appareil indiquée, dans la figure, par les lettres GHIK, est relative aux cas où l'on veut doser simultanément l'oxyde de carbone. Elle doit être supprimée quand on ne tient pas compte des très faibles traces de ce dernier gaz.

vernissé sur ses deux faces, plein d'oxyde de cuivre en paillettes et porté sur une longueur de 0 m. 30 à la température du rouge cerise sombre (650° à 700°), température que maintient constante le four à moufle tubulaire LL que j'ai décrit ailleurs<sup>(1)</sup>. Des ajutages en platine soudés directement au tube de porcelaine MM permettent d'éviter tout bouchage organique pouvant fournir de l'humidité.

L'air, après avoir circulé sur l'oxyde de cuivre au rouge (2 à 4 litres à l'heure), passait ensuite dans un tube N à anhydride phosphorique qui recueillait l'eau formée, puis dans un système compliqué Ocd de tubes absorbeurs à potasse et hydrate de baryte destinés à arrêter, sans pertes ni reflux d'humidité (tube P), tout l'acide carbonique formé. Toutes ces pièces avaient été très exactement pesées au décimilligramme. L'air, après avoir traversé le tube à ponce sulfurique, arrive enfin à la trompe aspirante T, contenue elle-même dans un cylindre métallique clos, où il se sépare par décantation de l'eau qui s'écoule au dehors, tandis qu'il est renvoyé à un compteur exact et sensible V.

Toutes les parties de cet appareil compliqué étaient maintenues au contact par des tubes en caoutchouc spécial<sup>(2)</sup> appliqués sur les tubes de verre par des colliers en cuivre rouge, très malléable, serrant à vis. On s'était assuré d'avance, par une circulation de plus de 400 litres d'air à travers 7 à 8 mètres de ce tube de caoutchouc, qu'il n'était perméable ni à l'humidité, ni à l'acide carbonique, ni à l'hydrogène très dilué, et que l'oxygène de l'air ne l'attaquait ni à froid ni à 40 degrés, même au bout d'un long temps, en donnant des traces d'acide carbonique. Aucune série d'expérience n'était d'ailleurs commencée sans qu'on eût atteint, à moins de 1 décimilligramme près, l'invariabilité de poids des tubes à P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> après une circulation sur l'oxyde de cuivre maintenu au rouge, durant vingt-quatre heures au moins, d'oxygène pur et sec.

Toutes les pesées des tubes étaient exécutées en mettant dans l'autre plateau de la balance, placée elle-même dans une chambre à température bien uniforme, des tares de même nature et de mêmes volumes que les tubes à peser, tares destinées à corriger les erreurs que peuvent entraîner, d'une pesée à l'autre, les variations de pression barométrique, de température, d'état hygrométrique de l'air ambiant, etc.

La méthode et les appareils ainsi étudiés, j'examinai d'abord l'air de Paris que visaient mes premières recherches, puis l'air de plus en plus pur des champs, de la montagne et de la mer.

*Air des villes.* — J'ai fait circuler dans mes appareils l'air du centre de Paris (boulevard Saint-Germain). Les résultats obtenus ont été un peu variables suivant les époques, mais ces variations ne m'ont paru tenir ni aux saisons, ni à l'état du temps, ni aux pressions barométriques. Le Tableau I p. 38, résume mes recherches.

Il indique pour chaque expérience l'état du temps et de la pression atmosphérique; le volume et la vitesse horaire de l'air circulant à travers les appareils, volume qui a varié de 88 à 188 litres par jour et qui était très exactement apprécié à sa sortie grâce à un compteur V vérifié et corrigé.

<sup>(1)</sup> *Compt. rend.*, t. CXXX, p. 628.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, t. CXXXVI, p. 1390; note.

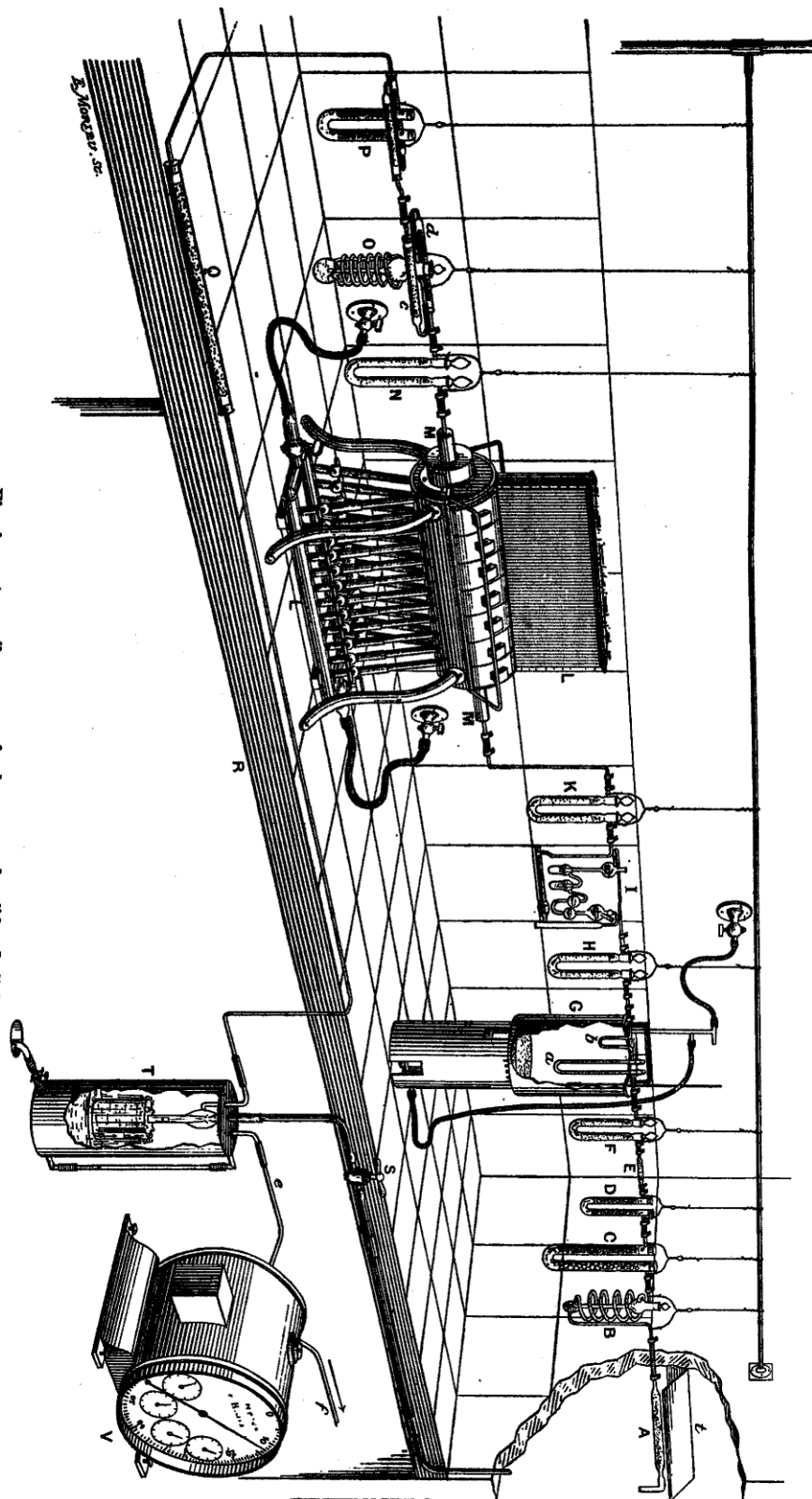


Fig. 1. — Appareil pour extraire les gaz combustibles de l'air.

TABLEAU I. — Combustion de l'air de Paris passant au rouge sur une colonne de CuO de 30 centimètres.

ANNÉES.	DATES DES EXPÉRIENCES.	ÉTAT DU TEMPS.	PRESSION BAROMÉTRIQUE.	VITESSE PAR HEURE du courant d'air dans les appareils.	VOLUME DE L'AIR CIRCULANT calculé sec à 0° et 75 <sup>mm</sup> .	EAU RECUEILLIE en MILLIGRAMMES.	ACIDE CARBONIQUE OBTENU en milli- grammes.	H en milligr. <sup>es</sup> pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	C en milligr. <sup>es</sup> pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	C H en POIDS.
1898.	13 et 15 juillet . . . . .	Pluie, temps couvert, beau vent N.-O.	millim. millim. 757,8; à 765,7	litres. 4,20	litres. 93,82	milligr. 28,1	milligr. 37,7	milligr. 3,33	milligr. 10,96	3,1
	16 au 18 juillet . . . . .	Pluie, beau, vent N.-E..	763,2; — 765,7	2,20	93,18	27,7	38,3	3,31	11,20	3,3
	18 au 20 juillet . . . . .	Orageux, beau, vent N.-O.	760,8; — 761,5	2,30	93,32	17,0	23,7	2,02	6,90	3,4
	21 au 24 juillet . . . . .	Orageux, pluie, vent N. O.	758,0; — 762,0	2,80	116,48	26,9	48,1	2,56	11,30	4,4
	14 au 16 novembre . . . . .	Couvert, pluie, brouil- lard, vent O. faible.	768,0; — 763,0	3,60	124,92	12,0	16,8	1,07	3,66	3,4
	16 au 18 novembre . . . . .	Temps couvert, beau, vent O. faible.	768,0; — 765,8	3,80	188,90	21,5	27,8	1,30	4,02	3,1
	17 au 18 décembre . . . . .	Couvert, pluie fine . . . . .	770,3; — 768,8	3,08	77,60	11,1	12,7	1,58	4,46	2,9
	26 au 28 décembre . . . . .	Beau, pluie . . . . .	768,6; — 755,6	2,25	88,54	15,4	21,2	1,94	6,45	3,3
	21 au 23 janvier . . . . .	Beau soleil . . . . .	745,4; — 759,3	3,20	128,53	25,2	21,6	2,18	6,71	3,1
	23 au 24 janvier . . . . .	Beau soleil, pluie . . . . .	769,3; — 768,8	4,00	96,64	11,2	21,8	1,28	6,16	4,8
	26 au 27 janvier . . . . .	Temps couvert . . . . .	769,6; — 768,0	3,20	92,85	11,6	18,3	1,30	5,37	4,1
	28 au 30 janvier . . . . .	Temps couvert, neige . . . . .	763,3; — 756,5	2,15	88,13	15,1	20,3	1,91	6,29	3,3
	30 au 31 janvier . . . . .	Temps couvert, neige . . . . .	756,5; — 749,3	3,10	87,70	11,0	16,7	1,40	5,24	3,8
	31 janvier au 1 <sup>er</sup> fevr. . . . .	Temps couvert . . . . .	749,3; — 747,4	4,10	95,32	9,6	15,1	1,12	4,30	3,8
1899.	3 et 4 février . . . . .	Pluie . . . . .	"	4,20	139,50	22,7	35,2	1,80	6,89	3,8
	6 au 8 février . . . . .	Pluie . . . . .	751,9; — 754,3	2,50	103,20	28,0	43,0	3,01	11,45	3,3
	11 au 13 février . . . . .	Très beau, chaud . . . . .	751,0; — 750,0	2,12	100,00	18,2	25,3	2,02	6,90	3,4
	15 au 17 février . . . . .	Beau . . . . .	758,0; — 760,0	3,10	133,00	11,2	23,3	0,95	4,79	5,0
	21 au 22 février . . . . .	Très beau . . . . .	765,8; — 766,0	2,40	100,00	15,4	20,5	1,71	5,60	3,3
	22 au 23 février . . . . .	Très beau . . . . .	765,0; — 765,0	3,33	100,00	18,5	28,0	2,06	7,64	3,7
	28 au 29 février . . . . .	Très beau . . . . .	776,2; — 775,3	3,70	100,00	11,3	23,1	1,26	6,30	5,2
Moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760 millimètres :										
H = 1 milligr. 96; C = 6 milligr. 80; $\bar{C} = 3,49$ .										

Le tableau I donne les quantités d'eau et d'acide carbonique formés; le calcul de l'hydrogène et du carbone correspondants, etc.

On remarquera que l'eau produite en chaque expérience a varié de 12 à 28 milligrammes, l'acide carbonique de 13 à 48 milligrammes, quantités facilement appréciables à une balance de haute précision donnant facilement le 10<sup>e</sup> de milligramme dans les conditions où nous nous étions placé.

