

ANNALES

FRANÇAISES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTIÈME.

A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1832.

Annales

PAA

RECHERCHES sur les Combinaisons de l'Hydrogène
et du Carbone;

PAR M. J. DUMAS.

Le carbone et l'hydrogène produisent des combinaisons si variées, et plusieurs d'entre elles présentent des réactions d'une si haute importance dans la formation des corps de nature organique, qu'il m'a paru qu'un travail destiné à étudier et à comparer les divers carbures d'hydrogène connus serait de quelque utilité. Ces carbures d'hydrogène jouent en effet un rôle analogue à celui du cyanogène; ils peuvent s'unir sans altération à beaucoup de corps, et réalisent ainsi ou du moins mettent sur la voie de réaliser beaucoup de substances organiques.

J'ai déjà indiqué le rôle que l'un d'eux, le camphogène, paraît jouer dans quelques composés remarquables. En me livrant à ces recherches, j'ai été conduit à un résultat que je ne prévoyais guère, la découverte de deux composés nouveaux d'hydrogène et de carbone, dont l'un au moins paraît être isomérique avec la naphthaline. C'est l'histoire de ces corps que je me propose de tracer dans ce Mémoire.

Naphtaline. La naphtaline est un composé fort curieux de carbone et d'hydrogène découvert par M. Kidd et étudié d'abord par M. Faraday qui en a fait connaître la composition et les caractères les plus saillans et les

plus importants. Elle est devenue dans ces derniers temps, l'objet de nouvelles expériences faites en France par M. Laurent et en Allemagne par MM. Reichenbach, Oppermann, Wohler et Liebig. L'ensemble de ces recherches est bien loin toutefois de donner une histoire complète de la naphthaline, comme on le verra plus tard. Pour le moment, je vais ajouter seulement à ce que l'on sait déjà sur cette substance quelques traits qui la feront rentrer dans le cadre si remarquable que nous présente l'hydrogène bi-carboné ordinaire.

La naphthaline fond à 79° . Elle entre en ébullition à 212° . La densité de sa vapeur est égale à 4,528 et le poids du litre de sa vapeur est égal à 5,882, d'après l'expérience suivante :

Excès du poids de ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.....	05 ^r ,423
Capacité du ballon.....	216 cm. cb.
Température de la vapeur.....	235°
Baromètre.....	0 ^m ,759
Thermomètre.....	15°,5

D'après l'analyse de M. Faraday et celle de M. Laurent, la naphthaline serait représentée par 5 atomes de carbone et 2 atomes d'hydrogène. Cette analyse s'accorde avec la densité de vapeur que j'ai trouvée, et celle-ci prouve que chaque volume de naphthaline renferme :

10 vol. de carbone.....	4,213
4 vol. d'hydrogène.....	0,2752
	<hr/>
1 vol. naphthaline.....	4,4882

D'un autre côté, les anciennes expériences de M. Faraday et celles plus récentes de MM. Wohler et Liebig, nous donnent le moyen de calculer le poids atomique de la naphthaline. D'après ces derniers, qui paraissent avoir opéré sur un produit plus pur, 13,92 d'acide sulfurique exigent pour leur saturation 45,58 de naphthaline; ce qui donne 1641 pour le poids atomique de cette substance. En prenant quatre volumes de vapeur de naphthaline, nous trouverions les résultats suivans :

40 atomes de carbone, . . .	1530,4
16 atomes d'hydrogène, . . .	100,0
1 atome de naphthaline.	<u>1630,4</u>

L'accord de ces deux nombres prouve que la naphthaline possède une ressemblance parfaite avec l'hydrogène bi-carboné ordinaire. Comme pour ce gaz, chaque atome équivaut à quatre volumes; et l'on verra plus tard que cette donnée ramène les combinaisons de la naphthaline au même degré de simplicité que celles qui appartiennent à des corps doués d'une composition moins compliquée.

Parmi les combinaisons nombreuses et remarquables que divers agens produisent quand on les met en contact avec la naphthaline, il en est une qui a fixé plus particulièrement mon attention, à cause d'une légère différence d'opinion qui existe entre M. Liebig et moi au sujet de la liqueur des Hollandais.

