

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100212980



CONFÉRENCES

Faites à la Société chimique de Paris

en 1887-1888

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

CONFÉRENCES

Faites à la Société chimique de Paris

en 1887-1888

PAR MM

HENRI MOISSAN. — E. MALLARD. — A. HALLER,

SCHEURER-KESTNER.

H. MILLOT. — A. COMBES. — MAQUENNE.

PARIS

BUREAUX DE LA REVUE SCIENTIFIQUE

111, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1889

B I B L I O T E K A
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCLAWIU

Nr. List. 1933.

LE FLUOR

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. Henri MOISSAN

MESDAMES, MESSIEURS,

Je terminais la conférence que j'ai eu l'honneur de vous faire l'année dernière, en vous disant que je serais heureux si mes recherches sur les fluorures de phosphore et sur le fluorure d'arsenic pouvaient conduire à l'isolement du fluor. En répondant aujourd'hui au désir du bureau de la société chimique, je viens dans cette nouvelle conférence vous entretenir du fluor, de ses propriétés et de sa préparation.

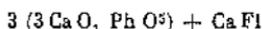
On connaissait depuis longtemps la fluorine qui se rencontre dans la nature en gros cristaux cubiques, parfois colorés en vert ou en violet comme ceux que je vous présente ; parfois aussi tout à fait incolores, tel que ce bel échantillon qui provient des Pyrénées.

Cette fluorine est un composé binaire formé d'un métal, le calcium, uni à un autre corps simple qu'il avait été impossible de préparer jusqu'ici et auquel on a donné le nom de fluor.

La fluorine a été comparée bien souvent au chlorure de calcium, et en effet, entre les fluorures et les chlorures il y a de grandes et profondes analogies : le

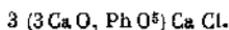
chlorure et le fluorure de potassium cristallisent tous deux dans le système cubique : les propriétés principales des chlorures sont semblables à celles des fluorures ; ils fournissent le plus souvent des réactions parallèles ; traités par l'acide sulfurique, nous verrons tout à l'heure qu'ils produisent les uns et les autres des acides hydrogénés très solubles dans l'eau et donnant à l'air d'abondantes fumées.

Outre la fluorine, on trouve encore dans la nature d'autres composés renfermant du fluor. On connaît une combinaison complexe de phosphate de chaux et de fluorure de calcium ayant pour formule



à laquelle on a donné le nom d'apatite.

Ce minerai, qui se présente parfois en très jolis cristaux, a pu être obtenu synthétiquement dans nos laboratoires. Nous pouvons combiner le phosphate de chaux au fluorure de calcium et recueillir ensuite des cristaux d'apatite identiques aux cristaux naturels. Mais vous savez, messieurs, que Henri Sainte-Claire Deville a pu préparer une apatite chlorée de formule :



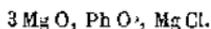
Ce nouveau composé se présente en cristaux identiques à ceux de l'apatite fluorée. Les propriétés de ces deux phosphates chlorés et fluorés sont similaires. On est donc en droit de dire que dans ces combinaisons le chlore peut remplacer le fluor, peut s'y substituer. C'est là une analogie remarquable, un lien qui réunit le chlore bien étudié, bien connu, à ce corps simple non isolé, le fluor.

Ai-je besoin de vous citer de nouveaux exemples de substitution ? Ils ne nous manqueront pas.

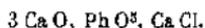
La waguérite fluorée naturelle a pour formule



On peut préparer le composé



Enfin Henri Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu un produit similaire offrant la même forme cristalline dans lequel la chaux remplace la magnésie



Poursuivons cette étude des analogies du chlore et du fluor. Traitons du sel marin, du chlorure de sodium, par de l'acide sulfurique, vous savez qu'il se produit aussitôt un abondant dégagement d'acide chlorhydrique gazeux

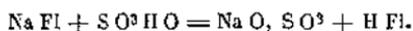


Faisons de même pour le fluorure de sodium. Ajoutons dans un vase de plomb, comme celui-ci, de l'acide sulfurique à un fluorure alcalin. Vous voyez des fumées intenses se produire.

Dans l'un et l'autre cas, nous aurons dégagé un corps gazeux, à une température de vingt et quelques degrés, fumant abondamment à l'air, incolore, possédant les caractères d'un acide énergique, s'unissant à l'état anhydre avec l'ammoniaque, très soluble dans l'eau, et s'y combinant avec une grande élévation de température.

Si nous donnons au fluorure de sodium, au composé binaire du fluor et du sodium la formule Na Fl, celle du corps acide produit par l'action de l'acide sulfurique ne peut être que H Fl. L'équation de cette réaction est alors, en tous points, identique à celle que je

viens d'écrire sur le tableau ; elle se traduit par les symboles :



Le corps gazeux acide produit dans cette réaction est donc une combinaison de fluor et d'hydrogène, un corps analogue à l'acide chlorhydrique, auquel nous donnerons le nom d'acide fluorhydrique.

Mais, dans les sciences naturelles, l'analogie ne suffit pas ; la méthode scientifique ne peut admettre que ce qui est rigoureusement démontré. Il fallait donc tout d'abord prouver que l'acide fluorhydrique était un acide hydrogéné. Et ceci, messieurs, va nous reporter au commencement du siècle. Vous savez combien fut grande l'influence de Lavoisier sur l'essor de la chimie, en tant que science véritable. Vous savez comment ce grand esprit, par l'introduction de la balance, fournit à la science que nous étudions une rigueur mathématique. Frappé du rôle important de l'oxygène dans la combustion, il crut que cet élément était indispensable à la formation des acides. Pour Lavoisier, tout acide était un corps oxygéné ; l'acide chlorhydrique fut donc, d'après les théories de Lavoisier, considéré comme renfermant de l'oxygène, et il en fut de même par analogie pour l'acide fluorhydrique.

C'est à Davy que revient l'honneur d'avoir démontré que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Mais permettez-moi, avant d'arriver aux belles recherches de Davy, de vous rappeler l'histoire de la découverte de l'acide fluorhydrique. Nous ne nous arrêterons pas aux recherches de Margraff sur ce sujet, publiées en 1768, mais nous n'oublierons pas que ce fut Scheele qui caractérisa l'acide fluorhydrique en 1771, sans arriver toutefois à l'obtenir à l'état de pureté. En 1800, Gay-Lussac et Thénard reprirent l'étude de cette préparation et arrivèrent à produire un acide

assez pur, très concentré, mais qui était encore loin d'être anhydre. L'action de l'acide fluorhydrique sur la silice et les silicates fut alors parfaitement élucidée.

Reportons-nous maintenant vers l'année 1813, époque où Davy reprend l'étude de l'acide fluorhydrique. Peu de temps auparavant, Ampère, dans deux lettres adressées à Humphry Davy, avait émis cette opinion que l'acide fluorhydrique pouvait être considéré comme formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple encore inconnu, le fluor, en un mot que c'était un acide non oxygéné.

Davy, qui partageait cette idée, chercha donc tout d'abord à démontrer que l'acide fluorhydrique ne renferme pas d'oxygène. Pour cela, il neutralise l'acide fluorhydrique par de l'ammoniaque pure; il obtient ainsi du fluorhydrate d'ammoniaque et en chauffant fortement ce sel dans un appareil en platine, il ne recueille dans la partie froide que le fluorhydrate d'ammoniaque sublimé sans aucune trace d'eau.

Répétons la même expérience, mais avec un acide oxygéné; prenons de l'acide sulfurique que nous neutralisons par de l'ammoniaque, nous obtenons ainsi du sulfate d'ammoniaque. Si nous chauffons alors ce sel dans le même appareil en platine, il fond vers 140°, puis vers 180° il se décompose en ammoniaque et en bisulfate; enfin ce dernier sel se transforme par une nouvelle élévation de température en bisulfite d'ammoniaque volatil, en azote et en eau.

Ainsi, en chauffant fortement le sulfate d'ammoniaque, il y a eu formation d'eau. Et dans cette expérience de Davy, lorsque l'on se trouve en présence d'un acide oxygéné, la quantité d'eau recueillie est assez grande pour être admise d'une façon indiscutable. Le fluorhydrate d'ammoniaque, de même que le chlorhydrate, ne fournissant pas d'eau par sa composition, on était donc conduit à dire que l'acide fluorhydrique ne ren-

fermait pas d'oxygène et qu'il était analogue à l'acide chlorhydrique. Or on sait par démonstration expérimentale que l'acide chlorhydrique est formé de chlore et d'hydrogène, il est donc logique de penser que l'acide fluorhydrique est produit par la combinaison de l'hydrogène avec le fluor.

Cette expérience importante, faite par des mains exercées, ne parvint pas cependant à faire admettre d'une façon générale l'existence des hydracides.

Les idées de Lavoisier sur le rôle de l'oxygène dans la formation des acides, idées qui avaient été très combattues au début, étaient alors si bien admises que beaucoup d'esprits se refusaient à croire à l'existence d'acides hydrogénés. Ce ne fut qu'après les recherches mémorables de Gay-Lussac sur le cyanogène et sur l'acide cyanhydrique, qu'il fut démontré d'une façon indiscutable qu'il pouvait exister des acides énergiques ne renfermant pas trace d'oxygène.

D'ailleurs, quand nous avons à comparer les combinaisons acides formées par le chlore, par exemple, ou le soufre, avec l'hydrogène, nous avons là deux types de composés tout à fait différents.

Prenons un volume de chlore et un volume d'hydrogène; sous l'action de la lumière ou d'une étincelle d'induction, ils s'uniront pour former deux volumes de gaz acide chlorhydrique, composé ayant toutes les propriétés d'un acide très énergique.