Tels sont les résultats que j'ai obtenus en opérant avec un seul tube de 0 m. 30 bien rempli d'oxyde de cuivre porté au rouge cerise. Mais si, à la suite, on ajoute un deuxième tube à CuO de 0 m. 40, puis un troisième de 0 m. 80 de longueur, on constate que tandis que ce dernier tube ne brûle plus rien ou presque rien, le second permet de recueillir de nouvelles quantités d'eau et d'acide carbonique qui sont loin d'être négligeables et qui échappent à la combustion faite avec un tube unique de 0 m. 30. C'est ce que démontrent les nombres du Tableau II suivant :

**TABEAU II. — Combustion de l'air de Paris en trois tubes à CuO successifs de 0 m. 30, 0 m. 40 et 0 m. 80 de long (Vitesse horaire : 2 litres à 3 lit. 7.)**

ANNÉE.	DATES DES EXPÉRIENCES.	VOLUME D'AIR PASSÉ à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	HYDROGÈNE (EN MILLIGRAMMES) CALCULÉ D'APRÈS L'EAU RECUEILLI.				CARBONE (EN MILLIGRAMMES) CALCULÉ D'APRÈS CO <sup>2</sup> RECUEILLI.			
			A	B	C	D	E	F	G	H
			Premier tube de 0 m. 30.	Deuxième tube de 0 m. 40.	Troisième tube de 0 m. 80.	H total.	Premier tube de 0 m. 30.	Deuxième tube de 0 m. 40.	Troisième tube de 0 m. 80.	C total.
			milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
1899.	3 février ...	103	3,1	1,6	0,10	4,8	11,8	4,1	0,2	16,1
	13 février ...	100	2,0	3,9	0,12	6,1	6,9	8,7	0,2	15,8
	15 février ...	133	1,24	2,06	0,14	3,44	6,3	5,2	0,3	11,8
	20 février ...	100	2,06	1,96	0,15	4,16	7,64	5,0	0,0	12,7
	21 février ...	100	1,71	1,2	0,10	3,0	5,6	3,35	0,3	9,25
	28 février ...	100	1,26	2,6	0,10	3,0	6,3	6,6	2,0	12,9
	MOYENNES.....		1,9	"	"	4,2	7,4	"	"	13,2
Moyennes rapportées à 100 litres d'air sec à 0° et 760 millimètres :										
H = 3 milligr. 96; C = 12 milligr. 45.										

Les expériences résumées dans ce Tableau II montrent donc que pour passer des nombres obtenus avec un seul tube à oxyde de cuivre chauffé sur 0 m. 30 de longueur à ceux qu'on eut obtenus si l'on eût pris une colonne indéfinie d'oxyde de cuivre (Colonnes D et H dans le cas ci-dessus), il faut multiplier les nombres relatifs à l'hydrogène recueilli sous forme d'eau dans le premier tube (nombres de la colonne A ci-dessus) par 2,2 et ceux qui sont relatifs au carbone (nombres de la colonne E) par 1,8, ainsi que nous le disions plus haut.



Si l'on fait subir cette correction aux nombres relatés au Tableau I, on trouve, pour le rapport pondéral moyen  $\frac{C}{H}$  du carbone à l'hydrogène combustible,  $\frac{C}{H} = \frac{6.80 \times 1.8}{1.96 \times 2.2} = 2,95$ , résultat très rapproché, on le voit, du rapport moyen 3,1 que nous a donné directement l'expérience pour les six cas relatés au Tableau II où la combustion de l'air a été faite avec trois tubes successivement placés à la file. Le rapport moyen  $\frac{C}{H}$ , pris par l'une ou l'autre méthode, oscille donc presque également autour du rapport théorique  $\frac{C}{H} = 3$  qui caractérise le gaz des marais ( $\frac{C}{H} = \frac{12}{4} = 3$ ).

De cette constatation qui, s'appuyant sur un grand nombre d'expériences, paraît très satisfaisante, il semblerait donc qu'on soit en droit de conclure qu'à Paris la combustion des gaz oxydables qu'on trouve dans l'air conduit à la composition du méthane  $CH_4$ . Cette conclusion n'est cependant pas tout à fait exacte, car le résultat atteint, s'il satisfait la théorie, ne répond pas entièrement à l'expérience directe. Celle-ci m'a démontré, en effet, que si l'on essaye de brûler par l'oxyde de cuivre au rouge des mélanges titrés d'air et de méthane (dans l'état de dilution où ce gaz paraît exister dans l'air des villes), le rapport expérimental obtenu entre le carbone et l'hydrogène brûlés simultanément est toujours égal à 2.5 et non pas à 3 comme le veut la théorie, le carbone brûlant plus lentement et plus incomplètement que l'hydrogène.

L'accord de nos expériences de combustion des hydrocarbures contenus dans l'air des villes, avec la composition du gaz des marais, quoique théoriquement satisfaisant, ne répond donc pas à ce qu'indique l'expérience directe de la combustion du méthane dilué de 5000 à 10000 parties d'air, puisque cette expérience nous apprend que, dans ces conditions, entre le carbone et l'hydrogène recueillis à l'état d'acide carbonique et d'eau, on trouve le rapport 2.5 et non pas 3 ainsi que le voudrait la théorie pour la combustion complète de  $CH_4$ .

Toutefois, de ces nombreux dosages, nous pouvons conclure que l'hypothèse de l'existence d'une certaine proportion de gaz des marais dans l'atmosphère de Paris répond assez sensiblement aux résultats obtenus, quoique, en moyenne on trouve un léger excès d'hydrogène.

Le méthane  $CH_4$  est d'ailleurs un produit reconnu de la fermentation vaseuse du sol. Il existe dans le gaz de houille et dans les fumées. Il doit donc se trouver, *a priori*, dans l'air des villes. Mais remarquons bien que, puisque le rapport  $\frac{C}{H}$  donné par nos diverses expériences, prises chacune en particulier, monte ou descend sensiblement, suivant les jours, autour de la moyenne 3, il faut, lorsqu'il monte, que le gaz des marais soit mélangé d'hydrocarbures plus riches que lui en carbone; lorsqu'il descend, qu'il soit accompagné d'hydrogène libre. C'est cette remarque qui me fit bientôt songer à l'existence de ce dernier élément dans l'air des villes et peut-être dans l'air lui-même, dans l'air des hautes régions de l'atmosphère.

*Air des bois.* — Pour résoudre la question qui s'était ainsi posée d'elle-même à mon esprit, il fallait donc examiner l'air à l'abri des souillures qu'il subit

nécessairement dans les villes. Si l'atmosphère contient *normalement* du gaz des marais, le rapport  $\frac{C}{H}$  devra se rapprocher de 2.5 à la campagne, et si le méthane y est en outre mélangé d'hydrogène libre, ce rapport  $\frac{C}{H}$  devra même tomber au-dessous de 2.5.

Pour bien déterminer la valeur de ce rapport  $\frac{C}{H}$ , dans l'air pris hors des villes, j'ai choisi d'abord celui des bois. La campagne proprement dite, avec ses cultures, ses fumures, ses fermes et leurs habitants, ne me semblant pas offrir pour l'air des garanties suffisantes de pureté.

Je me suis transporté à 70 kilomètres de Paris, au milieu des bois de chênes, pins et bouleaux de Lainville (Seine-et-Oise), à 187 mètres d'altitude, au mois de juillet 1898. Mes appareils furent installés dans une maisonnette isolée et abandonnée mise obligeamment à ma disposition par le maire de cette petite localité. L'air était pris dans une clairière, à 2 mètres du sol et à 20 mètres de la maison. Je veillai à ce qu'aucun foyer de fumée ne se produisît aux environs. Le tube à oxyde de cuivre était chauffé sur 0 m. 30 de longueur dans un four tubulaire à pétrole Primus, et à réflecteur, que j'avais fait construire pour cet usage. L'air, pris à 30 mètres de la maison circulait à travers l'appareil, puis était recueilli et mesuré dans un aspirateur à écoulement d'eau. Les expériences furent d'ailleurs conduites comme à Paris. Elles durèrent chacune 24 heures environ. Les tubes rapportés au laboratoire, en même temps que des tubes témoins qui les accompagnaient et qui n'avaient pas varié de poids, furent pesés très exactement. Les résultats de mes trois expériences sont relatés au Tableau III suivant :

TABLEAU III. — Quantités de carbone et d'hydrogène combustibles contenues dans l'air des bois.

ANNÉE.	DATES. des EXPÉRIENCES.	ÉTAT DU TEMPS.	VOLUME DE L'AIR ayant circulé dans l'appareil et calculé sec à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	CARBONE ET HYDROGÈNE COMBUSTIBLES.				
				H <sup>2</sup> O TOTAL formé exprimé en milligr.	CO <sup>2</sup> TOTAL formé exprimé en milligr.	H (en milligr.) calculé pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	C (en milligr.) calculé pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	$\frac{C}{H}$ en poids.
1898.	27 et 28 juillet.	Temps couvert, orageux, vent N.-O.	44,80	7,2	5,1	1,80	3,16	1,79
	28 et 29 juillet.	Temps couvert, pluie légère, vent O. puis N.	107,70	15,9	13,1	1,63	3,34	2,07
	29 et 30 juillet.	Temps couvert, pluie la nuit, vent N.-N.-O. puis N.	128,84	18,9	17,1	1,20	3,70	3,10
Moyennes pour 100 litres d'air sec à 0° et 760 milligrammes :								
H = 1 milligr. 54 ;				C = 3 milligr. 4 ;		$\frac{C}{H} = \frac{3,4}{1,54} = 2,2$		

Ainsi, de 3.5 qu'il était pour l'air de Paris, le rapport  $\frac{C}{H}$  tombe à 2.2 dans l'air des bois. Il devient même égal à 1.8 si l'on calcule nos combustions pour une colonne d'oxyde de cuivre indéfinie.

Il existe donc encore des hydrocarbures dans l'air des bois, mais moitié moins que dans celui de Paris, et ces hydrocarbures y sont notoirement mélangés d'hydrogène, puisque le rapport  $\frac{C}{H}$  du carbone à l'hydrogène brûlés tombe à 1.8, rapport très inférieur à 2.5 que donne l'expérience directe quand, par l'oxyde de cuivre au rouge et sous la même dilution dans l'air décarburé, on brûle, le gaz formène, le plus riche de tous les hydrocarbures en hydrogène.

*Air des hautes montagnes.* — Cet hydrogène en excès très sensible sur celui que fournirait la combustion du formène dilué de beaucoup d'air, cet hydrogène que l'on trouve ainsi dans l'air des bois, paraît, d'après les expériences de Boussingault sur la respiration des feuilles, ne pas avoir les végétaux pour origine ; mais il pourrait, au besoin, provenir des fermentations du sol quelque minimes qu'elles puissent être, d'autant plus qu'il est toujours, dans ce cas, accompagné de gaz des marais. Boussingault a constaté d'ailleurs des traces de ce dernier gaz dans les produits de la respiration des feuilles et Maquenne y a trouvé un peu d'alcool méthylique. D'autre part Polacci a cru à la possibilité d'un léger dégagement d'hydrogène par les végétaux vivants<sup>(1)</sup>, ce que mes expériences ne confirment du reste pas. Enfin, le sol des bois peut influencer lui-même par ses émanations sur l'air recueilli près de sa surface. Préoccupé de toutes les causes d'altération de l'air, j'essayai de me mettre à l'abri de ces influences en transportant mes appareils sur les hautes montagnes, aussi loin que possible de toute fermentation du sol et de toute influence végétale.

Dans l'air de ces régions, les principes combustibles trouvés dans l'air des villes et des bois disparaissent-ils ensemble ou même quelques-uns d'entre eux ?

Pour m'en rendre compte, je m'installai dans la partie la plus dénudée, la plus rocheuse de nos Pyrénées. Le mont Canigou, qui s'élève à 2875 mètres, y forme une masse détachée de la chaîne principale, dont les vallées ont été en grande parties déboisées par les incendies et grâce à l'industrie de la fabrication du fer au bois (*Méthode catalane*). Au-dessus de 2000 mètres, on ne trouve plus au Canigou que quelques plantes herbacées et de grandes surfaces rocheuses. Je m'établis au pied de la cheminée du pic, à 2400 mètres d'altitude, sur une esplanade entièrement pierreuse et battue des vents, dite *Haut du Pla de Cadi*. Une caravane de onze porteurs et guides avait été nécessaire pour transporter là-haut mes appareils. Le 6 août 1898, après avoir renvoyé tout mon personnel, et avoir fait rétrograder à 500 ou 600 mètres plus bas les rares bergers et leurs troupeaux afin de réduire au minimum les souillures de l'air, je restai seul avec mon préparateur<sup>(2)</sup> et un guide. Encore évitâmes-nous le plus possible tout autre feu que celui du brûleur Primus qui chauffait notre tube à oxyde de cuivre.

<sup>(1)</sup> *Mémoire R. Istituto Lombardo*, 18 mai 1876.

<sup>(2)</sup> J'adresse ici tous mes remerciements à M. le D<sup>r</sup> P. Bourret, mon préparateur, qui m'aida fort utilement de son concours dans ces circonstances particulièrement difficiles et pénibles.

Je m'établis dans une mauvaise cabane de pierre, autrefois construite pour les officiers de l'état-major espagnol; elle était remplie de neige, et le toit en était défoncé à notre arrivée; nous la rétablîmes. La prise d'air se fit au milieu d'un grand névé, à 2 mètres au-dessus du sol et à 30 mètres de la cabane. L'air filtré sur laine de verre était conduit aux appareils par le tube d'étain qui nous avait servi à Lainville. Le vent presque toujours Ouest et Sud-Ouest nous apportait l'air qui venait des régions élevées les plus rocheuses de la chaîne.

Le temps resta beau jusqu'au matin du troisième et dernier jour où nous eûmes du brouillard froid (0°) et un peu de pluie.

Le passage de l'air à travers l'appareil était provoqué par mon aspirateur en caoutchouc à soufflet que j'ai décrit ailleurs. Un dispositif spécial très simple guidait l'aspiration et arrêtait le soufflet quand il s'était dilaté d'un volume constant. Cette disposition est précieuse partout où l'on manque d'eau ou lorsque la température ambiante peut la congeler. Elle nous obligeait à surveiller nos appareils jour et nuit, non sans fatigue.