J'ai admis, d'après des expériences qui m'avaient paru concluantes, que la liqueur des Hollandais renferme volumes égaux de chlore et d'hydrogène bi-carboné. D'accord avec moi pour le chlore et le carbone, M. Lie-

big a trouvé un seizième de moins pour l'hydrogène. Avec cette franchise qui honore le talent, M. Liebig avoue du reste que, dans une analyse de cette nature, les causes d'erreur sont plus grandes que la différence de nos résultats.

Je ne serai pas difficile de mon côté de convenir que je regarde la question comme digne d'un nouvel examen. Mais, dans l'état actuel de la science, j'ai cru qu'il y avait plus à espérer d'une étude attentive du chlorure de naphthaline que de celle de la liqueur des Hollandais elle-même. Son état se prête mieux à une analyse exacte.

Le chlore mis en contact avec la naphthaline la liquéfie d'abord en se combinant avec elle. Mais bientôt la matière se solidifie de nouveau, et l'on obtient un composé particulier sur lequel la distillation et l'action des alcalis produisent des phénomènes qui seront approfondis plus tard. Pendant la réaction, il y a dégagement d'acide hydrochlorique.

Ce composé soumis à l'analyse m'a fourni :

		Calcul.
Hydrogène.....	3,12	— 2,94
Carbone.....	44,69	— 45,00
Chlore.....	52,19	— 52,06
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Le résultat calculé l'a été d'après la formule $Ch^2 + C^6H^4$ qui représente deux volumes de chlore et un volume de naphthaline. Il y a donc ici deux fois plus de chlore que dans la liqueur des Hollandais, relativement à l'hydrogène carboné qui lui sert de radical.

Le chlore se combine-t-il avec la naphthaline ou bien

avec une matière moins hydrogénée formée à ses dépens ? En voyant que dans la naphthaline le carbone est à l'hydrogène dans le rapport de 5 at. à 2 at., et que dans le chlorure de naphthaline nous le trouvons dans le rapport de 5 à 2, on est bien disposé à admettre que la naphthaline entre dans ce chlorure sans s'altérer, mais le dégagement d'acide hydrochlorique qui a lieu pendant sa production jette quelque doute sur ce point. Dans la première hypothèse, cette analyse nous fournirait un nouveau moyen de calculer le poids atomique de la naphthaline. Il serait égal à 1621,6, tandis que la densité calculée le porterait à 1630. Cette coïncidence confirmerait à la fois le poids atomique de la naphthaline et les conclusions que j'avais cru pouvoir tirer de mes expériences sur la liqueur des Hollandais.

Toutefois, et pour qu'on ne puisse s'y méprendre, je répète que l'analyse de cette liqueur pourra rester quelque temps encore problématique, car au point où se trouve ramenée la difficulté, nous convenons, M. Liebig et moi, que les procédés analytiques connus deviennent insuffisants. Cet aveu, nous le faisons l'un et l'autre dans l'intérêt de la vérité et bien indépendamment de l'amitié qui nous unit.

La naphthaline est donc un composé qu'il faut représenter par dix volumes de carbone et quatre d'hydrogène, sauf les restrictions que l'on est obligé de faire, à cause d'une légère incertitude qui règne encore sur le poids atomique du carbone et qui exerce une assez grande influence sur le calcul des combinaisons de cette espèce.

M. Laurent a fait voir que la naphthaline existe toute

formée dans le goudron de houille, mais qu'elle y est dissoute par une huile ou plutôt qu'elle y est engagée dans une combinaison d'où il est difficile et même impossible de la séparer immédiatement. Ce n'est que par une longue exposition de ce goudron à l'air, dont il absorbe sans doute l'oxigène, que la naphthaline devient facile à extraire. On obtient le même résultat en traitant le goudron ou l'huile qu'il fournit à la distillation par un courant de chlore. Il se forme une grande quantité d'acide hydrochlorique, et la naphthaline devient facile à isoler. De l'ensemble de ses expériences, M. Laurent est disposé à conclure que la naphthaline pourrait bien se trouver toute formée, mais combinée dans la houille.