Si nous combinons deux volumes d'hydrogène à un volume de vapeur de soufre, nous obtiendrons deux volumes de gaz hydrogène sulfuré, possédant encore une réaction acide, il est vrai, mais incomparablement plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

Il est bien évident que par ses réactions énergiques, par le dégagement de chaleur qu'il produit au contact de l'eau et des bases, l'acide fluorhydrique doit être comparé à l'acide chlorhydrique et non pas à l'acide

sulfhydrique. Il se rapproche absolument de cet acide chlorhydrique formé d'un volume de chlore et d'un volume d'hydrogène unis sans condensation.

Permettez-moi maintenant de vous rappeler une expérience beaucoup plus récente due à Gore. Ce chimiste anglais a chauffé du fluorure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène. Il a vu dans ces conditions le volume gazeux doubler; il semble donc bien que l'acide fluorhydrique soit formé d'un volume d'hydrogène uni à un volume de ce corps simple non encore isolé, le fluor. De plus, c'est bien ce même corps simple qui a quitté le fluorure d'argent pour s'unir à l'hydrogène et produire l'acide fluorhydrique.

Ainsi, messieurs, sans préparer ce fluor, sans pouvoir le séparer des corps avec lesquels il est uni, la chimie était parvenue à étudier et à analyser un grand nombre de ses combinaisons. Le corps n'était pas isolé et cependant sa place était marquée dans nos classifications. Et c'est là ce qui nous démontre bien l'utilité d'une théorie scientifique; théorie qui sera regardée comme vraie pendant un certain temps, qui coordonnera les faits et permettra à l'esprit de nouvelles hypothèses, causes premières d'expériences, qui peu à peu détruiront cette même théorie, pour la remplacer par une autre plus en harmonie avec les progrès de la science.

Et pour bien vous démontrer d'ailleurs combien ces prévisions étaient fondées, il me suffira de vous rappeler ce que disait M. Schützenberger en 1880 dans son important traité de chimie générale: « Au point de vue chimique, il est certain que le fluor est l'élément le plus actif » (t. I^{er}, p. 351); et ailleurs M. Schützenberger ajoute: « Bien que le fluor n'ait pas encore été isolé, on peut admettre qu'il s'unirait directement à l'hydrogène si les deux corps se trouvaient en présence à l'état de liberté; en effet, la difficulté que l'on

rencontre dans la préparation du fluor dérive précisément de l'énergie avec laquelle il s'unit à tous les corps simples et agit sur des composés binaires, tels que l'eau pour s'emparer de l'hydrogène ou de l'élément électropositif » (t. II, p. 6). C'est ainsi que certaines propriétés du fluor étaient prévues avant même que son isolement ait été possible.

Voyons maintenant quels ont été les essais tentés, non seulement sur cet acide fluorhydrique, mais encore sur les fluorures, pour arriver à isoler le fluor.

Je vous parlais tout à l'heure des expériences de Davy, dans lesquelles il a démontré notamment que l'acide fluorhydrique ne renfermait pas d'oxygène. Outre ces expériences, Davy en a fait un grand nombre d'autres que je rappellerai en les résumant.

On peut, d'une façon générale, diviser les recherches entreprises sur le fluor en deux grandes classes :

1^o Expériences faites par voie électrolytique s'adressant soit à l'acide, soit aux fluorures ;

2^o Expériences faites par voie sèche.

Dès le début de ces recherches, il était à prévoir que le fluor décomposerait l'eau quand on pourrait l'isoler ; par conséquent, toutes les tentatives qui ont été faites par la voie humide depuis les premiers travaux de Davy le furent sans aucune espèce de chance de succès.

Humphry Davy a fait beaucoup d'expériences électrolytiques, et, ces expériences, il les a exécutées dans des appareils en platine ou en chlorure d'argent fondu et au moyen de la puissante pile de la Société royale.

Il a reconnu que l'acide fluorhydrique se décomposait tant qu'il contenait de l'eau et qu'ensuite le courant semblait passer avec beaucoup plus de difficulté. Il a essayé aussi de faire jaillir des étincelles dans l'acide concentré, et il a pu, dans quelques essais, obtenir par cette méthode une petite quantité de gaz.

Mais l'acide, bien que refroidi, ne tardait pas à se réduire en vapeurs; le laboratoire devenait rapidement inhabitable. Davy fut même très malade pour s'être exposé à respirer les vapeurs d'acide fluorhydrique et il conseille aux chimistes de prendre de grandes précautions pour éviter l'action de cet acide sur la peau et sur les bronches. Vous savez, messieurs, que Gay-Lussac et Thénard avaient eu également beaucoup à souffrir de ces mêmes vapeurs acides.

Les autres expériences de Davy (je ne puis les citer toutes) ont été faites surtout en faisant réagir le chlore sur les fluorures. Elles présentaient des difficultés très grandes, car on ignorait à cette époque l'existence des fluorhydrates de fluorures, et l'on ne savait point préparer un certain nombre de fluorures anhydres.

Ces recherches de Davy sont, comme on pouvait s'y attendre, de la plus haute importance et une propriété remarquable du fluor a été mise en évidence par ce savant : dans les recherches où il avait été possible de produire une petite quantité de ce radical des fluorures, le platine ou l'or des vases dans lesquels se faisait la réaction était profondément attaqué. Il s'était formé dans ce cas des fluorures d'or ou de platine.

Davy a varié beaucoup les conditions de ses expériences. Il a répété l'action du chlore sur un fluorure métallique dans des vases de soufre, de charbon, d'or, de platine, etc., il n'est jamais arrivé à un résultat satisfaisant. Il est conduit ainsi à penser que le fluor possédera sans doute une activité chimique beaucoup plus grande que celle des composés connus.

Et en terminant son mémoire, Humphry Davy indique que ces expériences pourraient peut-être réussir si elles étaient exécutées dans des vases en fluorine. Nous allons voir que cette idée a été reprise par différents expérimentateurs. La lecture du travail de Davy vous intéresse, vous captive au plus haut point. Je ne

puis mieux comparer ce beau mémoire qu'à ces tableaux de maîtres, auxquels le temps ajoute un nouveau charme.

C'est justement en opérant dans des appareils en fluorure de calcium que les frères Knox essayèrent de décomposer le fluorure d'argent par le chlore. La principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait, que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons par les recherches de M. Frémy que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition, des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.

En 1848, Louyet, en opérant aussi dans des appareils en fluorine, étudia une réaction analogue : il fit réagir le chlore sur le fluorure de mercure. Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Frémy a démontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.

Les frères Knox se plaignirent aussi beaucoup de l'action de l'acide fluorhydrique sur les voies respiratoires, et, à la suite de leurs travaux, l'un d'eux rapporte qu'il a passé trois années à Gènes et en est revenu encore très souffrant. Quant à Louyet, entraîné par ses recherches, il ne prit pas assez de précautions pour éviter l'action irritante des vapeurs d'acide fluorhydrique, et il paya de sa vie son dévouement à la science.

Ces recherches de Louyet amenèrent M. Frémy à reprendre vers 1850 cette question de l'isolement du

fluor. M. Frémy étudia d'abord avec méthode les fluorures métalliques; il démontra l'existence de nombreux fluorhydrates de fluorures, indiqua leurs propriétés et leur composition. Puis il fit réagir un grand nombre de corps gazeux sur ces différents fluorures : l'action du chlore, de l'oxygène fut étudiée avec soin. Enfin toute son attention fut attirée sur l'électrolyse des fluorures métalliques.

La plupart de ces expériences étaient faites dans des vases de platine à des températures parfois très élevées. Lorsque, après cette étude générale des fluorures, M. Frémy reprit l'action du chlore sur les fluorures de plomb, d'antimoine, de mercure et d'argent, il montra nettement la presque impossibilité d'obtenir à cette époque ces fluorures absolument secs. Aussi l'on comprend que, dans ces recherches électrolytiques, ce savant se soit adressé surtout au fluorure de calcium.

Ayant vu combien les fluorures retiennent l'eau avec avidité, il revient toujours à cette fluorine, qu'on trouve parfois dans la nature dans un grand état de pureté, et absolument anhydre. C'est ce fluorure de calcium maintenu liquide, grâce à une haute température, qu'il va électrolyser dans un vase de platine.

Dans ces conditions le métal calcium se porte au pôle négatif, et l'on voit, autour de la tige de platine qui constitue l'électrode négative et qui se ronge avec rapidité, un bouillonnement indiquant la mise en liberté d'un nouveau corps gazeux.

Certainement, dans ces expériences, du fluor a été isolé ; mais, messieurs, représentez-vous cette électrolyse faite à la température du rouge vif. Combien l'expérience devient difficile dans ces conditions ; comment recueillir le gaz, comment en constater les propriétés ? Ce corps gazeux déplace l'iode des iodures ; mais aussitôt que l'on tente quelques essais, le métal alcalin, mis en liberté, perce la paroi de platine ; tout

est à recommencer, l'appareil est mis hors d'usage.

Loin de se décourager par les insuccès, M. Frémy apporte, au contraire, dans ces recherches, une persévérance incroyable. Il varie ses expériences, modifie ses appareils, et les difficultés ne font que l'encourager à poursuivre son étude.

Deux faits importants se dégagent tout d'abord de ses travaux : l'un, qui est entré immédiatement dans le domaine de la science ; l'autre, qui semble avoir frappé beaucoup moins les esprits.