Le tableau IV donne le résultat de nos trois expériences. Elles durèrent chacune 24 heures environ.

TABLEAU IV. — Quantités d'hydrogène et de carbone combustibles  
contenues dans l'air de la haute montagne.

ANNÉE.	DATES des EXPÉRIENCES.	ÉTAT DU TEMPS.	VOLUME DE L'AIR circulant calculé sec à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	HYDROGÈNE ET CARBONE COMBUSTIBLES.				
				H <sup>2</sup> O formé compté en milligr.	CO <sup>2</sup> formé compté en milligr.	H (en milligr.) pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	C (en milligr.) pour 100 litres d'air à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	$\frac{C}{H}$ en poids.
1898.	6 au 7 août.	Très beau temps. Vent faible S.-S. O. t = 11° 7; 8° 5; 10° 8. H = 588 <sup>mm</sup> et 573 <sup>mm</sup> .	89,8	15,9	2,0	1,98	0,61	0,31
	7 au 8 août.	Beau temps. Vent O.-N.O. t = 19° 6 à 12° 7. H = 583 <sup>mm</sup> et 581 <sup>mm</sup> .	82,8	15,7	2,6	2,10	0,85	0,40
	8 au 9 août.	Beau temps le matin; puis pluie froide et brouillard. Vent O.-S. O. et S. O. t = 17° 5 et 0°. H = 578 <sup>mm</sup> et 584 <sup>mm</sup> .	78,9	12,2	1,40	1,88	0,53	0,29
	Moyenne (pour un tube de 30 centimètres de CuO) par litre d'air à 0° et 760 millimètres :			H = 1 milligr. 97    C = 0 milligr. 66.    Rapport : $\frac{C}{H} = 0,33$ .				

Ainsi le rapport de C à H, qui était dans l'air de Paris  $\frac{C}{H} = 3.49$  et dans l'air des bois  $\frac{C}{H} = 2.3$ , tombe dans l'air de la haute montagne à  $\frac{C}{H} = 0,33$ .

Ainsi donc, à mesure qu'on se met à l'abri des fermentations des villes ou des champs, et qu'on monte dans l'atmosphère loin des exhalaisons de la terre arable et des plantes vivantes les hydrocarbures trouvés dans l'air tendent à disparaître.

Si, étant donné la production continue du méthane par les fermentations de la terre des villes et des champs et grâce aux phénomènes volcaniques, nous partions de l'hypothèse très plausible que la majeure partie des hydrocarbures de l'air ordinaire est constituée par ce gaz  $\text{CH}_4$ , nous pourrions, d'après les poids de carbone combustible obtenus dans nos expériences, calculer la quantité de méthane contenue dans les différents airs étudiés. Nous trouverions ainsi, en gaz méthane, par 100 litres d'air calculé à 0° et 760 millimètres :

Air de Paris.....	22 <sup>cc</sup> 6
Air des bois.....	11 3
Air des hautes montagnes.....	2 19

Dans 2<sup>cc</sup>,19 de gaz des marais il existe 0<sup>mgr</sup>,394 d'hydrogène combiné, et comme le gaz méthane est l'hydrocarbure le plus riche en hydrogène, il s'en suit que, dans 100 litres d'air des montagnes, il y a au maximum 0<sup>mgr</sup>,394 d'hydrogène sous formes d'hydrocarbures. Or nous y en avons trouvé 1<sup>mgr</sup>,97. La différence, soit 1<sup>mgr</sup>,546, ne peut donc être que de l'hydrogène libre. Elle répondrait à 17<sup>cc</sup>,3 par 100 litres d'air calculé à 0° et à la pression barométrique normale de 760 millimètres.

Ainsi, il résulte des expériences faites à la montagne que l'air des sommets est presque entièrement dénué d'hydrocarbures et contient bien près de 2 dix-millièmes de son volume d'hydrogène libre.

Mais même dans ces altitudes battues par les vents et en plein terrains rocheux il existe toujours quelques maigres végétaux herbacés, et l'on peut y craindre encore des émanations issues du sol superficiel ou des profondeurs terrestres, phénomène dont nous démontrerons plus loin la réalité. Il fallait donc pour établir sans conteste que les hydrocarbures essentiellement variables en quantité qu'on rencontre dans l'air sont des principes accessoires provenant du sol ou des végétaux, et démontrer que l'hydrogène qui y persiste, au contraire, fait bien partie de la constitution de l'atmosphère, il fallait examiner l'air recueilli dans des conditions où le sol et les plantes n'intervinssent plus.

L'air de la mer m'a paru remplir cette condition.

*Air de la mer.* — J'ai choisi pour mes expériences sur l'air de la mer le moment de l'équinoxe d'automne, époque où les vents qui arrivent du large sur nos côtes de l'Ouest soufflent souvent en tourbillons venus des couches supérieures de l'atmosphère et ont eu le temps, sur toute la largeur de l'Atlantique, de se brasser en un mélange où domine l'air pur des hautes régions.

Grâce à l'extrême obligeance de M. le Directeur des phares de France, j'ai pu installer mes appareils au phare des Roches-Douvres. Il s'élève en pleine mer, à une hauteur de 56 mètres, sur un écueil de porphyre granitoïde, au Nord-Ouest de Lezardrieux, à 40 kilomètres de la côte bretonne. J'y arrivai,

non sans difficulté (car le rocher n'offre là ni port ni abri) le 22 octobre 1898, par un fort vent Nord-Ouest qui avait soufflé en tempête les jours précédents, et qui se maintint heureusement assez vif et venant de la haute mer durant tout le temps de mes expériences.

L'air fut aspiré à travers mes appareils grâce à l'écoulement de l'eau d'un réservoir de 350 litres. Il était pris à 13 mètres au-dessus de la pleine mer, à 3 m. 50 de la paroi métallique du phare. Il filtrait d'abord sur laine de verre et il était conduit à l'intérieur du phare par la canalisation d'étain qui m'avait servi à Lainville et au Canigou.

Trois expériences, ayant duré chacune 24 heures environ, furent faites dans d'excellentes conditions. Le tableau suivant en donne le résultat :

**TABLEAU V. — Quantités d'hydrogène et de carbone combustibles contenues dans l'air de la mer.**

ANNÉE.	DATES des EXPÉRIENCES.	ÉTAT DU TEMPS.	VOLUME DE L'AIR ayant circulé, et calculé sec à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	HYDROGÈNE ET CARBONE COMBUSTIBLES.			
				H <sup>2</sup> O formé compté en milligr.	CO <sup>2</sup> formé compté en milligr.	H (en milligr.) pour 100 litres d'air sec à 0° et 760 <sup>mm</sup> .	C (en milligr.) pour 100 litres d'air sec à 0° et 760 <sup>mm</sup> .
1898.	23 et 24 octobre.	Beau temps. Vent N. O. t = 15° 5 et 15°.	litres.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
	24 et 25 octobre.	H = 767 <sup>mm</sup> à 767 <sup>mm</sup> 5. Beau temps. Vent N. O. t = 15° et 17°.	103,48	11,0	0,1	1,22	0,0
	25 et 26 octobre.	H = 767 <sup>mm</sup> 5 à 768 <sup>mm</sup> 4. Temps assez beau, très légère pluie durant 3 heures. Vent S. O. et N. O. t = 15°.	123,54	8,6	0,0	0,96	0,0
		H = 767 <sup>mm</sup> à 767 <sup>mm</sup> 2.	118,9	18,1	0,1	1,45	0,0
Moyenne pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et 760 millimètres :							
H = 1 milligr. 21				C = 0 milligr. 0.			

Cette dernière série d'expériences confirme donc définitivement, et entièrement, les prévisions que nous avons tirées de nos observations sur l'air de Paris d'abord, puis sur l'air des bois et des hautes montagnes : à mesure qu'on s'éloigne des émanations telluriques, urbaines ou végétales, les hydrocarbures de l'air disparaissent; seul l'hydrogène persiste et son volume reste à peu près constant, comme on va le voir.

Dans les différents airs examinés, les dosages de carbone combustible m'ont donné par 100 litres :

Air des villes populeuses.....	6 <sup>me</sup> 80
Air des bois.....	3 40
Air des montagnes élevées.....	0 066
Air de la mer.....	Trace inférieure à 0 03

Dans l'air de la mer, à l'équinoxe, alors que les courants aériens soufflant de l'Océan arrivent sur nos côtes empruntés en grande partie aux hautes régions de l'atmosphère, c'est à peine si l'on trouve, mêlées à l'hydrogène, des traces d'hydrocarbures. Ces traces peuvent soit y exister normalement, soit provenir du mélange de cet air pur avec celui qui est passé à la surface des continents.

Le chiffre de  $1^{\text{m}87},21$  d'hydrogène combustible en 100 litres d'air de la mer, air calculé sec à  $0^{\circ}$  et 760 millimètres, répond à  $13^{\text{e}},6$ . Mais j'ai dit plus haut qu'à cet état de dilution un tube à oxyde de cuivre porté au rouge sur 30 centimètres de longueur seulement, tel que celui que nous avons employé aux Roches-Douvres, ne brûle que les  $\frac{7}{10}$  de l'hydrogène total. Notre résultat expérimental ci-dessus doit donc être multiplié par  $\frac{10}{7}$  pour répondre à la totalité de l'hydrogène combustible, ce qui nous conduit définitivement  $13^{\text{e}},6 \times \frac{10}{7} = 19^{\text{e}},45$ . Cent litres d'air calculé sec à  $0^{\circ}$  et 760 millimètres contiennent donc  $19^{\text{e}},5$  d'hydrogène libre. Nous en avons trouvé de 17 à 24 centimètres cubes, moyenne  $20^{\text{e}},5$ , dans l'air de la haute montagne. Ces résultats sont donc bien concordants.

Ainsi l'air qui souffle depuis plusieurs jours du plein Océan, celui des hautes régions de l'atmosphère, *l'air le plus pur*, contient environ 2 dix-millièmes de son volume d'hydrogène libre, soit à peu près les deux tiers du volume de l'acide carbonique contenu dans la même quantité d'air<sup>(1)</sup>.

A cet hydrogène constitutif de l'air pur vient accessoirement et localement s'ajouter, grâce aux exhalaisons et fermentations du sol, au fonctionnement des plantes et des animaux, et, dans quelques cas, apportée par les industries humaines, une certaine proportion d'hydrocarbures. Ceux-ci diminuent très notablement dans l'air des régions montagneuses élevées et disparaissent presque entièrement de l'air pur soufflant des hautes régions de l'atmosphère.

Cette proportion de 2 dix-millièmes d'hydrogène libre dans l'air nous paraît être un peu trop élevée : 1° par ce que nous l'avons trouvée dans l'air qui soufflait des hautes régions de l'atmosphère où l'hydrogène libre peut exister en plus forte proportion ; 2° en raison des traces d'hydrocarbures qu'ont accusé nos expériences, même en mer ; or l'on a vu que ces hydrocarbures, quand ils sont très dilués, peuvent laisser brûler leur hydrogène plus complètement que leur carbone. Mais ces deux légères causes d'erreur semblent peu importantes.

20 volumes environ d'hydrogène en 100 000 volumes d'air sont loin d'être négligeables. On remarquera combien cette quantité dépasse la moyenne de 7 vol. 6 donnée par Boussingault pour l'hydrogène total de 100 000 volumes d'air de Paris. C'est que ce savant se bornait à faire passer l'air sur du cuivre en copeaux porté au rouge, qu'il opérait avec un débit de 12 à 15 litres à l'heure, enfin que ses appareils ne permettaient pas de recueillir la totalité de l'eau produite.

<sup>(1)</sup> Depuis mes recherches, le professeur Dewar, en Angleterre, est parvenu à retirer l'hydrogène libre en nature de l'air atmosphérique. La quantité obtenue par lui est moindre que celle que j'ai observée, mais l'hydrogène étant extrait de l'air par distillations fractionnées, on devait s'attendre à ce résultat.

De l'ensemble de ces longues recherches nous concluons que l'air pur contient normalement un peu moins de 20 volumes d'hydrogène libre par 100,000 volumes. A cet hydrogène viennent s'ajouter, exhalés par le sol et les végétaux, les fermentations vaseuses et autres, ou dégagés par l'industrie humaine, une certaine proportion d'hydrocarbures, en particulier de gaz méthane. Ces hydrocarbures, que l'on trouve en quantité maximum dans les villes, moindre dans les bois, très faibles sur les hauts plateaux rocheux, disparaissent à peu près complètement de l'air pur soufflant des hautes régions du ciel.

**Nature et proportion des gaz combustibles pouvant, suivant les lieux, accompagner l'hydrogène de l'air.**

Puisqu'ils ne sont qu'accessoires, et qu'ils varient localement, nous passerons rapidement sur la nature des gaz combustibles qui peuvent accompagner l'hydrogène aérien dans l'air des villes ou de la campagne. Importante pour l'hygiène publique, l'étude de ces variations et de leurs causes n'a qu'un intérêt très secondaire au point de vue de la constitution de l'air lui-même.