M. Reichenbach a tiré de ses propres expériences une conclusion tout-à-fait opposée; mais on voit, en examinant son travail, que la plupart des résultats qu'il a obtenus exigent une révision, car il ne connaissait pas les moyens propres à déceler l'existence de la naphthaline dans les liquides huileux où il l'a inutilement cherchée.

La question de la préexistence de la naphthaline dans la houille peut difficilement être résolue dans son sens absolu; mais elle intéresse à un si haut degré les géologues que l'on me pardonnera de m'y être arrêté un instant, surtout si l'on veut bien admettre l'analogie qui me semble exister entre la naphthaline et les substances nouvelles dont je vais décrire les caractères.

Paranaphthalinè. L'une d'elles, que je désigne provisoirement sous le nom de *paranaphthaline*, est un produit qui accompagne la naphthaline dans le goudron

de houille, et que nous en avons extrait, M. Laurent et moi. Nous l'avons analysé et étudié ensemble.

Pour donner une idée exacte des phénomènes qui se passent pendant la distillation du goudron de houille, il faudrait des lumières que la chimie organique est loin de posséder. Nous n'en dirons ici que ce qui convient pour qu'on puisse répéter l'expérience avec succès.

On peut diviser en quatre époques bien distinctes la distillation du goudron de houille.

Le premier produit est une substance oléagineuse qui fournit beaucoup de naphthaline pure.

Le second produit est encore huileux; mais il fournit à la fois de la naphthaline et de la paranaphthaline, que l'on peut séparer l'une de l'autre au moyen de l'alcool.

Le troisième produit est visqueux. Il ne renferme, pour ainsi dire, que de la paranaphthaline, mais elle est accompagnée d'une matière visqueuse qui rend sa purification très-difficile.

Enfin, le quatrième et dernier produit ne se distingue du précédent qu'en ce qu'il est accompagné de cette substance jaune rougeâtre ou orangée qui se montre à la fin de toutes les distillations de cette espèce.

Pour extraire la paranaphthaline du second de ces produits, il suffit de le refroidir à 10° au-dessous de zéro. La paranaphthaline se dépose en grains cristallins; on la jette sur un linge pour l'exprimer et on la traite ensuite par l'alcool, qui dissout le reste de la matière huileuse, ainsi que la naphthaline, et qui laisse au contraire la paranaphthaline presque tout entière.

On soumet la paranaphthaline à deux ou trois distillations, et on l'obtient ainsi très-pure.

Le troisième et le quatrième produit exigent un traitement différent. On dissout le tout dans la plus petite quantité possible d'essence de térébenthine et on soumet cette dissolution à 10° de froid au-dessous de zéro (1). La paranaphtaline cristallise et peut se séparer facilement au moyen du linge. Exprimée et lavée à l'alcool, elle doit être purifiée par des distillations convenables.

Ainsi purifiée, la paranaphtaline n'entre en fusion qu'à 180⁶, tandis que la naphtaline fond à 79°. Elle ne bout qu'à une température qui est au-dessus de 300°, tandis que la naphtaline bout à 212°.

Cependant la paranaphtaline peut être distillée sans altération, ou du moins à chaque nouvelle distillation le volume du résidu charbonneux qu'elle laisse d'abord diminue à tel point qu'il finit par devenir presque inpondérable. Elle peut aisément se sublimer avant d'entrer en fusion. Elle se condense en cristaux lamelleux et contournés sans forme déterminable.

La paranaphtaline est insoluble dans l'eau. Elle se dissout à peine dans l'alcool, même bouillant, et s'en précipite en flocons, ce qui la distingue très-aisément de la naphtaline, qui se dissout en abondance dans l'alcool bouillant et qui s'en sépare en cristaux volumineux. L'éther se comporte comme l'alcool. Le meilleur dissolvant de cette substance, c'est l'essence de térébenthine.