Le premier, c'est la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'acide fluorhydrique pur. Jusqu'aux recherches de M. Frémy, on avait ignoré l'existence de l'acide fluorhydrique vraiment privé d'eau. Ayant préparé et analysé le fluorhydrate de fluorure de potassium, M. Frémy s'en sert aussitôt pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre.

Il prépare ainsi un corps gazeux à la température ordinaire, qui se condense dans un mélange réfrigérant en un liquide incolore très avide d'eau. Voilà donc une réaction d'une grande importance : préparation de l'acide fluorhydrique pur.

Le second fait, qui a passé je dirai presque inaperçu et qui m'a vivement intéressé, surtout à la fin de mes recherches, c'est que le fluor a la plus grande tendance à s'unir à presque tous les composés par voie d'addition.

En un mot, le fluor forme avec facilité des composés ternaires et quaternaires. Faisons réagir le chlore sur un fluorure ; au lieu d'isoler le fluor, nous préparerons un fluochlorure. Employons l'oxygène, nous ferons un oxyfluorure. Cette propriété nous explique l'insuccès des essais de Louyet, des frères Knox et d'autres opérateurs. Même en agissant sur des fluorures secs, dans une atmosphère de chlore, de brome ou d'iode, nous aurons plutôt des composés ternaires que du fluor

libre. Ce fait a été nettement mis en évidence par M. Frémy. Et le mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles tentatives. Depuis 1856, date de la publication du mémoire de M. Frémy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et sur l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt. Cependant, en 1869, un chimiste anglais, Gore, reprend avec méthode l'étude de l'acide fluorhydrique. Il part de l'acide fluorhydrique anhydre préparé par la méthode de M. Frémy; il détermine son point d'ébullition, sa tension des vapeurs aux différentes températures, enfin ses principales propriétés. Son mémoire est d'une exactitude remarquable. Des nombreuses recherches de Gore, nous ne retiendrons pour le moment que les suivantes, sur lesquelles je veux appeler votre attention.

Ce savant électrolyse dans un appareil spécial de l'acide fluorhydrique anhydre contenant une petite quantité de fluorure de platine, de telle sorte qu'il puisse recueillir les gaz produits à chaque électrode; il voit au pôle négatif se dégager de l'hydrogène en abondance, tandis que la tige qui terminait le pôle positif était rongée avec rapidité. Ce phénomène était identique à celui obtenu par M. Frémy dans l'électrolyse du fluorure de calcium. Gore vérifie ensuite cette observation de Faraday, que l'acide fluorhydrique contenant de l'eau laisse passer le courant, mais que l'acide fluorhydrique absolument pur, bien anhydre, n'est nullement conducteur. Dans une de ses expériences, Gore essaye d'électrolyser de l'acide fluorhydrique qui, par suite d'une impureté, était bon conducteur, et, voulant éviter l'usure de l'électrode de platine, il y substitue une baguette de charbon. Ce charbon, il le prépare avec soin en chauffant dans un

courant d'hydrogène un bois dense, qui lui fournit une tige sonore, bonne conductrice de l'électricité. Une fois l'appareil monté, il commence l'expérience; aussitôt une violente explosion se produit; les morceaux de charbon sont brisés et projetés aux extrémités du laboratoire. Gore répète l'expérience plusieurs fois; le résultat est toujours le même. Nous pouvons aujourd'hui donner l'explication de ce phénomène.

Le charbon qu'il préparait ainsi par distillation d'un bois très dur était rempli d'hydrogène. Vous savez tous, messieurs, combien les gaz se condensent avec facilité dans le charbon; les belles expériences de M. Melsens l'ont établi d'une façon très nette.

Lorsque l'on électrolysait ensuite de l'acide fluorhydrique conducteur, en plaçant au pôle positif un semblable charbon, il se dégagait du fluor qui s'unit à l'hydrogène, comme nous le verrons plus loin en produisant une violente détonation. Dans cette expérience de Gore, une petite quantité de fluor avait été mise en liberté et c'est à sa combinaison avec l'hydrogène occlus dans le charbon que l'explosion était due.

Dans ses dernières années, M. de Laurencel avait songé à faire réagir à nouveau le chlore sur le fluorure de mercure. Il voulait non seulement reprendre l'expérience de Louyet, mais la répéter dans un appareil de fluorine tel qu'il fût possible de faire réagir le chlore sur une très grande surface de fluorure de mercure. M. de Laurencel se rendit dans les Pyrénées, choisit lui-même des échantillons de fluorine d'une grande pureté et fit faire l'appareil que vous avez sous les yeux. On se figure difficilement ce qu'un semblable travail présente de délicat; pour vous le faire comprendre, je n'aurai qu'à vous dire que l'appareil terminé est revenu à une trentaine de mille francs. Il se compose, comme vous le voyez par ce dessin, d'une chambre à réaction

portant sur une grille en fluorine de nombreux fragments de fluorure de mercure.

Le chlore arrive par un tube en fluorine et les gaz recueillis, conduits par des tubes de même substance, se rendent dans ce bloc de fluorure de calcium incolore où des parties amincies doivent permettre de voir la couleur du gaz obtenu. Malheureusement M. de Laurencel ne put effectuer son expérience; la mort vint interrompre ses recherches, et je dois ce bel appareil à l'obligeance de M. le docteur Bouchard qui a bien voulu me le prêter pour tenter l'expérience que son ami n'a pas eu le temps de faire. Il est probable que nous obtiendrons dans cette réaction non pas un déplacement du fluor par le chlore, mais bien, comme je vous le disais précédemment, un produit d'addition, un fluochlorure de mercure. Quoi qu'il en soit, l'expérience mérite d'être reprise et exécutée avec soin.

Enfin, pour terminer cet historique déjà bien long, je vous rappellerai les recherches si intéressantes de M. Guntz sur la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique en présence des bases et sur la chaleur de formation du fluorure de silicium.

Et maintenant, messieurs, j'arrive aux expériences nouvelles dont j'ai à vous entretenir.

Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres composés similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

Il me semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore, en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à

l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

Ne doit-il pas en être de même pour le fluor ?

Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Frémy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

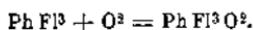
Je me suis adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et j'ai été frappé, dès ces premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production.

J'estimais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces longues recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction ; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris des recherches sur les composés du fluor et du phosphore.

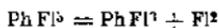
Je vous ai exposé l'année dernière ces travaux, et, après avoir étudié le trifluorure de phosphore Ph F_3

et le pentafluorure Ph F^5 , j'ai porté toute mon attention sur les réactions qui permettaient d'espérer un dédoublement. J'ai fait cette expérience, à laquelle avait songé Humphry Davy, de faire brûler le trifluorure de phosphore dans l'oxygène, et je me suis aperçu qu'il n'y avait pas eu de formation d'acide phosphorique et de mise en liberté du fluor, comme l'espérait le savant anglais, mais que le trifluorure et l'oxygène s'étaient unis pour donner un corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore.



N'était-ce pas là un nouvel exemple de cette facilité que possède le fluor de fournir des produits d'addition?

J'ai tenté alors, mais inutilement, l'action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. Cependant le pentafluorure de phosphore découvert par M. Thorpe a pu être dédoublé par de très fortes étincelles en trifluorure et fluor.



Cette expérience était faite dans une éprouvette de verre, sur la cuve à mercure; vous pensez bien qu'immédiatement, il se produisait du fluorure de mercure et du fluorure de silicium. On ne pouvait pas espérer dans ces conditions conserver le fluor, même noyé dans un excès de pentafluorure. J'ai alors songé à une autre réaction.

On savait, depuis les recherches de M. Frémy, que le fluorure de platine produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins se décomposait sous l'influence d'une température élevée. Ayant constaté que les fluorures de phosphore sont facilement absorbés à chaud par la mousse de platine, avec production finale de phos-

phure de platine. nous avons pensé que ce procédé de préparation du fluorure de platine permettrait d'isoler le fluor. En chauffant peu d'abord, l'absorption du fluorure de phosphore, par exemple, donnerait un mélange de phosphure et de fluorure de platine, et, la quantité de ce dernier étant assez grande, une élévation de température pourrait en dégager le fluor. Ces expériences et d'autres analogues ont été tentées dans les conditions les plus propres à en assurer le succès; elles ont fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor.

En même temps que se poursuivaient les études précédentes, je préparais le trifluorure d'arsenic qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté; je déterminais ses constantes physiques ainsi que quelques propriétés nouvelles, et j'apportais tous mes soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

Le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblait se prêter, dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

J'ai dû, à quatre reprises différentes, interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le manie-ment est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences.

Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par 90 éléments Bunsen. Dans ces conditions, le courant passe d'une façon continue; l'arsenic se dépose à l'état pulvérulent au pôle négatif, et l'on voit se former sur l'électrode positive des bulles gazeuses qui montent dans le liquide,

mais sont absorbées presque aussitôt. Le fluor mis en liberté est repris de suite par le trifluorure d'arsenic AsF_3 qui passe à l'état de pentafluorure AsF_5 . Cette expérience, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor ; mais elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides, et elle m'a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

Pour arriver à l'électrolyse de l'acide fluorhydrique, j'avais fait faire un petit appareil que vous avez sous les yeux et qui est formé d'un tube en U en platine portant sur chaque branche un tube abducteur placé au-dessus du niveau du liquide.

Les deux ouvertures de ce tube en U devaient être fermées par des bouchons de liège imbibés au préalable de paraffine, ainsi que nous l'avions fait dans toutes nos expériences sur l'électrolyse du fluorure d'arsenic.