Nous avons dit que celui-ci contient 19 centimètres cubes et demi d'hydrogène libre par 100 litres d'air pur calculé à 0° et 760 millimètres. Cette même quantité (en poids 1<sup>mg</sup>,73) doit se trouver aussi dans l'air des villes et des bois, quelle que soit l'addition des hydrocarbures qui peuvent localement se surajouter. Or nous avons trouvé, en moyenne, dans celui de Paris 4<sup>mg</sup>,30 d'hydrogène total (calculé par 100 litres, et pour une colonne de CuO indéfinie). Si de 4<sup>mg</sup>,30 on soustrait 1<sup>mg</sup>,73 répondant à l'hydrogène libre, il reste 2<sup>mg</sup>,58 d'hydrogène attribuable aux hydrocarbures. Mais dans ces 100 litres d'air de Paris nous avons, d'autre part, trouvé 12<sup>mg</sup>,24 de carbone combustible. Si l'on tient compte qu'il est établi par mes dosages antérieurs que les traces de CO, de C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O, de CH<sup>4</sup>O qu'on peut rencontrer dans l'air sont tout à fait insignifiantes, même dans les villes, en admettant, par conséquent, que la totalité du carbone combustible trouvé soit attribuable aux hydrocarbures, nous aurons pour exprimer le rapport moyen, expérimental, du carbone à l'hydrogène de ces hydrocarbures,

$$\frac{C}{H} = \frac{12.24}{2.58} = 4.74.$$

Ce rapport très différent de 2.5, que donne quand on le brûle sur l'oxyde de cuivre au rouge le gaz des marais dilué dans ces proportions de 12 à 20 centimètres cubes par 100 litres, indique qu'il faut qu'il existe dans l'air des grandes cités des hydrocarbures beaucoup plus riches en carbone que le formène.

Les recherches que j'ai faites et publiées sur les gaz et vapeurs aptes à s'oxyder à 80° par l'anhydride iodique me conduisent à éliminer des hypothèses possibles les hydrocarbures en C<sup>n</sup>H<sup>2n-2</sup> et même en C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>, composés qu'oxyderait cet anhydride, au moins partiellement; or l'air des villes ne donnant pas d'acide carbonique (ou à peine des traces) en passant sur I<sup>2</sup>O<sup>5</sup> à 80°, ces différents gaz n'existent pas dans cet air. Il en est de même de l'oxyde de carbone, gaz très facilement oxydable par I<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, du moins en quantité supérieure à 2 million-



nièmes. Enfin, nous éliminerons aussi de nos hypothèses les pétrolènes, qui ne sont certainement pas de formation urbaine. Il suit de là, par exclusion, que les seuls hydrocarbures qu'on peut trouver dans l'air des villes ne sauraient être que des gaz forméniques et quelques hydrocarbures de la famille du benzène.

Si nous tenons compte des résultats numériques ci-dessus et des considérations qu'on vient d'exposer et qu'il est inutile de développer ici davantage, nous arrivons pour l'air moyen de Paris au mélange suivant :

*Hydrocarbures de 100 litres d'air de Paris calculé à 0° et 760 millimètres.*

Hydrogène libre aérien normal.....	19 <sup>cc</sup> 4
Gaz des marais.....	13 0
C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> avec peut-être des traces d'homologues.....	1 7
CO (moyenne de nos analyses directes pour Paris), avec traces de C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> , etc.....	0 2

Un tel mélange répond à toutes nos observations qualitatives et satisfait aussi à nos résultats numériques relatifs à la combustion de l'air moyen de Paris.

Mais, comme l'établit l'ensemble de mes expériences (voir Tableau I, p. 38), le mélange des gaz accessoires contenus dans l'air est susceptible, dans les villes, de nombreuses variations, suivant les jours, les saisons et les lieux.

En partant des résultats inscrits au Tableau III, nous pourrions faire un calcul semblable pour l'air des bois. Celui-ci paraît contenir, à côté de l'hydrogène libre, une très faible proportion de gaz des marais mêlé à des hydrocarbures ou à des essences oxygénées très riches en carbone, tels que seraient C<sup>10</sup>H<sup>16</sup> et C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>O. Aller plus loin, quand nous n'avons pour nous guider dans nos calculs que trois expériences seulement, serait faire une part trop large aux hypothèses.

Au point de vue des mélanges avec l'air proprement dit des divers gaz carbonés accessoires qu'on y rencontre, il est évident que chaque cas particulier demanderait une étude approfondie. Elle pourra se faire par les méthodes que nous avons décrites.

#### Origines de l'hydrogène atmosphérique.

L'hydrogène existe dans l'atmosphère à doses pondérables. Nous pourrions nous arrêter à cette constatation, sans nous demander, pas plus qu'on ne le fait pour l'oxygène, l'azote ou l'argon, quelle est l'origine de ces gaz. Mais tandis que l'oxygène consommé par la respiration des animaux ou des plantes et par les oxydations de toute sorte tend à redevenir libre en vertu de la fonction chlorophyllienne des végétaux, tandis que l'azote fixé par les bactéries nitrifiantes, les algues, les bactéries radicales, etc., retourne à l'état d'azote libre, grâce au fonctionnement inverse des animaux et surtout des microbes anaérobies, l'hydrogène, au contraire, semblerait devoir sans cesse augmenter dans notre atmosphère.

Ce gaz se produit, en effet, dans toutes les fermentations putréfactives qui se poursuivent continûment à la surface du sol, en particulier dans la fermentation butyrique et même vaseuse et putréfactive. Mais il est surtout versé en quantités énormes dans l'atmosphère terrestre à travers les fissures de certains terrains. Bunsen, en 1852, le signalait dans les fumerolles des volcans d'Is-

lande<sup>(1)</sup>; Ch. Sainte-Claire Deville dans les *suffioni* de le Toscane; M. Fouqué trouva de l'hydrogène en abondance dans les gaz volcaniques, en particulier dans ceux des éruptions de Santorin, et, à l'état d'inclusions, quelquefois sous une pression énorme, dans les laves et jusque dans le feldspath<sup>(2)</sup>. Il y est accompagné d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et quelquefois de formène. On peut trouver au delà de 25 p. 100 d'hydrogène libre dans les émanations gazeuses des volcans. Il s'échappe aussi en grande quantité des terrains volcaniques sous-marins et, dans ces cas, il arrive dans l'atmosphère assez refroidi pour ne plus être brûlé par l'oxygène et il s'ajoute en nature à l'air atmosphérique.

Remarquons maintenant que ces phénomènes volcaniques, qui n'acquièrent leur maximum de violence et d'éclat qu'en quelques points seulement du globe et à certaines époques, ne sont en somme que les manifestations externes et localisées des réactions souterraines qui se produisent sinon dans toutes les régions sous-granitiques de la croûte terrestre, du moins sur de très grandes étendues au-dessous des continents ou des mers. Partout où l'eau peut entrer en contact avec les couches profondes, et déjà là où la température atteint environ 300° et au-dessus (soit que cette eau ait pénétré sous pression par les fissures terrestres et les failles sous-marines, soit qu'elle puisse résulter des réactions centrales), les gaz caractéristiques des éruptions volcaniques se produisent continûment. Je l'ai expérimentalement démontré en chauffant la poudre de granit avec de l'eau acidifiée d'acide phosphorique ou chargée d'acide carbonique, ou même avec de l'eau pure et à 300° seulement. Toujours il se produit dans ces cas l'ensemble des gaz qu'on a signalés dans les terrains et les éruptions volcaniques, c'est-à-dire l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'azote, l'ammoniaque, une trace d'acide iodhydrique, de gaz des marais et d'hydrocarbures de la famille des pétrolènes, mais surtout de l'hydrogène libre.

Voici la composition que j'ai trouvée aux gaz extraits par la pompe à vide de 1 kilogramme de poudre de granit de Vire, broyé granit contre granit, prendre que j'avais traitée par l'acide phosphorique vers 150° :

Acide chlorhydrique.....	traces.
Hydrogène sulfuré.....	1 <sup>er</sup> 2
Acide carbonique.....	27 6
Acétylène.....	12 3
Formène.....	trace.
Azote riche en argon.....	230 <sup>er</sup> 5
Hydrogène libre.....	58 0

On remarquera que le formène est presque absent de ce gaz<sup>(3)</sup>. Bunsen, puis M. Fouqué en ont constaté tantôt l'absence, tantôt la présence dans les gaz volcaniques. Mais on le retrouve toujours quand on porte au rouge les roches cristallines ignées. Quant à l'hydrogène, il ne manque jamais.

<sup>(1)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3], t. XXXVIII, p. 264. Bunsen trouva dans ces gaz jusqu'à 25 p. 100 d'hydrogène; il était accompagné de H<sup>2</sup>S, CO<sup>2</sup>, Az... Il n'y observa ni CO ni CH<sup>4</sup>, mais ce dernier gaz a été signalé dans beaucoup d'éruptions volcaniques et dans quelques eaux minérales: Grull, Gunterstadt, Neudorff, Aix-la-Chapelle, etc.

<sup>(2)</sup> *Santorin et ses éruptions*. Paris, 1879, p. 226 et suiv.

<sup>(3)</sup> La petite quantité qui se forme en réalité reste dissoute dans le liquide aqueux servant à attaquer le granit.

Si l'on soumet au rouge dans le vide le granit, l'ophite, la lherzolithe, le basalte, etc., on obtient un volume relativement très grand de gaz où domine l'hydrogène. 100 grammes de roches m'ont donné les résultats suivants :

	GRANIT DE VIRE (Bretagne).	OPHITE DE VILLEFRANQUE (près Bayonne).
CO <sup>2</sup> .....	16 <sup>cc</sup> 27	99 <sup>cc</sup> 77
H <sup>2</sup> S .....	1 05	1 56
CO .....	6 81	13 60
CH <sup>4</sup> (avec trace de C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> )....	1 72	5 58
Az (avec argon) .....	0 48	1 93
H libre .....	134 61	157 68
	<u>160 94</u>	<u>280 12</u>

Les quantités de gaz extraits de ces roches sont assez variables suivant les échantillons, et suivant la manière dont la poudre en est chauffée et dont les gaz sont extraits par la pompe.

Le granit donne donc 4,3 fois, l'ophite 9 fois son volume de gaz où domine l'hydrogène. Je fais ici abstraction de l'eau qui s'échappe au rouge de toutes ces roches et que j'ai trouvée être de 0.75 p. 100 de granit, de 1.5 p. 100 d'ophite, de 2.6 p. 100 de lherzolithe après dessiccation préalable de leur poudre à 160 degrés.

Dans les gaz volcaniques existe, souvent en quantité, de l'acide chlorhydrique dont la production s'explique par l'action de la silice à haute température en présence de la vapeur d'eau sur les chlorures contenus dans les roches anciennes. Mais l'action de cet acide chlorhydrique, pas plus que celle de l'acide phosphorique que nous avons employé d'abord dans nos recherches sur les gaz émis par les roches ignées, n'est indispensable à leur formation. Ces gaz se produisent chaque fois qu'on chauffe ces roches et qu'elles perdent *au rouge* l'eau qu'elles retiennent avec avidité à l'état de combinaison. Déjà même une partie de ces gaz se dégage si l'on chauffe en tubes scellés à 300 degrés leur poudre mélangée d'eau. En voici un exemple :

*Gaz dégagés par un kilogramme de granit de Vire en poudre chauffé avec de l'eau à 300 degrés.*

Hydrogène sulfuré .....	1 <sup>cc</sup> 0
Acide carbonique .....	5 3
Oxygène (probablement dû à un peu d'air resté inclus dans la poudre de granit) .....	2 3
Azote .....	10 1
Hydrogène libre .....	14 6

Il suit de l'ensemble de ces expériences que les gaz qu'émettent les volcans dans leur période d'activité, et en particulier l'hydrogène libre, tendent à s'échapper de toutes les roches profondes dès qu'elles sont portées à une température supérieure à 280 degrés.

Quel est le mécanisme de la formation de ce gaz ?

A l'époque lointaine où se séparaient, en vertu des réactions se produisant dans la masse en grande partie métallique qui forme le noyau terrestre, les principes silicieux d'où devaient résulter les roches ignées et les granits, les

parties les plus riches en métaux légers constituèrent peu à peu au-dessus de cette masse centrale fondue une véritable gangue à demi fluide, dans laquelle restèrent englobés, retenus par capillarité ou autrement, une fraction des matériaux métalliques lourds dont cette gangue était sortie. Après la solidification des parties pierreuses, ces impuretés métalliques restèrent mélangées, dans les roches granitiques et autres, et en proportions variables suivant les lieux, aux quartz, micas et feldspath qui formaient la masse principale de la roche. Ce sont ces parties accessoires (silicates métalliques, sulfures, azotures, carbures, fluorures, arséniures, sulfosilicates, etc.), qui, dans nos expériences d'attaque du granit par l'eau à 300 degrés, ont donné naissance aux gaz observés, aussi bien qu'aux sels ammoniacaux, iodures, etc., dont nous n'avons pas à parler ici.