L'acide sulfurique concentré mis en contact à chaud

(1) On dissout préalablement la paranaphtaline dans l'essence de térébenthine pour qu'elle puisse cristalliser en grains un peu durs; sans cette précaution, elle ne pourrait pas se séparer par expression de la matière huileuse qui l'accompagne.

avec la paranaphtaline la dissout et prend une couleur vert sale due vraisemblablement à de légères traces de la matière orangée qui accompagne toujours la paranaphtaline. Comme cette matière orangée colore l'acide en jaune, il ne serait pas impossible que la paranaphtaline pût par elle-même communiquer une couleur bleue à l'acide sulfurique.

L'acide nitrique agit d'une manière remarquable sur la paranaphtaline; il l'attaque en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses et laisse un résidu qui se sublime, au moins en partie, en aiguilles contournées sans forme régulière.

L'analyse de la paranaphtaline a été faite bien souvent, et nous nous sommes attachés à purifier cette substance par de nouvelles distillations, après l'avoir analysée, afin de voir si la composition varierait. Voici les résultats de quatre analyses qui s'accordent entre elles et qui ne peuvent nullement se distinguer des analyses de la naphtaline, ou qui du moins ne se laissent pas représenter par une formule différente de celle qui paraît lui convenir :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.	
I	0,400	1,350	0,215	
II	0,400	1,355	0,210	
III	0,400	1,356	0,229	
		I	II	III
Carbone.....		93,38	93,73	93,80
Hydrogène....		5,96	5,82	6,37
		99,34	99,55	100,17

Dans la quatrième analyse, on n'a pas tenu compte

de la quantité de matière employée. On a obtenu 1,335 d'acide carbonique et 0,222 d'eau. Ce qui donne :

Carbone.....	93,8
Hydrogène...	6,2
	<hr/>
	100,0

D'après ces nombres, le carbone et l'hydrogène se trouvent combinés dans le rapport de 5 atomes à 2,02, c'est-à-dire dans le rapport de 5 à 2, comme dans la naphthaline.

Pour compléter l'histoire de la paranaphthaline, il aurait fallu déterminer son poids atomique et la densité de sa vapeur; mais, jusqu'à présent, la quantité de matière que nous avons pu nous procurer ne nous a pas permis de nous occuper de son poids atomique. Nous avons attaché quelque importance à prendre la densité de sa vapeur.

Comme la paranaphthaline n'entre en ébullition qu'au-delà de l'ébullition du mercure, l'expérience offrait quelque difficulté. Il fallait se servir du thermomètre à air, et l'on pouvait craindre d'élever trop ou trop peu la température. Le ballon qui renfermait la vapeur n'a été fermé que lorsque le dégagement était complètement arrêté. Voici les résultats :

Poids de la vapeur...	0 ^{gr} ,677
Capacité du ballon ..	180 cm. cb.
Baromètre	0 ^m ,751
Thermomètre.....	12,5
Therm. à air. — Hauteur du mercure.	0 ^m ,116
Mercure rentré.....	28,835
Mercure total.....	62,520

La température avait donc été portée à 450° c. ; ramené à 0° et 0,76, le poids du litre de paranaphtaline serait égal à 8,758 ; la densité de sa vapeur deviendrait égale à 6,741. Or si l'on prend

15 volumes de carbone.....	6,3195
6 volumes d'hydrogène....	0,4128
	<hr/>
On trouve	6,7323

nombre qui coïncide avec le précédent.

La paranaphtaline serait donc isomère avec la naphthaline, mais trois volumes de naphthaline n'en représenteraient que deux de paranaphtaline.

Cette condensation s'accorde avec la différence de volatilité qui existe entre les deux substances. La paranaphtaline moins fusible et moins volatile que la naphthaline, est plus condensée qu'elle, ou, en d'autres termes, possède une vapeur plus dense. Cette relation est assez générale, à quelques exceptions près, pour qu'on puisse en faire remarquer une nouvelle application.

La paranaphtaline et la naphthaline, l'hydrogène bicarboné ordinaire et le bi-carbure d'hydrogène découvert par M. Faraday, sont encore les seules substances isomériques volatiles dont on ait comparé les densités à l'état de vapeur.