Un fil de platine traversait chaque bouchon et était mis en communication avec une pile de cinquante éléments Bunsen.

Nous avons préparé tout d'abord de l'acide fluorhydrique pur et anhydre et nous avons vu que ce liquide, ainsi que l'avait indiqué Faraday et ensuite Gore, ne conduisait nullement le courant.

L'expérience a été variée de bien des façons, le résultat est toujours le même. Avec le courant fourni par 90 éléments Bunsen, la décomposition ne se produit que lorsqu'on s'adresse à un acide hydraté, et cette décomposition s'arrête aussitôt que toute l'eau a été séparée en hydrogène et oxygène. Il semblait donc impossible d'obtenir, par ce procédé, le dédoublement de l'acide fluorhydrique en ses éléments : hydrogène et fluor.

Je me suis souvenu, à ce moment, que dans les études précédentes sur le fluorure d'arsenic, j'avais essayé de rendre ce liquide bon conducteur en l'addi-

tionnant d'une petite quantité de fluorure de manganèse ou de fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce procédé fut appliqué à l'acide fluorhydrique, et c'est alors qu'après trois années de recherches, j'arrivai à la première expérience importante sur l'isolement du fluor.

L'acide fluorhydrique contenant du fluorhydrate de fluorure de potassium se décompose sous l'action du courant, et, dans l'appareil que vous avez sous les yeux, on peut obtenir, au pôle négatif, un dégagement régulier de gaz hydrogène. Qu'obtient-on au pôle positif? Rien. Une légère augmentation de pression, voilà tout. Seulement, en démontant l'appareil, on remarque que le bouchon de liège du pôle positif a été brûlé, carbonisé, sur une profondeur d'un centimètre. Le bouchon de liège paraffiné du pôle négatif n'a pas été altéré. Il s'est donc dégagé au pôle positif un corps agissant sur le liège avec une activité toute différente de celle de l'acide fluorhydrique. Je dois ajouter qu'afin de diminuer la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique, nous avons refroidi ce liquide dans nos expériences au moyen de chlorure de méthyle qui, par une rapide évaporation, nous produit un froid de -50° .

Il a fallu, vous le comprenez bien, modifier l'appareil et particulièrement la fermeture du tube en U. Les bouchons en fluorine à frottement doux ne m'ont pas donné de bons résultats. La gomme laque ou la gutta-percha dont on les entourait était rapidement perforée par le corps produit au pôle positif. On dut alors recourir à une fermeture gazeuse, au moyen de pas de vis en platine, et voici, après bien des tâtonnements, comment l'expérience fut enfin disposée.

On projette, en ce moment, sur cet écran, une coupe de ce dernier appareil. Le tube en U en platine est fermé, comme vous pouvez le voir, par des bouchons à vis. Chacun de ces bouchons est formé par un cylin-

dre de spath fluor, bien serti dans un cylindre creux de platine, dont l'extérieur porte le pas de vis. Chaque bouchon de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine iridié (à 10 pour 100 d'iridium), moins attaquable que le platine pur. Ces tiges, plongeant par leur extrémité inférieure dans le liquide, servaient d'électrodes. Enfin deux ajutages en platine soudés à chaque branche du tube, au-dessous des bouchons, par conséquent au-dessus du niveau du liquide, permettaient aux gaz dégagés par l'action du courant de s'échapper au dehors. Nous devons ajouter qu'à chaque expérience, après avoir vissé les bouchons, on les recouvrait d'une couche de gomme laque.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, on commence par préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium en prenant toutes les précautions indiquées par M. Frémy. Lorsqu'on a obtenu ce sel pur, on le dessèche au bain-marie à 100°, et la capsule qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours et le vide est toujours maintenu dans les cloches à 0^m,02 de mercure environ.

Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé est beaucoup moins déliquescent que le fluorure.

Lorsque le fluorhydrate est bien sec, il est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant

une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. Le récipient de platine est alors adapté à la cornue, et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur. On entoure ensuite ce récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à $19^{\circ},5$, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

Pendant cette opération, le tube en U en platine, desséché avec le plus grand soin, a été fixé au moyen d'un bouchon dans un vase de verre cylindrique et entouré de chlorure de méthyle. Jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber par l'un des tubes latéraux dans le récipient même où il s'est condensé.

Dans quelques expériences nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U entouré de chlorure de méthyle; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

Lorsqu'on a fait pénétrer, à l'avance, un volume déterminé d'acide fluorhydrique liquide dans le petit appareil en platine, refroidi par le chlorure de méthyle en ébullition tranquille, à la température de -23° , on fait passer dans les électrodes le courant produit

par 20 éléments Bunsen, grand modèle, montés en série. Un ampère-mètre placé dans le circuit permet de se rendre compte de l'intensité du courant.

Si l'acide fluorhydrique renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégaga tout d'abord au pôle positif de l'ozone, qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à l'ampère-mètre, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 25 ampères était totalement arrêté.

Afin de rendre ce liquide conducteur, nous y avons alors ajouté, avant l'expérience, une certaine quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium séché et fondu; environ 3 grammes pour 10 centimètres cubes d'acide. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon continue et l'on obtient : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore et présentant tous les caractères de l'hydrogène; au pôle positif, un gaz incolore d'une odeur pénétrante très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux, et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

Ce gaz est doué de propriétés très énergiques :

Le soufre s'enflamme à son contact.

Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorures de phosphore.

L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence.

Le carbone semble être sans action.

Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles, en

fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore. La petite quantité de carbone et d'aluminium qu'il contient entrave la combinaison. Pour faire ces différentes expériences, il suffit de placer les corps solides dans un petit tube de verre et de les rapprocher de l'extrémité du tube de platine par lequel se dégage le fluor. On peut aussi répéter ces expériences en mettant de petits fragments des corps solides à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

Ce gaz décompose l'eau à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone; il enflamme le sulfure de carbone et, recueilli dans une capsule de platine remplie de tétrachlorure de carbone, il fournit un dégagement continu de chlore.

Le chlorure de potassium fondu est attaqué à froid, avec dégagement de chlore.

En présence du mercure, l'absorption est complète, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair. Le potassium et le sodium deviennent incandescents et fournissent des fluorures.

D'une façon générale, les métaux sont attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes. Cela tient, pensons-nous, à ce que la petite quantité de fluorure métallique formé empêche l'attaque d'être plus profonde. Le fer et le manganèse en poudre légèrement chauffés brûlent en fournissant des étincelles.

Les corps organiques sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

En opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir à chaque pôle un rendement de 1^{litre},5 à 2 litres de gaz par heure.

Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil en platine, avec une violente détonation.

Nous nous sommes assuré par des expériences directes, faites au moyen d'ozone saturé d'acide fluorhydrique, qu'un semblable mélange ne produit aucune des réactions décrites précédemment. Il en est de même de l'acide fluorhydrique, gazeux. Nous ajouterons que l'acide fluorhydrique employé ainsi que le fluorhydrate de fluorure étaient absolument exempts de chlore. Enfin, on ne peut pas objecter que le nouveau gaz produit soit un perfluorure d'hydrogène; car, en présence de fer chauffé au rouge maintenu dans un tube de platine, il est absorbé entièrement sans dégagement d'hydrogène.

Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique rendu conducteur au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient donc au pôle négatif de l'hydrogène, et au pôle positif un dégagement continu d'un corps gazeux, présentant des propriétés nouvelles, doné d'affinités très énergiques : ce corps gazeux est le fluor.

Maintenant que l'on connaît les principales propriétés du fluor, maintenant que cet élément a pu être isolé, je suis convaincu que l'on trouvera, malgré l'énergie de ses réactions, de nouvelles méthodes de préparation.

Il est à croire que l'on arrivera à préparer le fluor par un procédé chimique fournissant de meilleurs rendements que le procédé électrolytique.

Le fluor aura-t-il jamais des applications?

Il est bien difficile de répondre à cette question. D'ailleurs, je puis le dire en toute sincérité, je n'y pensais guère au moment où j'ai entrepris ces recherches et je crois que tous les chimistes qui ont tenté ces expériences avant moi n'y pensaient pas davantage. Une recherche scientifique est une recherche de la vérité, et ce n'est qu'après cette première découverte que les idées d'application peuvent se produire avec utilité.

Il est évident que lorsqu'on voit les grandes transformations industrielles qui se font aujourd'hui sous nos yeux, on ne peut se prononcer sur cette question. Après la préparation de l'acier Bessemer, la fabrication du manganèse au haut fourneau, la production de l'alizarine de synthèse, le chimiste hésite toujours à nier la vitalité industrielle d'une réaction de laboratoire.

Quand on pense à la valeur qu'avaient certains métaux tels que le potassium et le sodium, lorsque Davy les préparait par voie électrolytique; quand on se rappelle que, par le procédé de Gay-Lussac et Thénard, ils revenaient à quelques milliers de francs le kilogramme et qu'aujourd'hui, grâce aux recherches de Henri Sainte-Claire Deville, ils ne coûtent plus que 10 à 20 francs, on n'ose plus dire qu'une réaction chimique ne saurait avoir d'applications industrielles.

Seulement, messieurs, et c'est par là que je termine, il est curieux de voir combien il faut d'efforts continus, de vues différentes, pour arriver à résoudre une de ces questions scientifiques. Je devrais dire plutôt pour faire progresser une de ces questions scientifiques, car en réalité un sujet n'est jamais fermé. Il reste toujours ouvert pour nos successeurs; nous ne faisons qu'ajouter un anneau à une chaîne sans fin.