Pour ce qui regarde plus particulièrement l'hydrogène, que l'on rencontre toujours dans les gaz volcaniques et que nous avons constamment trouvé en abondance dans ceux qu'on extrait par le vide, au rouge, des roches ignées, il n'est pas douteux qu'il provienne pour la plus grande partie de l'action de l'eau à 280 degrés et au-dessus sur les composés ferreux de ces roches. Tilden<sup>(1)</sup> avait déjà émis cette hypothèse que j'ai depuis démontrée exacte par de nombreuses expériences relatives à l'action de l'eau sur les sels ferreux isolés. Que l'on prenne des silicates ferreux naturels ou artificiels, des carbonates, sulfures, etc., de fer, tous dégageront de l'hydrogène au contact de l'eau en vapeur, même avant le rouge, tandis que le sel ferreux passera en tout ou partie à l'état ferrique. L'hypothèse de la pénétration de l'eau de la surface jusqu'aux régions profondes du globe n'est même pas indispensable pour expliquer cette production de gaz. On a vu, en effet, que les granits contiennent 0.7 p. 100, et les ophites jusqu'à 1.5 p. 100 d'eau qu'ils ne perdent qu'au rouge. Qu'elle vienne de la surface, des profondeurs du globe ou de la distillation des roches elles-mêmes, à quelques-uns des principes desquels elle est fortement combinée<sup>(2)</sup>, cette eau réagira non pas sur les matériaux qui forment la masse principale de la roche, mais sur les principes métalliques et spécialement sur les silicates et sulfosilicates, azotures et carbures ferreux le plus souvent inclus comme impuretés dans ces roches. Pour que ces réactions se produisent, il suffira d'un réchauffement des strates terrestres qui les porte à 300 degrés, condition qui se réalise à la fois sur bien des points ainsi que je l'ai expliqué ailleurs. Les régions moyennement profondes du globe deviennent ainsi une source continue d'hydrogène, qu'accompagnent l'hydrogène sulfuré, le méthane, l'azote, etc., gaz ayant tous pour origine l'action de l'eau sur les sulfosilicates, sulfures, carbures, azotures métalliques. Les acides chlorhydrique, carbonique et quelquefois l'oxyde de carbone les accompagnent. Si ces gaz ne trouvent pas d'issue immédiate, ils imprègnent les roches sous forte pression, s'unissent, comme la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré, les acides chlorhydrique, carbonique, etc., aux matériaux des roches, formant ainsi les zéolithes, sulfures, chlorures, fluorures, etc. Quant aux gaz chimiquement inertes, du moins à froid, comme l'hydrogène, le méthane, l'azote, ils pénètrent la roche sans s'absorber, traversant ses moindres fissures et, directement ou par diffusion,

<sup>(1)</sup> *Royal Instit. Proced.*, 1886.

<sup>(2)</sup> Ainsi dans les granits, les micas contiennent toujours de l'eau (de 2 à 5 p. 100) qui ne se dégage qu'au rouge.

arrivent jusqu'à la surface du sol d'où ils s'échappent lentement mais continuellement dans l'atmosphère où nous les retrouvons.

Ces phénomènes qui se continuent encore à cette heure, comme le démontre l'analyse des gaz volcaniques modernes, se poursuivent depuis l'époque où l'eau s'est produite et dès qu'elle a pu réagir sur les matériaux terrestres des roches profondes, c'est-à-dire depuis des temps géologiques bien lointains. Il y aurait donc lieu de se demander si l'hydrogène ainsi accumulé dans l'atmosphère, grâce à ce dégagement continu datant de milliers de siècles, ne représente pas un volume bien supérieur aux 2 dix-millièmes de ce gaz que nous y avons trouvés. L'hydrogène incessamment formé va-t-il s'accumuler dans les parties supérieures de l'atmosphère, et dans ce cas quel rôle y joue-t-il? Disparaît-il en reformant de l'eau en vertu des différences de potentiel électrique qui le combinent à l'oxygène? Ou bien arrivé à la surface supérieure de l'atmosphère s'élance-t-il dans l'espace libre grâce à sa grande vitesse moléculaire qui suffirait à le faire échapper, molécule par molécule, à l'attraction terrestre? Quelque intéressantes que soient ces questions, leur solution n'est pas indispensable ici. J'ai voulu, seulement, dans cette Conférence montrer comment j'ai pu établir l'existence réelle de l'hydrogène libre dans l'atmosphère terrestre<sup>(1)</sup> et quelles sont les origines de ce gaz.

## SAMEDI 21 JUILLET.

M. H. MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

## LES CARBURES MÉTALLIQUES.

### I. — GÉNÉRALITÉS.

Dans la métallurgie et la céramique, l'industriel, depuis des milliers d'années, a utilisé de hautes températures pour obtenir des métaux, des verres et des terres cuites. Ces températures élevées étaient produites par la combustion du bois ou du charbon. Plus tard, les savants et les curieux de nouveaux phénomènes ont concentré la chaleur solaire au moyen des miroirs et des verres ardents pour réaliser quelques expériences intéressantes. Il y a deux siècles, l'importance de l'action de la chaleur dans les différentes réactions était si bien appréciée qu'elle a servi de base à la théorie du phlogistique de Stahl. Et lorsque la chimie s'est constituée à l'état de science, les idées de Lavoisier sur la combustion ont été le point de départ de cette profonde transformation.

L'emploi du chalumeau à hydrogène et à oxygène permet à Robert Hare<sup>(2)</sup>,

<sup>(1)</sup> Depuis que cette conférence a eu lieu, M. James Dewar, à Londres, est parvenu, en liquéfiant l'air et en séparant les parties les plus volatiles, à en retirer l'hydrogène en nature; le corps a été caractérisé par ses raies et a pu être allumé. La proportion obtenue par Dewar est plus petite que celle que j'ai trouvée ici même, ce qui tient, je pense, à la méthode qu'il emploie, l'hydrogène se dissolvant dans son volume environ d'air liquide.

<sup>(2)</sup> ROBERT HARE, Memoir on the supply and application of the Blow-pipe (1802). *Phil. mag.*, XIV, p. 238-245, 298-306. *Ann. de chim.*, 1802, t. XLV, p. 113-138.

en 1802, d'obtenir des températures plus élevées que celles des fours industriels les plus puissants et de réaliser en petit plusieurs expériences très curieuses, telles que la fusion du platine et la volatilisation de la silice. On sait quelle heureuse application Deville et Debray firent plus tard du chalumeau à hydrogène pour l'étude de la métallurgie des métaux du platine <sup>(1)</sup>.

Mais la plus importante des découvertes réalisées sur ce sujet, dans le siècle dernier, fut celle de la dissociation faite par Henri Sainte-Claire Deville <sup>(2)</sup>. Après un grand nombre d'études et de recherches heureusement poursuivies dans cette voie, on comprit mieux l'action de la chaleur, et dans un certain nombre de cas simples, on put en établir les lois.

Enfin, la question du chauffage des fours ordinaires, après de grandes discussions, a été fixée comme pratique et comme théorie par les travaux d'Ebelmen <sup>(3)</sup> et les belles recherches de Siemens <sup>(4)</sup>.

A chacune de ces étapes correspond un ensemble de découvertes, soit que l'étude d'un certain nombre de réactions fût poussée plus loin, soit que de nouveaux composés vinssent enrichir la science et finalement l'industrie.

Mais le chalumeau à oxygène et à hydrogène ne permet d'atteindre qu'une température de 1,800 degrés. Le point de fusion du platine, mesuré par M. Violle <sup>(5)</sup>, est de 1,775 degrés. Il était utile d'étudier nos réactions chimiques au delà de cette température.

Déjà, différents chercheurs parmi les savants et les industriels avaient tenté d'utiliser la température élevée de l'arc électrique découvert il y a bientôt un siècle par Humphry Davy. Mais ces essais ne pouvaient être poursuivis avec succès avant la mise au point de la machine dynamo-électrique. La découverte de Gramme et le perfectionnement continu des dynamos mettait enfin dans la main des chimistes une source puissante de courant électrique qu'il était facile de transformer en chaleur.

Par une coïncidence assez curieuse, notre science a pu en quelques années reculer les frontières connues de la chaleur et du froid. Après les expériences si importantes de M. Caillaud <sup>(6)</sup>, qui ont servi de point de départ à ces nouvelles études, après les recherches originales de Raoul Pictet, d'Olszewski, de Wroblewski, M. Dewar <sup>(7)</sup> a pu obtenir l'hydrogène liquéfié à l'état statique et, par l'ébullition de ce dernier, descendre à la température la plus basse obtenue jusqu'ici, celle de la solidification de l'hydrogène — 252° 5, c'est-à-dire 20° 5, au-dessus du 0 absolu. L'échelle maniable de nos températures s'est donc considérablement agrandie.

<sup>(1)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY, Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVI, p. 385-496.

<sup>(2)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE : De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur (1857). *C. R.*, t. XLIII, p. 857.

<sup>(3)</sup> EBELMEN, Recherches sur la production et l'emploi des gaz combustibles dans les arts métallurgiques (1843). *Ann. des mines*, t. III, p. 207-263.

<sup>(4)</sup> Charles-William SIEMENS, On a regenerative gas furnace, as applied to glass house, puddling, heating, etc. (1862). *Chemical News*, t. VI, p. 19-20, 33-35.

<sup>(5)</sup> VIOILLE, Chaleur spécifique et chaleur de fusion du platine (1877). *C. R.*, t. LXXXV, p. 543-546.

<sup>(6)</sup> CAILLAUD, Sur la condensation des gaz réputés incoercibles (1877). *C. R.*, t. LXXXV, p. 1270-1271.

<sup>(7)</sup> DEWAR, Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium (1898). *C. R.*, t. CXXVI, p. 1408.

Moins heureux que M. Dewar, nous n'avons pu, dans la longue série d'expériences que nous avons exécutées au moyen du four électrique, déterminer d'une façon exacte à quelle limite extrême de température nous étions parvenu.

A la suite d'expériences délicates, M. Violle <sup>(1)</sup> a donné comme point de volatilisation du carbone la température de 3,500 degrés. Mais, ainsi que nous le démontrerons plus loin, la température de l'arc grandit avec l'intensité du courant, et la question de la mesure de ces températures élevées exige de nouvelles recherches. Pour fixer dès lors les conditions de nos essais, nous avons indiqué avec soin le voltage et l'ampérage du courant et la durée de l'expérience. Le diamètre des électrodes et la capacité du four avaient été établis au préalable et restaient constants.

Tout d'abord, nous avons reconnu qu'à la température de notre four électrique, les oxydes métalliques regardés jusqu'à présent comme irréductibles sont facilement décomposés. De même, des réactions qui étaient limitées aux plus hautes températures de nos fourneaux ordinaires sont devenues totales. Un grand nombre de nos corps composés ont été dissociés à ces températures élevées, et, par contre, de nouvelles séries de combinaisons définies et cristallisées ont été obtenues. Nous avons préparé ainsi des composés inconnus, présentant une grande stabilité, tels que les carbures, les borures et les siliciures. La plupart de ces nouveaux composés binaires peuvent aussi être détruits en tout ou en partie si nous augmentons l'intensité du courant, c'est-à-dire la température.

Quelques-uns de ces carbures nous présenteront une gamme bien nette de dissociation. Nous retrouvons ainsi, aux environs de 3,000 degrés, les mêmes lois générales qui régissent la décomposition des corps par la chaleur à des températures plus basses.

Lorsque nous avons voulu reproduire le diamant <sup>(2)</sup>, nous avons bien vite reconnu que nos recherches devaient s'étendre et embrasser l'étude des différentes variétés de carbone <sup>(3)</sup>. Cette question ainsi généralisée comprenait un chapitre intéressant, qui était celui de la solubilité du carbone dans les métaux en fusion. Et comme un certain nombre de ces métaux avaient un point de fusion très élevé, nous avons entrepris des expériences au moyen du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Dans ces conditions, la fusion du métal en présence d'un excès de charbon se produit dans une atmosphère riche en vapeur d'eau, c'est-à-dire oxydante. D'autre part, la combustion du charbon et la vapeur de carbone fournissent un milieu réducteur. De telle sorte que si l'on n'atteint pas une température constante, il est impossible d'obtenir un équilibre défini entre ces différentes réactions.

De plus, on n'arrive pas, dans ces conditions, à des réactions complètes, et les résultats sont variables d'une expérience à l'autre. C'est pour obvier en partie à ces inconvénients que nous avons imaginé notre four électrique.

<sup>(1)</sup> VIOLLE, Sur la température de l'arc électrique (1892). *C. R.*, t. CXV, p. 1273 et t. CXIX, p. 949.

<sup>(2)</sup> MOISSAN. Sur la préparation du carbone sous une forte pression (1893). *C. R. de l'Acad.*, t. CXVI, p. 218.

<sup>(3)</sup> MOISSAN, Recherches sur les différentes variétés de carbone. *Ann. de chim. et de phys.* (1896) [7], t. VIII, p. 240-289; 289-306; 466-559.

Avec cet appareil, nous opérons dans une atmosphère réductrice, et si l'on utilise un courant assez intense, on obtient très rapidement une température constante, qui est celle de l'ébullition de la chaux vive. Au contraire, si l'on place la substance à étudier très près de l'arc, c'est-à-dire du conducteur gazeux de vapeur de carbone qui réunit les électrodes, la température s'élève avec l'intensité du courant. Une réaction chimique va nous le démontrer.

Avec un courant de 100 ampères sous 50 volts, la réduction de l'acide titanique par le charbon fournit un oxyde de couleur bleu indigo. Avec 300 ampères et 70 volts on obtient une masse fondue d'azoture jaune, tandis que la haute température d'un arc de 1,200 ampères sous 70 volts donne un carbure de titane exempt d'azote.

Avec un courant aussi intense, l'azoture de titane ne peut plus se former; sa dissociation par la chaleur est complète et le carbure seul peut subsister.