Ces deux cas d'isomérisie présentent une particularité qui pourrait bien offrir plus tard l'un des caractères les plus généraux de l'isomérisie. Ainsi dans l'hydrogène carboné de Faraday, la condensation est double de celle que présente l'hydrogène carboné ordinaire, c'est-à-dire que les molécules du carbone et de l'hydrogène s'y trou-

vant dans le même rapport, il y en a deux fois plus dans l'un que dans l'autre. Cette circonstance suffit pour expliquer comment ces deux corps peuvent différer l'un de l'autre.

Dans la paranaphtaline, il y aurait une fois et demie plus de molécules de carbone et d'hydrogène sous le même volume que dans la naphtaline, ce qui suffit encore pour expliquer comment ces deux corps, quoique semblablement composés, peuvent néanmoins jouir de propriétés spécifiques distinctes.

Idrialine. La troisième substance dont je me propose de décrire les caractères était déjà connue des minéralogistes par une indication de M. Payssé. Ce chimiste, en décrivant les divers minerais de la mine à mercure d'Idria, en désigne un comme étant pourvu de la propriété de fournir, quand on le chauffe, une foule de paillettes cristallines. Ce minerai, probablement assez abondant à Idria, est fort rare dans les collections de Paris; ainsi, je n'ai pas pu en trouver un seul morceau dans la riche collection de l'École des Mines que l'on a bien voulu me permettre de visiter. Le Jardin du Roi n'en possédait qu'un morceau dont on n'a pu détacher que quelques fragmens insuffisans. J'ai été assez heureux pour en trouver deux échantillons dans la collection de l'École Polytechnique; ils m'ont fourni le moyen de tenter quelques expériences qui seront complétées par des chimistes plus heureusement placés que moi.

Les trois morceaux dont j'ai pu disposer différaient peu par l'aspect. Ils avaient toute l'apparence de la houille, sauf leur couleur brunâtre. L'un d'eux ne contenait pas de mercure; les deux autres des traces. Tous

- les trois chauffés légèrement dans un tube ouvert aux deux bouts entraînent en fusion et laissent dégager une poussière cristalline très-abondante, et si légère qu'elle s'envolait au loin dans l'air. Cette poussière recueillie présente des lames contournées, sans forme déterminable, d'une légèreté extrême et sans couleur. C'est le nouveau carbure d'hydrogène que je désigne sous le nom d'*idrialine*, afin d'éviter une dénomination trop significative et qui pourrait changer plus tard.

Pour obtenir l'idrialine, il faut employer des précautions toutes particulières, car cette substance n'est pas volatile sans décomposition, comme la naphthaline et la paranaphthaline. Elle ne se volatilise même pas sans décomposition, dans le vide non plus que dans un courant de gaz. Voici comment je l'extrais.

Le minerai concassé étant mis dans une cornue tubulée dont le col, placé presque verticalement, plonge dans une éprouvette longue et étroite, je dirige un courant de gaz carbonique dans la cornue. Celle-ci chauffée peu à peu, le minerai entre en fusion, bout et fournil d'abord des vapeurs mercurielles et bientôt de l'idrialine en abondance. En continuant l'opération jusqu'à fondre la cornue, ce produit continue à se dégager jusqu'à la fin, sans qu'il apparaisse la moindre trace d'eau, de bitume ou d'huile.

Pour débarrasser l'idrialine du mercure qui se trouve disséminé dans les flocons qu'elle présente, on la dissout dans l'essence de térébenthine bien pure et bouillante. Par le refroidissement, l'idrialine se dépose si vite que la liqueur se prend en masse presque instantanément. Elle peut être isolée au moyen du filtre et en-

suite par la pression dans des doubles de papier joseph.

L'idrialine est, comme on voit, une substance volatile, mais ce n'est pas sans altération. Quand on essaie de la distiller, on en perd au moins les neuf dixièmes, même en opérant dans le vide ou dans un courant de gaz carbonique. L'idrialine est fusible, mais elle ne l'est qu'à une température si élevée, que l'on ne peut guère la faire entrer en fusion sans l'altérer.