L'avancement de la science est lent; il ne se produit qu'à force de travail et de ténacité. Et lorsqu'on est

arrivé à un résultat, ne doit-on pas, par reconnaissance, se reporter aux efforts de ceux qui vous ont précédé. de ceux qui ont lutté et peiné avant vous? N'est-ce pas en effet un devoir de rappeler les difficultés qu'ils ont vaincues, les vues qui les ont dirigés, et comment des hommes différents de pays et d'idées, de position et de caractère, mus seulement par l'amour de la science, se sont légué sans se connaître la question inachevée, afin qu'un dernier venu pût recueillir les recherches de ses devanciers, y ajouter, à son tour, sa part d'intelligence et de travail? Collaboration intellectuelle entièrement consacrée à la recherche de la vérité et qui se poursuit ainsi de siècle en siècle.

Ce patrimoine scientifique que nous cherchons toujours à étendre est une partie de la fortune de l'humanité; nous devons garder un souvenir reconnaissant à tous ceux qui lui ont donné la chaleur de leur cœur et le meilleur de leur esprit.

J'ajouterai encore un mot. Les recherches que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer ont été faites à la Faculté des sciences de Paris, dans le laboratoire de M. Debray. Non seulement ce savant a mis à ma disposition des appareils rares et coûteux, mais, ce dont je ne saurais trop le remercier, il n'a cessé de m'encourager de ses bienveillants conseils et son extrême bonté ne s'est jamais démentie un seul instant. Je dois ajouter d'ailleurs que j'ai trouvé à la Faculté des sciences toutes les facilités possibles de travail. M. Troost et M. Friedel allaient au-devant de mes désirs et grâce à l'extrême obligeance de ces savants, j'ai pu mener à bien et avec rapidité toutes ces expériences sur l'isolement du fluor.

LES
GROUPEMENTS CRISTALLINS

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. E. MALLARD

MESSIEURS,

J'ai accepté le très grand, mais très périlleux honneur de vous entretenir d'un sujet cristallographique, c'est-à-dire, je le crains, assez aride. Je me propose de vous parler des groupements cristallins, des lois qui les régissent, et des conséquences qu'on peut tirer de ces lois.

Il me faut d'abord, ne fût-ce que pour bien préciser les termes dont j'aurai à faire usage, vous rappeler la théorie rationnelle qui forme le fondement de la cristallographie. Créée à la fin du siècle dernier par le génie de l'abbé Haüy, elle a reçu sa forme définitive d'un savant, mort jeune encore, et dont je m'honore d'avoir suivi les leçons, de Bravais.

I.

THÉORIE CRISTALLOGRAPHIQUE GÉNÉRALE.

Structure des cristaux homogènes. — Tous les cristaux ne sont pas homogènes, et le but principal que j'ai en

vue est précisément d'étudier avec vous ceux qui ne le sont pas. Mais l'observation nous montre que de nombreux cristaux possèdent l'homogénéité, et c'est de ceux-là seulement que s'occupe la théorie générale.

Dans un cristal homogène, une portion, si petite qu'elle soit, supposée isolée du reste de la masse, jouit des mêmes propriétés, quelle que soit la région du cristal où elle ait été prise. En outre, les propriétés physiques pour lesquelles on a à considérer une direction, telles que les propagations lumineuse et calorifique, sont identiques pour toutes les directions parallèles entre elles, tandis qu'elles varient en général lorsque la direction varie.

Il est très aisé de voir qu'un cristal ne peut jouir de semblables propriétés qu'à la condition d'être composé d'un nombre très grand de petites masses matérielles, toutes identiques entre elles et ayant dans l'espace même orientation. La plus petite masse possible satisfaisant à cette condition est la *molécule cristalline*, qu'il ne faut pas confondre avec la molécule chimique dont elle peut être un certain multiple.

Il ne reste plus qu'à voir quelles positions les molécules cristallines occupent dans l'espace.

Considérons à cet effet dans la molécule cristalline un point quelconque, son centre de gravité par exemple, pour fixer les idées. Si nous menons la droite qui passe par deux de ces centres de gravité A et B (fig. 1), supposés contigus, l'homogénéité de la substance nous force d'admettre qu'il y aura un autre centre de gravité en C, sur la même droite et à une distance de B égale à la distance de B à A, car autrement le cristal, n'étant pas organisé en B comme il l'est en A, ne serait pas homogène. Le même raisonnement pouvant se continuer indéfiniment, nous voyons que la ligne AB, que l'on appelle une *rangée*, contient un nombre infini de centres de gravité moléculaires équi-

distants ; l'équidistance de ces centres est le *paramètre* de la rangée.

Si d'ailleurs nous supposons le plan de la figure passant par un centre A contigu de A', A' doit comme A appartenir à une rangée parallèle à AB et de même paramètre. De plus, la ligne qui passe par A et A' doit former une nouvelle rangée dont le paramètre est AA'.

Dans le plan considéré, les centres de gravité sont donc disposés en quinconce, formant les nœuds d'un

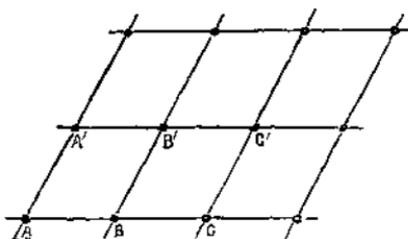


Fig. 1.

certain réseau dont les mailles parallélogrammiques sont toutes égales entre elles. Un tel plan est un *plan réticulaire*.

Si enfin nous prenons, en dehors de ce plan un autre nœud A'' (fig. 2) supposé contigu de A, AA'' sera une nouvelle rangée ayant AA'' pour paramètre, et A'' appartiendra à un plan réticulaire identique et parallèle au plan ABA'.

En résumé, il est clair que les centres de gravité moléculaires forment dans l'espace les nœuds d'un certain système réticulaire (en étendant par analogie la définition d'un réseau) à maille parallélépipédique, représenté figure 2, et qu'on se figure très aisément en imaginant des parallélépipèdes tous égaux et également orientés, empilés côte à côte de manière à combler l'espace.

On peut mener à travers un semblable système réticulaire un nombre très grand de *plans réticulaires*. Le cristal est limité par un certain nombre de ces plans réticulaires dont les inclinaisons mutuelles dépendent de la forme du système réticulaire, c'est-à-dire de celle de son *parallélépipède élémentaire*.

Telle est la théorie qui sert de fondement à toute la cristallographie. Elle est absolument nécessaire dès

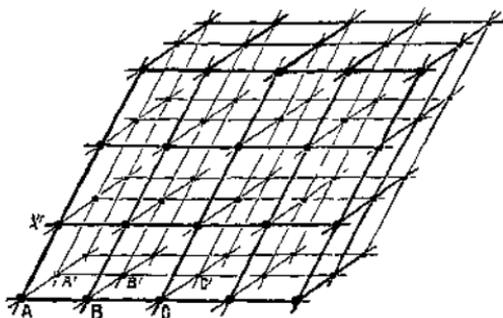


Fig. 2.

qu'on admet l'homogénéité du cristal ; elle a d'ailleurs été pleinement vérifiée par l'expérience.

Un des principaux objets que se proposent les cristallographes dans leurs observations est de déterminer pour chaque substance la forme de la maille parallélépipédique qui définit son système réticulaire, et qui est pour cette substance une caractéristique d'une importance considérable.

On peut donner à la théorie un autre énoncé, au fond parfaitement identique, mais qui, dans certains cas, a l'avantage de présenter à l'esprit une image plus nette.

On peut évidemment joindre les centres des mailles parallélépipédiques du système réticulaire par des

droites parallèles aux rangées de ce système, et l'on obtient ainsi un nouveau système réticulaire qui n'est autre que le premier transporté parallèlement à lui-même. Les centres de gravité moléculaires sont situés aux centres des mailles parallépipédiques de ce nouveau système. C'est d'ailleurs ce dont on se rend très nettement compte en plan sur la figure 3.

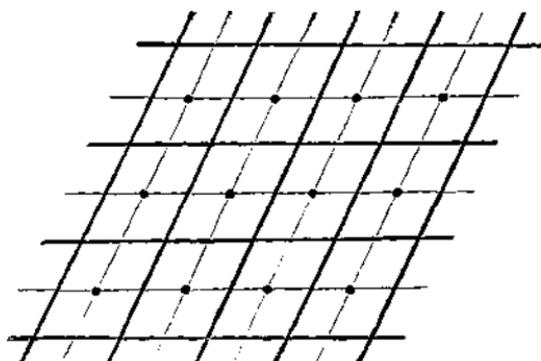


Fig. 3.

Le cristal se trouve ainsi partagé en un nombre très grand de petites *cellules* parallépipédiques ayant chacune dans son intérieur une molécule cristalline dont le centre de gravité occupe le centre de la cellule.

Les parois de ces cellules ne sont pas réelles, bien entendu ; elles n'ont qu'une existence de raison et ne servent qu'à nous représenter, par une figure simple, l'arrangement intérieur du corps, c'est-à-dire la position respective des molécules.

Si nous pouvions isoler une semblable cellule avec sa molécule au centre, sans modifier les actions qui s'exercent sur sa surface, nous aurions un petit corps qui jouirait exactement des mêmes propriétés physiques que le cristal entier. Nous lui donnerons le nom

de *particule*, pour employer un mot déjà employé par Ampère dans un sens analogue.

La *particule* est composée de la cellule et de la molécule qu'elle enveloppe.