Nous rencontrerons, en poursuivant cette étude, d'autres exemples de combinaison puis de décomposition sous l'action d'un arc électrique de plus en plus intense.

## II. — HISTORIQUE.

Jusqu'à ces dernières années, la chimie des carbures métalliques était très sommaire.

Nous devons rappeler tout d'abord que, en 1827, Thénard<sup>(1)</sup> n'indique dans son *Traité de chimie*, comme composés du carbone et des métaux, que les carbures de fer, qui, d'après lui, comprennent surtout l'acier et le graphite. En 1826, Edmond Davy avait signalé, dans la préparation du potassium, sans qu'on y attachât une grande importance, la formation d'un composé noir qui se détruisait en présence de l'eau, en fournissant un nouveau carbure d'hydrogène.

Nous arrivons maintenant aux recherches de Hare. Ce chimiste a chauffé, en 1839, sous l'action d'un arc fourni par la pile électrique, un mélange de sucre et de carbonate, d'oxyde ou de nitrate de calcium. Il annonça avoir obtenu un carbure de calcium, bon conducteur de l'électricité qui, frotté sur le biscuit de porcelaine, prenait l'aspect de la plombagine, et qui était inattaquable par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique. Ces propriétés rapprochent plutôt le produit de Hare du graphite que du carbure de calcium. Il n'en a pas donné l'analyse.

Beaucoup plus tard, Gerhardt et Cahours<sup>(2)</sup> signalèrent la formation d'un carbure d'argent CAg préparé sous forme d'une poudre noire amorphe par la calcination du cuminate d'argent.

En 1861, la question s'élargit au moment où M. Berthelot publie son étude magistrale de l'acétylène et des acétylures<sup>(3)</sup>. Ce savant découvre l'acétylure de cuivre; en le décomposant par l'acide chlorhydrique, il obtient l'acétylène pur,

<sup>(1)</sup> THÉNARD, *Traité de chimie* (1827).

<sup>(2)</sup> HARE : *Proceedings of the philosophical Society*, 1839, et *l'Institut*, du 10 septembre 1840, n° 350, p. 310.

<sup>(3)</sup> GERHARDT et CAHOIRS, Recherches chimiques pour les huiles essentielles. *Ann. de chim. et de phys.* (1840) [3], t. I, p. 76.

<sup>(4)</sup> BERTHELOT, Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène (1861). *C. R.*, LIV, p. 640 et 1042; et Recherches sur l'acétylène (1868). *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXVII, p. 52.



et, en chauffant dans ce gaz un métal alcalin, il prépare les composés métalliques carburés,  $C^2HN$  et  $C^2Na^2$ <sup>(1)</sup>. Cette dernière expérience est toujours accompagnée d'une polymérisation partielle de l'acétylène, et il se produit en même temps un dépôt noir de charbon.

Peu de temps après le début des recherches de M. Berthelot, Wœhler indiqua la première réaction chimique pouvant produire du carbure de calcium. En chauffant l'alliage de zinc et de calcium préparé par Caron, dans une brasque de charbon, il obtint une masse pulvérulente noire renfermant un excès de charbon qui, au contact de l'eau froide, dégageait un mélange de différents gaz. Parmi ceux-ci, Wœhler a caractérisé qualitativement l'acétylène. L'analyse complète du mélange gazeux n'a pas été faite et le carbure de calcium n'a pas été analysé.

MM. Troost et Hautefeuille<sup>(2)</sup> ont indiqué, de leur côté la préparation d'un carbure de manganèse fondu  $CMn^3$ , sans étudier longuement ses propriétés et sans parler de sa décomposition par l'eau.

Enfin, nous devons rappeler aussi le bel ensemble de recherches publiées sur le rôle du carbone dans les fontes et les aciers. A la suite d'un grand nombre de travaux, parmi lesquels nous tenons à citer ceux de Sir F. Abel, de Deering, de Muller, d'Osmond et Wœrth (1885), d'Arnolds et Read (1894), de Mylius, Fœrster et Schweng (1896), un modèle de patientes recherches et d'habileté expérimentale, ceux de Campbell (1896), de Juptner (1896), on est arrivé à retirer de l'acier recuit ou fondu un carbure cristallisé nettement défini, de formule  $CFe^3$ .

### III. — CARBURES MÉTALLIQUES.

Tel était l'historique de la question au moment où nous avons commencé nos recherches. Tous les chimistes, à cette époque, savaient que certains oxydes étaient irréductibles par le charbon, et il était logique de penser que, par une élévation plus grande de température, la réaction deviendrait possible, et que l'on préparerait ainsi certains métaux. Il n'en est rien cependant, et nous allons démontrer que les oxydes chauffés avec du charbon à haute température ne fournissent le plus souvent que le composé binaire du métal avec le carbone stable à la température à laquelle on opère.

Ces nouveaux composés, ces carbures métalliques, que nous allons préparer et étudier devant vous, peuvent se diviser en deux grandes classes : la première renferme les carbures non décomposables par l'eau, ce sont les suivants :

Carbure	de fer .....	$CFe^3$
	de chrome .....	$C^2Cr^3$
	de chrome .....	$CCr^4$
	de molybdène .....	$CMo^3$
	de tungstène .....	$CTu$
	de tungstène .....	$CTu^3$
	de vanadium .....	$CVa$
	de zirconium .....	$CZr$
	de titane .....	$CTi$

<sup>(1)</sup> BERTHELOT, Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés (1866). *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IX, p. 385.

<sup>(2)</sup> TROOST et HAUTEFEUILLE, Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse (1876). *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IX, p. 56.

La deuxième famille contient les carbures décomposables par l'eau froide, tels que vous les voyez groupés dans ce tableau :

Carbure	de lithium .....	$C^2Li^2$
	de potassium.....	$C^2K^2$
	de sodium.....	$C^2Na^2$
	de calcium.....	$C^2Ca$
	de strontium.....	$C^2Sr$
	de baryum.....	$C^2Ba$
	de cérium.....	$C^2Ce$
	de lanthane.....	$C^2La$
	de praséodyme.....	$C^2Pr$
	de néodyme.....	$C^2Nd$
	de samarium.....	$C^2Sm$
	d'yttrium.....	$C^2Y$
	de thorium.....	$C^2Th$
	d'aluminium.....	$C^2Al^4$
	de glucinium.....	$CGl^2$
	de manganèse.....	$CMn^3$
	d'uranium.....	$C^2Ur^2$

#### § 1. — Carbures non décomposables par l'eau.

Parmi les carbures stables en présence de l'eau, nous donnerons quelques détails sur les plus importants.

1. *Carbure de fer.* — Le carbure de fer  $CFe^3$ , dont l'existence dans l'acier a été nettement établie par de nombreux savants, peut se préparer avec facilité au four électrique<sup>(1)</sup>. Nous avons déjà fait remarquer que, en chauffant dans notre four électrique du fer doux avec un excès de charbon de sucre, la solubilité du carbone augmente nettement avec la température, et, résultat inattendu, lorsque le creuset de charbon est très fortement chauffé, la fonte devient visqueuse. Il est alors possible de retourner le creuset, sans rien laisser écouler, mais quelques instants plus tard, grâce au refroidissement, la fonte ne tarde pas à reprendre toute sa fluidité. Lorsque cette fonte se refroidit lentement à l'air, elle ne renferme après l'expérience que du graphite et 1 p. 100 de carbone combiné. Il en est tout autrement si l'on refroidit avec rapidité cette fonte dans l'eau. On réalise l'expérience devant vous. Voici un creuset contenant environ 300 grammes de fer chauffé au four électrique, en présence d'un excès de charbon de sucre, avec un courant de 1,200 ampères sous 60 volts. Après huit minutes de marche, lorsque la distillation du fer commence à se produire, nous ouvrons le four et le creuset est plongé dans l'eau froide. Une violente ébullition se fait aussitôt; il y a dissociation de l'eau et dégagement d'hydrogène que vous voyez brûler avec une flamme peu éclairante. Nous avons ici à envisager deux phénomènes : ou bien la résistance intérieure du culot métallique a été suffisante pour permettre à la partie liquide d'augmenter de pression en passant de l'état liquide à l'état solide, et dans ce cas il se produit du diamant. Ou bien, la partie extérieure, qui est la première refroidie, s'est craquelée, la fonte liquide intérieure est sortie par les craquelures, il n'y a pas

<sup>(1)</sup> MOISSAN, Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone (1897). C. R., t. CXXIV, p. 716-722.

eu de pression et toute la masse après refroidissement présente une cassure nettement cristalline. Dans ce deuxième cas, le culot est presque entièrement formé de carbure  $\text{CFe}^3$ , carbure très bien cristallisé que l'on sépare avec facilité en traitant la masse par un acide étendu.

Les cristaux de carbure de fer sont très brillants mais très oxydables. Ils sont lavés rapidement à l'alcool, puis à l'éther, et enfin séchés dans le vide. Leur densité est de 7.07. Ils ne sont pas attaqués par l'oxygène sec à la température ordinaire, mais réduits en poudre, ils prennent feu dans l'air à  $+150$  degrés et brûlent avec éclat dans l'oxygène à la même température. L'acide azotique monohydraté ne les attaque pas. Chauffés en tube scellé avec de l'eau pure ou saturée de chlorure de sodium à la température de  $+150$  degrés, ils ne produisent aucune décomposition, il n'y a pas de formation de carbures d'hydrogène liquides ou gazeux. Le carbure de fer est relativement stable.

En résumé, cette nouvelle préparation du carbure de fer nous a semblé assez curieuse. Lorsque l'on chauffe du fer pur et du charbon de sucre à la haute température du four électrique, puis qu'on laisse refroidir lentement le creuset, on ne trouve dans le métal qu'une très petite quantité de carbone combiné, comme nous l'avons fait remarquer précédemment. On obtient ainsi une fonte grise solidifiable vers  $1,150$  degrés. Si le métal à une température de  $1,300$  degrés à  $1,400$  degrés est coulé dans une lingotière, il renferme après refroidissement du graphite et une quantité plus grande de carbone combiné : c'est la fonte blanche. Enfin, si l'on refroidit brusquement dans l'eau le fer saturé de carbone à  $3,000$  degrés, il se produit dans le métal une abondante cristallisation et l'on peut en séparer un carbure cristallisé et défini de formule  $\text{CFe}^3$ . Ce carbure est identique à celui de l'acier.

Tous ces faits peuvent s'expliquer simplement en admettant que le carbure de fer peut se former à une température très élevée, puis se décomposer progressivement par une diminution de température. On en retrouve une notable quantité dans l'acier dont le point de fusion est élevé, un peu moins dans la fonte blanche et très peu dans la fonte grise. Dans toutes nos expériences, nous n'avons envisagé que la formation du carbure dans le métal liquide.

**2. Carbures de chrome.** — Adressons-nous maintenant à un autre métal, le chrome, que nous pouvons préparer en grande quantité sous forme de fonte au moyen du four électrique.

Le chrome, chauffé en présence de charbon, peut donner naissance à deux carbures  $\text{C}^2\text{Cr}^1$  et  $\text{C}^2\text{Cr}^3$ <sup>(1)</sup>.

Le premier se présente en aiguilles brillantes mordorées, qui se rencontrent souvent à la surface des lingots de fonte de chrome. Le deuxième est formé de lamelles brillantes, qui se produisent lorsque l'on chauffe le chrome en présence d'un excès de charbon. Ces deux carbures, très stables, à peu près inattaquables par les acides, possèdent une grande dureté. Je ne m'arrêterai pas aux propriétés de ces différents composés dont l'étude chimique a été faite par nous d'une manière aussi complète que possible, mais je tiens surtout, dans cette conférence, à établir les relations qui les relient les uns aux autres. Je vous rappellerai que ces carbures peuvent être affinés au four électrique et

<sup>(1)</sup> MOISSAN, Nouvelles recherches sur le chrome (1894). *C. R.*, t. CXIX, p. 185-19.

fournir un métal pur dont les propriétés sont toutes nouvelles, car il est très malléable, il peut se limer avec facilité prendre le poli du fer et ne raye même pas le verre.

3. *Carbure de molybdène.* — Le carbure de molybdène  $\text{CMo}^2$ , qui se prépare au four électrique en chauffant le molybdène avec un excès de charbon, se présente en petits prismes allongés très brillants, attaquables par l'acide nitrique.

4. *Carbure de tungstène.* — Le tungstène nous a donné deux carbures métalliques : le premier,  $\text{CTu}^{(1)}$  que nous avons préparé au four électrique en maintenant le tungstène liquide en présence d'un excès de charbon; le second a été préparé dans notre laboratoire par M. Williams<sup>(2)</sup> en faisant agir le carbone sur un mélange de fer et de tungstène toujours au four électrique. Dans cette dernière préparation, on obtient des cristaux cubiques, et ce carbure  $\text{CTu}$  peut se former parce que l'addition du fer au tungstène abaisse le point de fusion du métal. En résumé, le composé  $\text{CTu}$  se produit à une température plus basse que le composé  $\text{CTu}^2$ . Et lorsque l'on chauffe fortement au four électrique le carbure  $\text{CTu}$ , il donne le composé  $\text{CTu}^2$  en abandonnant du carbone.