L'idrialine n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition; elle l'est à peine dans l'alcool ou dans l'éther bouillans. Le seul dissolvant que je lui connaisse, c'est l'essence de térébenthine; encore l'idrialine ne se dissout-elle que dans l'essence de térébenthine bouillante et s'en précipite-t-elle presque entièrement par le refroidissement.

Ces divers caractères suffiraient déjà pour distinguer l'idrialine de tous les carbures d'hydrogène connus; mais l'action que l'acide sulfurique exerce sur elle est si remarquable qu'elle peut servir à en décèler les plus légères traces. En effet, quand on chauffe l'acide sulfurique avec l'idrialine, cet acide la dissout et acquiert une belle teinte bleue analogue à celle du sulfate d'indigo.

J'avais si peu d'idrialine à ma disposition, que je n'ai pu en consacrer qu'une quantité bien faible à l'analyse; toutefois il n'est pas douteux pour moi que c'est un carbure d'hydrogène entièrement exempt d'oxygène ou d'azote. M'étant bien assuré de ce résultat, j'ai fait une expérience analytique où je me suis attaché à recueillir l'eau et l'acide carbonique avec le plus grand soin. Je les ai obtenus dans le rapport de 0,080 d'eau et 0,594 acide carbonique; ce qui donne :

Carbone.....	164,35	94,9
Hydrogène....	8,88	5,1
	<hr/>	<hr/>
	173,23	100,0

Ce qui établirait pour la composition de l'idrialine 3 at. de carbone pour 1 at. d'hydrogène.

La facilité avec laquelle l'idrialine se dégage du minéral de mercure qui la renferme devait faire penser qu'elle s'y trouvait toute formée. En considérant qu'elle s'en dégage seule, pure, sans eau, sans goudron, sans huile et sans autre gaz qu'un peu d'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du sulfure de mercure, on se trouvait confirmé dans cette présomption.

Cependant j'avais à cœur d'éclaircir entièrement la question, et j'ai tenté avec plein succès les expériences suivantes.

L'essence de térébenthine bouillante enlève quelque chose au minéral pulvérisé, car elle laisse par l'évaporation des cristaux semblables à ceux que l'idrialine fournit. L'alcool lui-même bouillant se charge d'un peu d'idrialine quand il est en contact avec le minéral pulvérisé. Pour le démontrer, il suffit de filtrer et d'évaporer l'alcool; il laisse pour résidu quelques paillettes nacrées; on lave ces paillettes avec un peu d'eau froide; on les met en contact avec l'acide sulfurique chaud, et sur-le-champ la belle teinte bleue que l'idrialine développe avec cet acide se fait apercevoir.

Sans doute que l'éther se comporterait de la même manière, mais j'ai dû conserver le peu de minéral qui me restait encore pour que MM. les Commissaires de

l'Académie pussent répéter cette expérience décisive.

L'ensemble de ces résultats rend si probable la préexistence de l'idrialine dans le minerai d'Idria, qu'il me semble plus que jamais possible que la naphthaline se trouve elle-même toute formée dans la houille.

Les expériences de M. Reichenbach ne peuvent pas infirmer ce point de vue. Il se fonde surtout en effet sur la production de naphthaline qu'il a remarquée dans la distillation de diverses matières végétales ordinaires. Mais il serait bien possible que la naphthaline, sans faire partie des plantes qui ont donné naissance à la houille, se fût produite sous les influences géologiques qui les ont altérées de manière à les ramener à cet état.

Les géologues tireront quelque jour, je n'en doute pas, des conséquences utiles pour apprécier la pression et la température initiale des divers produits bitumineux, de l'existence de ces carbures d'hydrogène si variés et si diversement condensés qui semblent déposés dans les divers terrains comme des indicateurs dont il ne reste plus qu'à retrouver l'échelle.

Les expériences contenues dans cette première partie, et celles que renfermera la suite de mon mémoire sur ce sujet, jetteront peut-être quelque lumière sur cette question qui ne tardera pas à devenir d'un intérêt général.