De la symétrie cristalline. — Par l'observation des faces qui limitent le cristal, et par l'étude de leurs inclinaisons mutuelles, le cristallographe parvient à déterminer la forme de la cellule. Mais il lui semble interdit, sans sortir de l'objet de ses études, d'affirmer quoi que ce soit sur la molécule cristalline. Il paraît condamné à s'arrêter à l'enveloppe sans rien connaître du contenu.

Heureusement les notions de symétrie viennent permettre, non pas de pénétrer les mystères de ce petit espace qui contient tous les secrets de la matière, mais d'y jeter au moins un coup d'œil.

Un corps est symétrique quand il possède quelque élément de symétrie, centre, plan ou axe.

Vous savez tous ce qu'est un centre ou un plan de symétrie ; la définition précise de l'axe de symétrie est moins connue. C'est une droite telle qu'en faisant tourner le corps autour de cet axe d'une fraction de tour, le corps se trouve restitué, c'est-à-dire semble, après la rotation, ne pas avoir changé de position. L'axe de symétrie est binaire, ternaire, quaternaire ou sénaire, suivant que la restitution du corps a lieu après $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/6$ de tour. L'axe central d'un prisme droit à base hexagonale régulière est un axe sénaire.

Un élément de symétrie qui appartient à la particule appartient nécessairement à tout le cristal (1) et se manifeste ainsi par des propriétés physiques et mor-

(1) La réciproque de cette propriété ne peut être établie sans quelques restrictions secondaires que je suis forcé de passer ici sous silence.

phologiques observables. D'autre part, un élément de symétrie ne peut appartenir à la particule sans être commun à la cellule et à la molécule.

Un élément de symétrie observé dans un cristal appartient donc à la molécule cristalline, dont nous serons ainsi amenés à affirmer une certaine propriété. Ce n'est guère sans doute, et notre connaissance de la molécule reste encore singulièrement courte ; mais en pareille matière, peu, c'est déjà beaucoup.

Il est donc fort important de pouvoir déterminer avec certitude les éléments de symétrie d'un cristal. Il faut remarquer que ces éléments doivent régir toutes les propriétés physiques sans exception, car si, par une rotation convenable autour d'un axe de symétrie, le cristal est restitué, cellules et molécules, il faut bien que les propriétés physiques soient les mêmes avant et après la rotation. On peut même dire qu'à la rigueur on ne peut affirmer dans un cristal la présence d'un élément de symétrie, qu'après avoir constaté que cet élément régit *toutes* les propriétés physiques.

Dans la pratique, il suffit d'observer deux propriétés physiques n'ayant pas entre elles de lien nécessaire comme celles de la forme extérieure et celles de la biréfringence optique.

Je ne puis entrer dans la description des procédés au moyen desquels on constate les propriétés biréfringentes cristallines dont l'étude prend une importance chaque jour croissante. Je me bornerai à rappeler que ces propriétés peuvent être définies par un certain ellipsoïde qui peut être considéré comme l'une des caractéristiques les plus importantes de la particule. La biréfringence suivant une direction est donnée par la forme de l'ellipse découpée dans l'ellipsoïde optique par le plan normal à la direction et passant par le centre.

Cet ellipsoïde doit avoir au moins la symétrie de la particule ; tout axe binaire de celle-ci est un axe de l'ellipsoïde ; tout axe ternaire, quaternaire ou sénaire de la particule est un axe de révolution de l'ellipsoïde qui est une sphère quand la particule a plus d'un axe quaternaire, c'est-à-dire quand elle a la symétrie cubique.

On déduit de là que la particule, et par conséquent le cristal, est uniréfringente quand elle a les éléments de symétrie du cube et qu'elle est uniréfringente suivant la direction de l'axe principal lorsque la particule a la symétrie du prisme droit à base carrée, à base régulière triangulaire, ou à base régulière hexagonale.

J'ai achevé, messieurs, ce trop long préambule, et je puis enfin entrer en matière.

II.

LOIS DES GROUPEMENTS CRISTALLINS.

Dès qu'une loi rationnelle a été déduite de certains faits expérimentaux, en général très simples, qu'on en a vérifié l'exactitude et tiré les principales conséquences, il n'y a rien de plus urgent que de rechercher curieusement et d'étudier avec soin les cas particuliers auxquels la théorie ne s'applique pas. Ces cas-là nous révèlent inévitablement en effet des propriétés de la matière autres que celles qui ont servi de base à la théorie.

La théorie des cristaux homogènes nous a montré quelles étaient, dans ces cristaux, les positions d'équilibre que prennent les molécules dans l'espace sous l'influence de leurs actions mutuelles.

L'étude des cristaux non homogènes doit nous amener à constater la possibilité d'autres positions moléculaires d'équilibre, non moins intéressantes que les premières.

L'observation montre que les cristaux non homogènes, mais constitués par la même substance, sont formés par l'association de portions homogènes, toutes disposées suivant la même loi réticulaire et ne différant entre elles que par leurs orientations.

Une semblable association est un *groupement cristallin*.

Ces groupements peuvent se partager en deux classes : les *macles* et les *groupements par pénétration*. Nous parlerons d'abord des premiers.

1° **Des macles.** — Les macles sont les groupements cristallins les plus anciennement connus. Ils ont été étudiés et définis avec précision par Romé de l'Isle, l'un des précurseurs d'Haüy.

Dans une macle deux individus cristallins sont groupés de manière à avoir une face cristalline commune, et de façon que, par rapport à cette face commune, l'un des systèmes réticulaires est symétrique de l'autre.

Nous représentons schématiquement l'un des cristaux A (fig. 4) par l'un de ses plans réticulaires, supposé, pour plus de simplicité, perpendiculaire au plan de macle PP. Au centre de chacune des cellules, nous figurons conventionnellement les molécules par de petites droites égales et parallèles. L'autre individu cristallin B sera représenté par une figure exactement symétrique de la première par rapport à PP.

Si nous considérons les deux rangées de particules contiguës et séparées par le plan de macle, leur position respective nous révèle la possibilité dans un cristal d'une position moléculaire d'équilibre autre que

celle que nous fait connaître la théorie générale. Dans cette position, les particules juxtaposées, au lieu d'être parallèles, sont symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan mené à égale distance de deux plans réticulaires. Nous pouvons désigner la position d'équi-

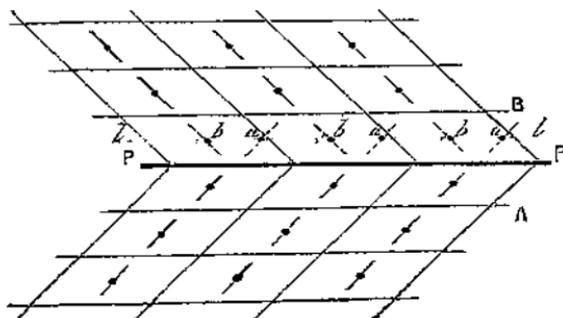


Fig. 4

libre conforme à la théorie, par le nom de *position parallèle*, celle que nous venons de constater sera la *position symétrique*.

On peut d'ailleurs remarquer que ce nouveau mode d'empilement des particules peut coexister avec le premier, sans que l'empilement résultant cesse d'être apte à combler l'espace.

Si nous étudions plus particulièrement la position des molécules cristallines de part et d'autre du plan de macle, nous verrons que, dans le cristal B, les centres de gravité moléculaires situés dans le plan ll seraient en aa , si les molécules étaient dans la position parallèle d'équilibre; ils sont en bb dans la position symétrique.

Si les faces moléculaires qui maintiennent les centres de gravité à leurs distances respectives dans le plan ll sont suffisamment énergiques, nous pouvons concevoir qu'en agissant sur quelques-unes des molécules du plan dans un sens convenable, nous parviendrons

à donner au plan tout entier une certaine translation parallèle à la rangée ab . Pendant cette translation, un centre de gravité, tel que a , déplacé de sa position d'équilibre, pourra être amené en un point tel qu'abandonné à lui-même, il tende à prendre non plus la position d'équilibre parallèle a , mais la position d'équilibre symétrique b ; l'équilibre exigeant d'ailleurs que la molécule exécute en même temps une rotation convenable autour de son centre de gravité.

On conçoit donc la possibilité, en imprimant aux molécules du plan ll une impulsion suffisamment énergique, de les faire passer de la position d'équilibre parallèle à la position d'équilibre symétrique dans laquelle elles se fixeront d'elles-mêmes.

Bien qu'on conçoive la possibilité d'un semblable phénomène, il paraît chimérique d'en tenter la réalisation. Rien cependant n'est plus simple. M. Reusch est le premier qui ait tenté et réussi cette étonnante expérience; M. Baumhauer lui a donné une forme plus saisissante.