5. *Carbures doubles.* — Nous devons rappeler aussi que M. Williams<sup>(3)</sup> a obtenu le premier des carbures doubles, tels que :  $\text{CFe}^3$ ,  $\text{CMo}^2$  —  $\text{CFe}^2$  3  $\text{C}^2$   $\text{Cr}^3$ , etc., dont quelques-uns ont été retrouvés par MM. Carnot et Goutal<sup>(4)</sup> dans les aciers et les ferrochromes auxquels ils donnent des qualités spéciales.

Dans cette série se trouvent les carbures de vanadium, de titane, de zirconium<sup>(5)</sup> qui ont pour formule générale  $\text{CM}$ , qui sont très bien cristallisés et possèdent une stabilité remarquable. Ils se préparent tous les trois au four électrique par union directe des éléments et possèdent comme propriété physique importante une grande dureté.

## § 2. — Carbures décomposables par l'eau froide.

Les carbures de la deuxième classe, c'est-à-dire ceux qui sont décomposables par l'eau froide, présentent aussi des propriétés curieuses.

1. *Carbure de lithium.* — Nous avons pu préparer le carbure de lithium  $\text{C}^2 \text{Li}^2$  par l'action du carbone sur le carbonate de lithine au four électrique<sup>(6)</sup>.

<sup>(1)</sup> MOISSAN, Recherches sur le tungstène (1896). *C. R.*, t. CXXIII, p. 13.

<sup>(2)</sup> P. WILLIAMS, Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène (1898). *C. R.*, t. CXXVI, p. 1722.

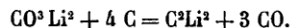
<sup>(3)</sup> P. WILLIAMS : Sur un carbone double de fer et de tungstène, et sur la préparation, les propriétés des carbures doubles de fer et de chrome, de fer et de molybdène (1898). *C. R.*, t. CXXVII, p. 410 et 483.

<sup>(4)</sup> CARNOT et GOUTAL : Recherches sur l'état chimique des divers éléments contenus dans les produits sidérurgiques. Carbures doubles de fer et d'autres métaux (1899). *C. R.*, t. CXXVIII, p. 207.

<sup>(5)</sup> MOISSAN, *Le four électrique* (1897), p. 243, 250, 259.

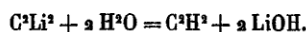
<sup>(6)</sup> MOISSAN, Sur le carbure de lithium (1896). *C. R.*, t. CXXVII, p. 362.

Nous obtenons ainsi un corps transparent parfaitement cristallisé, à réactions énergiques :



On remarque tout de suite que sa préparation au four électrique est plus délicate que celle des carbures précédemment décrits. Quand on emploie une quantité de carbonate de lithine suffisante et un arc électrique peu intense (400 volts sous 50 ampères), la préparation est assez facile; mais, pour peu que la température s'élève rapidement ou que l'expérience soit de trop longue durée, le carbure obtenu est en partie décomposé, et le rendement devient très faible.

Le carbure de lithium décompose l'eau froide en donnant du gaz acétylène pur et de l'hydrate de lithine. Un kilogramme de ce composé fournit 587 litres d'acétylène :



Ce carbure de lithium prend feu à la température ordinaire dans le gaz fluor. Nous avons sur cette table un appareil à fluor en marche, et vous voyez qu'en approchant un fragment de carbure du tube de cuivre par lequel le fluor se dégage, il se produit une incandescence très vive.

Nous allons reproduire maintenant la même expérience avec le chlore. Voici un tube de verre qui contient une nacelle remplie de carbure de lithium à la température du laboratoire. Nous faisons arriver dans cet appareil un courant rapide de chlore, et tout de suite le carbure est porté au rouge vif. La réaction est violente.

Du reste, je tiens à vous faire remarquer, en passant, que cette expérience est importante et que, par l'action du chlore sur les carbures, nous pouvons préparer avec facilité les chlorures métalliques. Cette réaction est générale.

Nous ajouterons que le carbure de lithium chauffé vers 300 degrés prend feu et brûle avec vivacité dans l'oxygène, dans la vapeur de soufre et de sélénium. C'est un réducteur d'une très grande énergie.

2. *Carbure de potassium.* — Passons maintenant à l'étude du carbure de potassium  $\text{C}^2\text{K}^2$ . M. Berthelot en a indiqué l'existence. Il l'obtenait en chauffant du potassium dans une cloche courbe remplie de gaz acétylène. Nous avons pu préparer le même composé, en partant d'un corps cristallisé qui a pour formule  $\text{C}^2\text{K}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^2$  et que l'on obtient par l'action de l'acétylène sur le potassammonium <sup>(1)</sup> :



L'expérience se fait en ce moment devant vous. Dans une solution de potassammonium dans le gaz ammoniac liquéfié, nous amenons un courant de gaz acétylène pur à la température de —40 degrés. Vous voyez la couleur bleue disparaître, et il se dépose en même temps un composé cristallin qui peut être dissocié dans le vide à la température ordinaire. Par suite de cette dissociation, il se dégage de l'acétylène et il reste le carbure trans-

<sup>(1)</sup> MOISSAN, Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (1898). C. R., t. CXXVII, p. 911.

parent  $C^2K^2$ . La réaction précédente, qui se produit avec un dégagement régulier d'éthylène  $C^2H^4$ , est un curieux exemple d'hydrogénation de l'acétylène à la température de  $-40$  degrés, sans formation de produits de polymérisation.

Nous ajouterons que par l'action sur les métaux alcalins du gaz acétylène à froid, ou par l'action de l'acétylène liquéfié avec ou sans pression, nous avons obtenu les composés intermédiaires ou acétylènes sodés et potassés à l'état de pureté  $C^2K^2$ ,  $C^2H^2$  et  $C^2Na^2$ ,  $C^2H^2$ . L'existence de ces composés avait été déjà indiquée par M. Berthelot.

Par élévation de température, ces corps se dissocient; ils fournissent un dégagement d'acétylène et ils laissent comme résidus les carbures  $C^2K^2$  et  $C^2Na^2$ . Si l'on chauffe davantage, ces carbures sont complètement décomposés en carbone et en métal. Ces dernières expériences nous font comprendre pourquoi nous n'avons pu obtenir les carbures alcalins au four électrique.

3. *Carbure de sodium.* — Le même procédé de préparation peut s'appliquer au carbure de sodium  $C^2Na^2$ , carbure indiqué par M. Berthelot et qui peut être obtenu sous forme d'une poudre blanche, en faisant réagir le sodium fondu à basse température sur un excès de gaz acétylène sec (Matignon, 1897<sup>(1)</sup>).

4. *Carbures alcalino-terreux.* — Nous arrivons maintenant aux carbures alcalino-terreux<sup>(2)</sup>. J'ai insisté précédemment sur les curieuses expériences de Whøler<sup>(3)</sup>. En 1892, M. Maquenne<sup>(4)</sup>, en réduisant le carbonate de baryte par le magnésium, a obtenu, mélangé à un excès de magnésie, un carbure de baryum impur qui, en présence de l'eau, dégageait de l'acétylène ne renfermant que 3 à 7 p. 100 d'hydrogène. En 1893, M. Travers, en faisant réagir le sodium sur un mélange de chlorure de calcium et de charbon avait obtenu une masse grise contenant environ 16 p. 100 de carbure de calcium décomposable par l'eau. Dès le début de nos recherches au four électrique, en étudiant la fusion et la volatilisation de la chaux, nous avons remarqué la formation d'un carbure de calcium fusible à haute température. Voici ce que nous écrivions à ce sujet, le 12 décembre 1892, dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* : « Si la température atteint 3,000 degrés, la matière même du four, la chaux vive, fond et coule comme de l'eau. A cette température, le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium; et le métal se dégage en abondance, il s'unit avec facilité au charbon des électrodes, pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir. »

Dans cette note, j'indiquais donc nettement, pour la première fois, la formation du carbure de calcium au four électrique par l'action du charbon sur

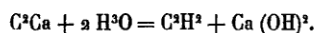
<sup>(1)</sup> MATIGNON, Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé (1897). *C. R.*, t. CXXIV, p. 775.

<sup>(2)</sup> Je n'ai voulu traiter dans cette conférence que le côté scientifique des carbures métalliques, et j'ai écarté tout ce qui regarde l'industrie du carbure de calcium.

<sup>(3)</sup> WHØLER, Préparation de l'acétylène par le carbure de calcium (1862). *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 220.

<sup>(4)</sup> MAQUENNE, Sur une nouvelle préparation de l'acétylène (1893). *Ann. de chim. et de phys.* (6), t. XXVIII, p. 257-270.

l'oxyde de calcium. En 1894, je complétais cette étude, et je publiais les propriétés de ce carbure de calcium cristallisé. Le produit ainsi préparé avait une apparence mordorée, une couleur foncée et une densité de 2,2. Sa propriété caractéristique était de se décomposer complètement en présence de l'eau froide, en produisant de l'hydrate de chaux et un dégagement tumultueux d'acétylène :



Ce fut surtout cette réaction qui attira l'attention, et, comme le gaz acétylène possède un pouvoir éclairant très grand, cette préparation en quelques années devint rapidement industrielle<sup>(1)</sup>. Cependant d'autres propriétés du carbure de calcium méritent de fixer l'attention.

Dès nos premières recherches, nous avons indiqué les propriétés réductrices du carbure de calcium au moyen des expériences suivantes. Nous plaçons du carbure de calcium au contact d'acide chromique en fusion, et vous voyez tout de suite se produire une incandescence très vive et en même temps de l'acide carbonique se dégager.

Si nous projetons maintenant un petit fragment de carbure sur du chlorate de potassium en fusion, le carbure est porté au rouge et la décomposition se produit avec un grand dégagement de chaleur.

Voici un autre exemple. Nous avons disposé dans un tube de verre un mélange en poudre grossière de bioxyde de plomb et de carbure de calcium. Nous chauffons ce mélange. Vous voyez que la réduction se fait avec mise en liberté de chaleur, car le tube de verre fond en quelques instants.

Pour vous montrer que ces réactions peuvent être très énergiques, nous broyons dans un mortier, à la température ordinaire, un mélange de fluorure de plomb et de carbure de calcium. Dès que le pilon frotte sur les parois du mortier, la masse devient incandescente et est projetée sur la table.

J'ajouterai que cette réaction du carbure de calcium sur un grand nombre d'oxydes nous a fourni une nouvelle méthode de préparation des carbures inattaquables par l'eau<sup>(2)</sup>.

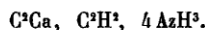
Enfin, un autre point n'a pas tardé à fixer notre attention. Si le carbure de lithium peut se préparer au four électrique sous la forme d'un composé absolument transparent, il n'y avait pas de raison pour qu'il ne fût pas de même pour le carbure de calcium. Voici, en effet, un autre mode de préparation de ce carbure, qui va nous donner un composé cristallin et transparent<sup>(3)</sup>. Nous avons dans ce tube en U du calcium ammonium à la température de — 40 de-

(1) Cette industrie du carbure de calcium a pris, en peu de temps, un grand développement en France. Jusqu'ici les courants intenses produits par les chutes d'eau n'avaient été utilisés que pour des électrolyses : préparation de l'aluminium et du chlorate de potassium. La fabrication du carbure de calcium a appris aux industriels à manier la haute température fournie par l'arc électrique et les a préparés à poursuivre différentes applications de nos travaux, telles que la préparation au four électrique du chrome, du tungstène, des ferrochromes et des ferrosiliciums. Nous sommes heureux de reconnaître que nos recherches scientifiques ont ouvert la voie à une métallurgie nouvelle.

(2) MOISSAN, Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes (1897). *C. R.*, t. CXXV, p. 839.

(3) MOISSAN, Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (1898). *C. R.*, t. CXXVII, p. 911.

grés et nous condensenons à sa surface un excès de gaz ammoniac. Puis nous faisons arriver, dans ce liquide bleu, un courant d'acétylène pur et sec. Vous pouvez remarquer que très rapidement la couleur bleue disparaît; il se dépose aussitôt un corps cristallin incolore qui a pour formule :



Ce composé par dissociation dans le vide à la température de 100 degrés laisse une poudre blanche que vous voyez ici et qui a pour formule  $\text{C}^2\text{Ca}$ . C'est le carbure de calcium pur et transparent.

Ce carbure de calcium transparent peut encore être obtenu par union directe au rouge sombre du noir de fumée avec le calcium cristallisé<sup>(1)</sup>.

Nous avons préparé de même au four électrique le carbure de strontium  $\text{C}^2\text{Sr}$  et le carbure de baryum  $\text{C}^2\text{Ba}$ . Ces carbures, que l'on peut obtenir cristallisés, ont des propriétés identiques à celles du carbure de calcium.

Je vous ai entretenus précédemment de la facile décomposition par la chaleur des carbures alcalins. Le phénomène est identique, bien qu'il se produise à une température plus élevée, pour les carbures alcalino-terreux<sup>(2)</sup>.

Voici, sur ce sujet, des expériences qui nous paraissent concluantes :

1° Lorsque nous avons préparé de petites quantités de carbure de calcium avec des courants de 1,200 ampères sous 60 volts, il nous est arrivé, si l'expérience dure dix minutes, d'obtenir un résidu formé de graphite pulvérulent ne contenant plus que des traces de carbure de calcium. Il n'y a pas eu volatilisation du composé, car le carbone sous forme de graphite en poudre est resté dans le creuset. Il est plus vraisemblable de penser que l'on se trouve en présence d'une dissociation du carbure, le calcium distillant avec facilité et le carbone pulvérulent restant comme résidu.