Il prend un fragment de spath d'Islande (fig. 5) et le clive de manière à obtenir un prisme un peu allongé dont les faces latérales soient sensiblement égales. Il le pose sur une table de manière qu'il repose par l'une de ses arêtes obtuses culminantes EF , et il appuie sur l'arête opposée, en B , avec une lame de couteau placée perpendiculairement à l'arête. La lame entre dans le cristal, chassant en quelque sorte devant elle, à gauche, une portion du cristal qui prend d'elle-même, par rapport au plan vertical, une inclinaison inverse de celle qu'elle possédait primitivement. Lorsque la lame a pénétré jusqu'aux deux autres arêtes horizontales du prisme, après avoir traversé celui-ci sur la moitié de son épaisseur, on constate avec étonnement que toute la portion $AabcdB$ est venue prendre la position $A'abcdB'$ qui se trouve exactement

en position de macle par rapport à la portion $Eab cdF$ restée fixe du prisme. Dans ce mouvement auquel chaque molécule a dû participer, non seulement la

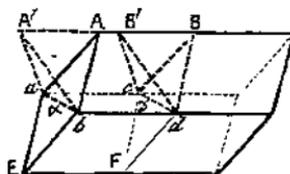


Fig. 5.

solidité du cristal n'a pas été compromise, mais encore les faces, de formation toute mécanique, comme $A'B'bd$ et $A'ab$, ont un poli cristallin si parfait qu'il est à peine possible de les distinguer des faces non modifiées du cristal. Enfin, la portion du cristal $A'abcdB'$ a toutes les propriétés optiques et cristallographiques d'un cristal de spath ordinaire. Il y a des clivages parallèles aux faces $A'ab$, $A'B'bd$, $A'B'ac$; il y a un axe optique partant de B' et situé à égale distance des arêtes $B'A'$, $B'c$, $B'd$, etc.

L'explication du phénomène est très simple si l'on

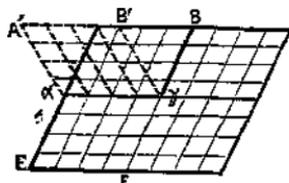


Fig. 6.

jette les yeux sur la figure 6 qui représente le réseau des centres de gravité dans le plan vertical de symétrie du prisme. La lame de couteau en pénétrant dans le prisme a chassé successivement vers la gauche chacun des plans réticulaires horizontaux et les a forcés à prendre la position d'équilibre symétrique.

Aucun exemple n'est plus propre à démontrer la réalité de toutes nos conceptions sur la structure intérieure des cristaux.

Nous ne quitterons pas ce sujet sans remarquer que lorsqu'une macle s'est produite, l'individu cristallin maculé a acquis un plan de symétrie. Ce plan de symétrie est très différent par sa nature de ceux qu'on a en vue lorsqu'on dit qu'un cristal possède un plan de symétrie. Dans ce dernier cas en effet, chaque parti-

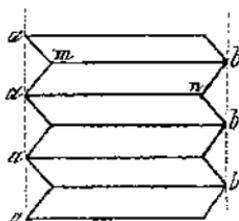


Fig. 7.

cule a son plan de symétrie, et chaque plan de symétrie de la cellule est un plan de symétrie du cristal, qui a ainsi une infinité de plans de symétrie parallèles entre eux. Le plan de symétrie est alors défini par sa direction et non, comme dans la macle, par sa position absolue dans l'espace.

Mais une macle peut se répéter un très grand nombre de fois comme dans la figure schématique ci-dessus (fig. 7), et chaque fois un nouveau plan de symétrie se produit.

Si le nombre des macles devient très grand, les points $aa..$, $bb..$ se rapprocheront de manière à figurer des plans cristallins parallèles, perpendiculaires aux plans de macle, et seulement accidentés par des stries très nettes dues aux gouttières ama , bmb . Le cristal paraîtra presque avoir acquis un élément de symétrie nou-

veau, à savoir un plan de symétrie parallèle au plan de macle.

Ceci n'est point une déduction purement théorique, car les feldspaths tricliniques, tels que l'albite, l'oligoclase, le labrador, le microcline, etc., présentent précisément ce mode de structure.

On voit ainsi que les macles paraissent se présenter, à un certain point de vue, comme un artifice dont se sert la nature pour rapprocher les cristaux d'une symétrie à laquelle la symétrie de leur particule ne leur donne point droit.

2° **Des groupements par pénétration.** — Abordons maintenant le second mode de groupement. Il n'est pas général comme le premier qui peut être réalisé par tous les cristaux; il ne peut s'appliquer qu'à ceux dans lesquels la symétrie de la cellule est supérieure à celle de la molécule, et qu'on appelle *pseudo-symétriques*.

Un cristal est pseudo-quadratique, par exemple, si sa cellule ayant la forme d'un prisme droit à base carrée,

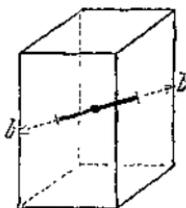


Fig. 8.

la molécule qu'elle contient a seulement une symétrie rhombique. Nous pouvons représenter schématiquement une semblable molécule par une ligne droite passant par le centre et dirigée suivant un axe binaire du prisme carré, c'est-à-dire suivant une droite bb

(fig. 8), joignant les milieux de deux arêtes latérales opposées.

Dans ce cas et dans tous les cas semblables, la position de la cellule ne définit pas suffisamment celle de la particule. En effet, si nous faisons tourner la cellule autour d'un des axes de symétrie qui lui appartient et qui manque à la molécule, la cellule sera restituée, mais non pas la molécule, ni par conséquent la particule. Sans que la cellule change réellement ni de place, ni d'orientation, la particule peut ainsi prendre plusieurs orientations distinctes.

Ces orientations distinctes peuvent *géométriquement* entrer dans l'empilement des cellules qui produit le cristal, puisqu'elles ne sont pas accompagnées de modifications dans l'orientation des cellules. Au point de vue *physique*, cet empilement de particules qui n'ont de commun que le parallélisme des cellules paraît impossible, puisque, d'après notre théorie générale, l'équilibre moléculaire intérieur exige que les molécules, de même que les cellules, aient, dans toute la masse du cristal, des orientations parallèles.

Il est établi cependant par l'observation, qu'il suffit pour que *l'équilibre moléculaire intérieur du cristal puisse subsister, que les cellules empilées restent parallèles entre elles, les molécules pouvant d'ailleurs posséder toutes les orientations compatibles avec cette condition du parallélisme des cellules.*

Les cristaux qui présentent un semblable mode de structure ne sont plus homogènes; ils constituent des *groupements par pénétration.*

La théorie de ces groupements sera complète lorsque nous aurons ajouté que, pour que les particules soient susceptibles de produire des groupements de ce genre, il n'est nullement nécessaire que la cellule ait *rigoureusement* la forme symétrique qu'indique la théorie. L'observation montre qu'il suffit que la cellule ait ap-

proximativement cette forme. Des particules ayant pour cellule un prisme droit dont la base est un rhombe de 89° , de 88° , et même quelquefois de 87° , se comporteront comme si le rhombe était exactement de 90° .

Pour comprendre cette tolérance de la nature, il faut se rappeler que la cellule n'est pas un solide invariable; qu'elle est une forme fictive donnant une représentation géométrique des positions mutuelles d'équilibre des molécules, et que de très petites variations dans ces positions mutuelles, du genre de celles que l'on peut considérer comme se produisant dans les groupements, suffisent à modifier la forme de la cellule.

Une semblable tolérance n'est d'ailleurs pas sans exemple dans la science des cristaux. On sait depuis longtemps que des particules de substances isomorphes, ayant des cellules identiques, à *peu près seulement*, peuvent s'empiler dans un même individu cristallin pour former ce qu'on appelle un mélange isomorphe.

Il est intéressant de remarquer que les deux modes de groupements, *par macle* et *par pénétration*, pourraient être compris dans le même énoncé, en disant que *les particules cristallines peuvent s'empiler, sans tenir compte de l'orientation des molécules, à la seule condition que cet empilement régulier soit susceptible de combler l'espace*. Nous avons en effet remarqué que les macles réalisent cette condition.

Il faut enfin ajouter que la distinction entre les deux modes de groupements ne sera pas toujours aussi profonde qu'elle le paraît au premier abord, car il peut arriver et il arrive très souvent que deux particules en position de macle se trouvent aussi l'une par rapport à l'autre dans des positions compatibles avec un groupement par pénétration.

Nous allons maintenant montrer des exemples de

groupements par pénétration. Nous les choisirons successivement parmi les cristaux pseudo-quadratiques, pseudo-hexagonaux et pseudo-cubiques.

Groupements des cristaux pseudo-quadratiques.
— Prenons d'abord un cristal pseudo-quadratique dont la symétrie réelle est rhombique (1). Nous représentons schématiquement sa molécule, ainsi que nous l'avons fait plus haut, par une droite parallèle à une diagonale de la base.

La particule, représentée, pour plus de clarté, par sa projection sur sa base, est évidemment susceptible, dans un groupement par pénétration, des deux orientations figurées ci-dessous (fig. 9), et de ces deux-là seulement. Je désignerai ces deux orientations par les chiffres 1 et 2.

Si le cristal est homogène, c'est-à-dire si toutes les particules ont la même orientation, sa structure intérieure dans un plan parallèle à la base carrée sera représentée par le schéma de la figure 10.

Malgré sa forme carrée, on pourra s'apercevoir aisément que la symétrie réelle du cristal n'est pas celle du prisme carré, et, sans parler des phénomènes morphologiques ou physiques qui nous permettraient plus ou moins aisément de résoudre le problème, l'observation optique nous le montrera clairement. En effet, l'ellipsoïde optique caractéristique de la particule est, dans un prisme carré, de révolution autour de l'axe quadratique. La section de cet ellipsoïde perpendiculaire à l'axe est donc un cercle absolument comme si l'ellipsoïde était une sphère. Si nous découpons dans le prisme une lame parallèle à sa base, un rayon

(1) La symétrie rhombique est celle d'un prisme droit à base rhombe qui possède trois axes de symétrie binaires perpendiculaires entre eux, parallèles respectivement à la hauteur du prisme et aux deux diagonales de la base.

la traversant normalement à cette base se comportera ainsi comme si l'ellipsoïde était une sphère. Il n'y aura donc pas, pour ce rayon, de double réfraction, et la lame restera obscure, sous le microscope polarisant, entre les deux nicols croisés.