2° Dans des expériences faites au moyen du tube froid Deville et qui avaient pour but d'étudier la condensation de la vapeur de carbone, nous n'avons jamais obtenu de condensation de carbure de calcium. Si l'on chauffe, en effet, dans le four électrique, du carbure de calcium fondu, on ne retrouve, sur le tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide qui se trouve au milieu du four, que de la poussière de graphite, de la chaux pulvérulente et du calcium. Ce dernier, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène, dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique.

5. *Carbure d'aluminium.* — Le carbure d'aluminium  $\text{C}^3\text{Al}^4$  se présente en belles lamelles hexagonales transparentes de couleur jaune, pouvant atteindre un centimètre de diamètre<sup>(3)</sup>. Ce nouveau carbure ne décompose pas l'eau froide brusquement comme les carbures alcalins et alcalino-terreux, mais il la décompose lentement et d'une façon continue; il se produit de l'alumine hydratée et un gaz qui est du méthane pur. Nous avons analysé le gaz par combustion eudiométrique, nous en avons pris la densité et, de plus nous

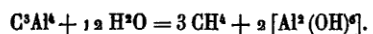
<sup>(1)</sup> MOISSAN, Sur la couleur du carbure de calcium (1898). *C. R.*, t. CXXVII, p. 917; et Recherches sur le calcium et ses composés (1899). *Ann. de chim. et de phys.* (7), t. XVIII, p. 289.

<sup>(2)</sup> MOISSAN, Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium (1898). *C. R.*, t. CXXVI, p. 302.

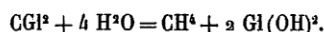
<sup>(3)</sup> MOISSAN, Préparation du carbure d'aluminium cristallisé (1894). *C. R.*, t. CXIX, p. 16.



avons établi la formule de sa décomposition par l'eau en partant d'un poids déterminé de ce carbure :

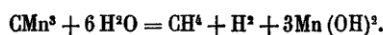


Le carbure d'aluminium, comme les précédents, se prépare au four électrique, par union directe des deux éléments. Par un procédé analogue, M. Lebeau<sup>(1)</sup> a pu obtenir le carbure de glucinium, qui, lui aussi, décompose l'eau froide en produisant de l'hydrate de glucine et du méthane :



Les différents carbures définis et cristallisés que nous avons passés en revue jusqu'ici ne fournissent, par leur décomposition en présence de l'eau froide, qu'un seul carbure d'hydrogène, soit l'acétylène, soit le méthane. Nous allons nous trouver maintenant en présence de réactions plus complexes.

6. *Carbure de manganèse.* — Le carbure de manganèse  $\text{CMn}^3$  va être obtenu avec facilité et par kilogrammes à la température du four électrique<sup>(2)</sup>. Ce carbure décompose l'eau froide lentement, et, si l'on recueille les gaz qui se produisent, on reconnaît, ainsi que nous l'avons démontré en partant d'un poids déterminé de ce composé, que la réaction répond à l'équation suivante :



Nous recueillons dès lors un mélange à volumes égaux d'hydrogène et de formène.

7. *Carbure d'uranium.* — Le métal uranium que nous avons pu préparer en grande quantité au four électrique, et qui est devenu si cher aux physiciens, nous a donné, en présence d'un excès de charbon, un carbure de formule  $\text{C}^3\text{Ur}^2$ , en prenant  $\text{Ur} = 240$ <sup>(3)</sup>. Ce carbure, dont nous faisons une préparation sous vos yeux, s'obtient en chauffant au four électrique 500 grammes d'oxyde d'uranium et 60 grammes de charbon.

Le carbure d'uranium est difficile à fondre, et nous devons chauffer pendant dix minutes pour terminer la réaction. Vous remarquez que l'ampèremètre placé à côté du four nous indique 1,000 ampères et le voltmètre 50 volts.

Nous ne nous arrêtons pas aux propriétés curieuses de ce carbure d'uranium; nous ne voulons pour le moment que vous parler de son action sur l'eau froide. Le carbure d'uranium cristallisé décompose lentement l'eau froide, et l'on recueille un mélange gazeux, complexe, que vous voyez se produire devant vous, mélange renfermant tout à la fois de l'acétylène, de l'éthylène, du méthane et de l'hydrogène. Si, maintenant, après avoir fait l'analyse de ce mélange, nous additionnons le carbone de la totalité de ces différents carbures d'hydrogène, nous remarquons tout de suite qu'il nous manque environ les trois quarts du carbone du carbure d'uranium. Eh! bien, Messieurs, ce carbone, nous le retrouvons en épuisant par l'éther l'eau au milieu de laquelle la

<sup>(1)</sup> LEBEAU, Sur le carbure de glucinium (1895). *C. R.*, t. CXXI, p. 496.

<sup>(2)</sup> MOISSAN, Sur le carbure de manganèse (1896). *C. R.*, t. CXXII, p. 421.

<sup>(3)</sup> MOISSAN, Étude du carbure d'uranium (1896). *C. R.*, t. CXXII, p. 274.

décomposition s'est produite. Ce carbone qui nous manquait est sous forme de carbures liquides et solides, et, si nous faisons une étude qualitative de ces carbures, nous voyons qu'ils contiennent des composés saturés et non saturés.

La décomposition du carbure d'uranium par l'eau froide est donc des plus complexes. Le carbone passe à l'état de carbures d'hydrogène gazeux liquides et solides, et nous verrons tout à l'heure quel résultat nous pouvons en tirer au point de vue de l'étude de certaines questions géologiques.

Je ne veux pas, Messieurs, abuser de votre patience en entrant dans le détail de toutes ces expériences. Permettez-moi donc de vous rappeler qu'en utilisant cette méthode du four électrique nous avons pu préparer un grand nombre de carbures cristallisés et parfaitement définis.

8. *Carbure de cérium.* — Le carbure de cérium  $C^2Ce$  se présente en hexagones d'un jaune rougeâtre, et il décompose lentement l'eau froide en dégagant un mélange d'acétylène, d'éthylène et de méthane<sup>(1)</sup>. Il donne aussi en même temps des carbures liquides saturés et non saturés.

9. *Carbure de lanthane.* — De même, le carbure de lanthane  $C^2La$  nous fournira, en présence de l'eau, de l'acétylène, de l'éthylène et du méthane, et les quantités des différents carbures d'hydrogène ainsi obtenues seront voisines pour le lanthane et le cérium.

10. *Carbure d'yttrium.* — Le carbure d'yttrium  $C^2Y$  nous donnera toujours en présence de l'eau froide les trois carbures fondamentaux et de l'hydrogène.

11. *Carbure de néodyme et de praséodyme.* — Les deux carbures de néodyme et de praséodyme<sup>(2)</sup>,  $C^2Ne$  et  $C^2Pr$ , dégagent dans les mêmes conditions les trois carbures fondamentaux sans hydrogène; il en est de même pour le carbure de samarium<sup>(3)</sup>  $C^2Sa$ ; enfin, le carbure de thorium<sup>(4)</sup>  $C^2Th$  nous fournit tout à la fois de l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène et du méthane. Et il est à remarquer que, parmi les carbures de la famille de la célite et de l'yttria, la production et la composition des différents carbures d'hydrogène formés restent à peu près la même pour des corps à propriétés similaires.

En résumé, à la haute température du four électrique, un certain nombre de métaux, tels que l'or, le bismuth, l'étain, ne dissolvent pas de carbone.

Le cuivre liquide n'en prend qu'une très petite quantité, suffisante déjà pour changer ses propriétés et modifier sa malléabilité.

L'argent, à sa température d'ébullition, dissout une petite quantité de charbon dont il abandonne ensuite la plus grande partie par refroidissement, sous forme de graphite.

Cette fonte d'argent, obtenue à très haute température, présente une pro-

(1) MOISSAN : Préparation et propriétés du carbure de cérium (1896). *C. R.*, t. CXXII, p. 357.

(2) MOISSAN, Préparation et propriétés des carbures de néodyme et de praséodyme (1900). *C. R.*, t. CXXI.

(3) MOISSAN, Étude du carbure de samarium (1900). *C. R.*, t. CXXI, p. 924.

(4) MOISSAN et ETARD : Sur les carbures d'yttrium et de thorium (1896). *C. R.*, t. CXXII, p. 373.

priété curieuse : celle d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène est analogue à celui que nous rencontrons avec le fer.

L'argent et le fer purs diminuent de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Au contraire, la fonte de fer et la fonte d'argent, dans les mêmes conditions, augmentent de volume.

L'aluminium possède des propriétés identiques.

Les métaux de platine, à leur température d'ébullition, dissolvent le carbone avec facilité et l'abandonnent sous forme de graphite avant leur solidification. Ce graphite est foisonnant<sup>(1)</sup>.

Un grand nombre de métaux vont, au contraire, à la température du four électrique, produire des composés définis et cristallisés, les carbures métalliques.

Nous avons pu préparer ces carbures par trois méthodes différentes :

1° Par la réduction des oxydes par un excès de charbon et par l'action directe du carbone sur les métaux, à la température du four électrique;

2° Par la réaction du carbure de calcium sur les oxydes et autres composés métalliques;

3° Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, par l'action de l'acétylène sur les ammoniums correspondants, puis par dissociation de la combinaison ammoniacale ainsi obtenue.

#### IV. — NOUVELLE THÉORIE DE LA FORMATION DES PÉTROLES.

Un fait général se dégage des nombreuses recherches que nous avons entreprises au four électrique. Les composés qui se produisent à haute température sont toujours de formule très simple, et le plus souvent il n'existe qu'une seule combinaison.

La réaction qui nous a paru la plus curieuse dans ces recherches est la production facile de carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, par l'action de l'eau froide sur certains de ces carbures métalliques. Il nous a semblé que ces études pouvaient présenter quelque intérêt pour les géologues.

Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui se rencontrent dans certains terrains et qui durent depuis des siècles, semblent bien avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.

Une réaction du même ordre peut expliquer la formation des carbures liquides.

On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes :

1° Production par la décomposition de matières organiques, animales ou végétales;

2° Formation des pétroles par réaction purement chimique (théorie émise pour la première fois par M. Berthelot, en 1866, et qui a fait le sujet d'une intéressante publication de M. Mendeleef);

<sup>(1)</sup> MOISSAN : Préparation au four électrique de graphites foisonnants (1895). *C. R.*, t. CXX, p. 17.

3° Production de pétroles par suite de phénomènes volcaniques (hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804).

Enfin, nous devons ajouter qu'en traitant par une solution d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique des fontes et des ferro-manganèses, Cloez, en 1874, a obtenu des carbures d'hydrogène semblables à ceux que Pelouze et Cabours avaient retirés des pétroles de Pensylvanie.

En partant de 4 kilogrammes de carbure d'uranium, qui ont été décomposés par l'eau froide, nous avons préparé, dans une seule expérience, plus de 100 grammes de carbures liquides.

Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et, en petite quantité, de carbures acétyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, quand la décomposition se fera à une température plus élevée, il ne se produira que des carbures saturés analogues aux pétroles.

M. Berthelot, en effet, a établi que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes. A Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitainien, qui est bien pauvre en fossiles. Cet asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

Un sondage récent, fait à Riom, à 1,200 mètres de profondeur, a produit l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut se brûler et donner de l'acide carbonique.

Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène, et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits, qui forment en cet endroit la bordure du bassin tertiaire, laissent échapper, d'une façon continue et en grande quantité, du gaz acide carbonique.

Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables.

Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volca-

nique consiste dans des émanations carburées très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation : à l'acide carbonique.

Un mouvement du sol, mettant en présence l'eau et les carbures métalliques, peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.

Les composés hydrogénés du carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'océan ou baigné par l'air atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que de la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.

L'existence de ces carbures métalliques si faciles à préparer aux hautes températures et qui, vraisemblablement, doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe, permettrait donc d'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques.

#### V. — CONCLUSIONS.

Nous ajouterons que le carbone de tous nos composés organiques actuels a dû se trouver originairement combiné aux métaux, sous forme de carbures métalliques. Il est vraisemblable, pour nous, que ce sont ces composés qui peuvent subsister dans les astres à température élevée. Nous ajouterons que, pour cette même période, l'azote devait se rencontrer sous forme d'azotures métalliques, tandis que, vraisemblablement, l'hydrogène existait en grande quantité à l'état de liberté, dans un milieu gazeux complexe, renfermant peu de carbures d'hydrogène. Le four électrique semble bien réaliser les conditions de cette époque géologique reculée.

Enfin, nous pouvons tirer un autre enseignement de ces recherches. Nous avons démontré avec quelle facilité la plupart de ces carbures pouvaient se former en grande quantité, à la haute température du four électrique.

Vous avez pu remarquer ensuite que certains décomposaient l'eau à la température ordinaire pour produire les carbures d'hydrogène fondamentaux, l'acétylène, le formène et l'éthylène, puis des carbures liquides saturés et non saturés, des carbures solides, en un mot des produits complexes de polymérisation.

Ces dernières réactions sont d'autant plus intéressantes qu'elles se font toutes à froid, et nous savons que les carbures d'hydrogène ainsi formés sont les points de départ de toute la chimie organique.

Aucune étude n'établit aussi nettement l'étroite liaison qui réunit la chimie minérale à la chimie organique; aucun exemple ne démontre mieux l'unité de la science chimique.