Si, au contraire, comme dans le cas que nous avons



Fig. 9.

supposé, l'axe vertical de la particule à base carrée n'est pas quaternaire, l'ellipsoïde est à trois axes inégaux ; la section faite par le plan parallèle à la base est une ellipse ; un rayon traversant normalement une lame parallèle à la base éprouve la double réfraction,

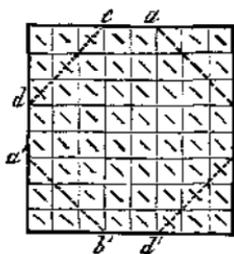


Fig. 10

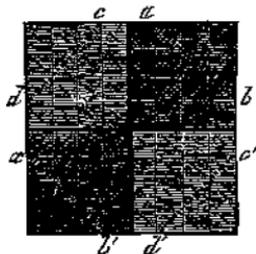


Fig. 11.

et la lame cristalline se colore de couleurs plus ou moins vives entre les deux nicols croisés.

Mais, d'après le principe général des groupements par pénétration, les deux orientations [1] et [2] des particules peuvent exister à la fois dans le même cristal. Si les deux orientations se partagent régulièrement l'un des plans réticulaires parallèle à la base, on pourra avoir, par exemple la distribution de la figure 11. Les deux orientations y sont réparties entre quatre

plages, deux à deux cristallographiquement parallèles et opposées par le centre.

Supposons un cristal dans lequel tous les plans réticulaires parallèles, superposés suivant une verticale à la base, affectent la même distribution ; découpons dans ce cristal une lame parallèle à la base, et portons-la sous le microscope polarisant. Un rayon lumineux traversant la lame normalement ne rencontre que des ellipsoïdes de même orientation. Or les ellipsoïdes des plages [1] ont le grand axe de leur ellipse parallèle à la base carrée, perpendiculaire sur celui des ellipsoïdes des plages [2]. On manifeste aisément cette particularité en plaçant au-dessus de la lame une autre lame cristalline, convenablement orientée, qui teint les plages [1] et [2] de couleurs différentes.

Il faut remarquer qu'avec la structure intérieure que nous avons supposée, le prisme carré a acquis un axe de symétrie quaternaire, car on peut faire tourner le cristal de $1/4$ de tour autour de son axe médian sans qu'il paraisse avoir changé de position. Le groupement a donc doué l'axe du cristal d'une symétrie plus élevée que celle qu'il possédait avant le groupement, de la même manière que la macle fait acquérir au cristal un plan de symétrie nouveau. Dans un cas, comme dans l'autre d'ailleurs, l'élément de symétrie nouveau n'est pas défini seulement par sa direction, il a encore dans l'espace une position déterminée.

La forme extérieure du cristal manifestera ce nouveau et supérieur degré de symétrie. Dans le cristal homogène, l'axe vertical du cristal étant seulement binaire, la production d'une face telle que ab , parallèle aux droites prises conventionnellement comme représentant les molécules, n'entraînait que la production d'une face parallèle $a'b'$, venant en coïncidence avec ab , après $1/2$ tour autour de l'axe vertical. Lorsque des faces semblables prennent naissance, la

vraie symétrie rhombique du cristal se manifeste morphologiquement.

Au contraire, dans le cristal groupé, la production d'une face ab entraîne celle de trois autres, avec lesquelles ab vient en coïncidence par des rotations successives de $1/4$ de tour. La symétrie quaternaire s'accuse ainsi d'une manière nette.

Mais nous avons supposé le cas simple d'une distribution très régulière, la même suivant toute la hauteur du cristal, des deux orientations [1] et [2]. Si notre principe général est vrai, si l'équilibre intérieur est possible lorsque deux particules juxtaposées sont d'orientation différente aussi bien que lorsqu'elles ont la même orientation, rien n'empêche que les deux orientations [1] et [2] soient réparties dans la masse du cristal d'une manière quelconque.

Dans ce cas, les phénomènes optiques pourront être extrêmement complexes et très difficiles à débrouiller. En effet, un rayon passant à travers le cristal va couper, dans ce cas, des ellipsoïdes optiques de directions différentes, et le phénomène qui en résultera sera en quelque sorte une moyenne entre les deux phénomènes qui se produiraient si les ellipsoïdes étaient parallèles, d'une part à l'orientation [1], d'autre part à l'orientation [2]. La moyenne dépendra d'ailleurs du rapport des quantités de chacun des deux ellipsoïdes traversés, et ce rapport peut varier suivant la direction du rayon, comme suivant la position absolue du rayon dans le cristal.

Ces apparences optiques étranges, qui ne paraissent régies par aucune loi, ont été et sont souvent encore, par certains cristallographes, rapportées à des causes fort mal définies, telles que la polarisation lamellaire de Biot, ou des tensions intérieures. Vous voyez que l'explication en est fort simple; et ce qui démontre qu'elle est la seule vraie, c'est que toutes les fois qu'on

peut arriver, en diminuant par exemple beaucoup l'épaisseur des plaques cristallines observées, à n'avoir plus, sur le parcours du rayon, que des ellipsoïdes parallèles, les phénomènes reprennent la netteté théorique.

C'est ainsi que le problème posé par les anomalies optiques du ferrocyanure de potassium a été résolu par M. Wyruboff qui, en clivant des prismes carrés de cette substance, dont les apparences optiques sont fort confuses, a pu isoler des lames homogènes et nettement rhombiques.



Fig. 12.

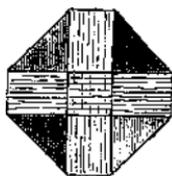


Fig. 13.

C'est ainsi encore que j'ai pu expliquer les anomalies optiques de l'apophyllite, très anciennement signalées par Brewster, et dont Biot avait donné une explication tout à fait erronée.

On va vous montrer la projection de deux lames de clivage d'apophyllite de Zacatecas. L'une (fig. 12), prise à la partie supérieure du cristal, montre un prisme carré ayant à peu près exactement le groupement régulier étudié plus haut (fig. 11). L'autre (fig. 13), prise dans la partie inférieure du même cristal, montre au centre une sorte de croix centrale qui reste à peu près noire, quelle qu'en soit l'orientation, entre deux nicols croisés. Dans ces plages, les deux orientations perpendiculaires se superposent en quantité presque égale, de sorte que la double réfraction due à l'une est sensiblement neutralisée par celle qui est due à l'autre. Mais les deux orientations s'isolent au contraire nettement

entre les branches de la croix et donnent lieu à des triangles qui se teignent de couleurs vives sous l'influence d'une lame sensible.

Ces phénomènes démontrent clairement que l'apophyllite n'est pas quadratique, comme on l'a cru longtemps, sur la foi des observations purement morphologiques, mais seulement pseudo-quadratique.

Cristaux pseudo-hexagonaux. — Les cristaux hexagonaux ou sénaires ont un ellipsoïde optique de révolu-

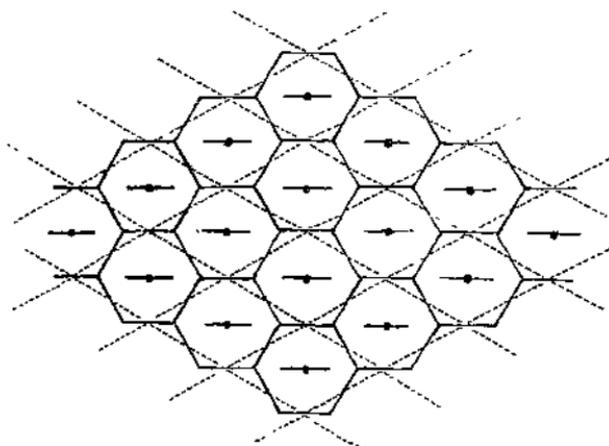


Fig. 14.

tion autour de l'axe sénaire. Leur réseau, dans un plan perpendiculaire à cet axe principal, a pour maille un rhombe dont l'angle est de 120° .

La maille parallépipédique est donc un prisme rhombique de 120° . Il est aisé de voir en effet sur la figure 14 qu'un semblable système réticulaire revient bien en coïncidence avec lui-même lorsqu'on le fait tourner de $1/6$ de tour ou de 60° autour d'un axe vertical. Mais la maille, ainsi choisie, ne manifeste pas la symétrie sénaire, et il est préférable de lui en substi-

tuer une autre, à base hexagonale, qu'on obtient très simplement, comme vous le verrez en jetant les yeux sur la figure 14. Ce changement est du reste parfaitement permis puisqu'il ne change rien à la position



Fig. 15.

des molécules, et que les nouvelles cellules se juxtaposent en remplissant l'espace.

La particule d'un cristal hexagonal peut donc être considérée comme ayant pour cellule un prisme hexagonal régulier.

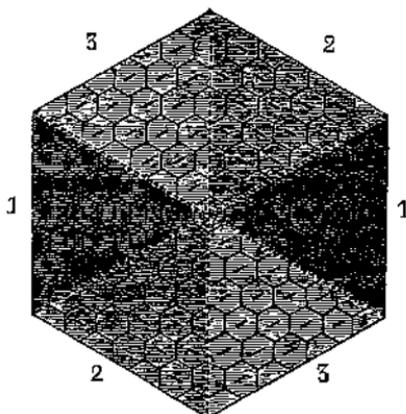


Fig. 16.

Lorsque le cristal est réellement hexagonal, la molécule qui occupe la cellule a une symétrie hexagonale. Si la molécule a une symétrie seulement rhombique, nous pouvons la figurer schématiquement, comme dans le cas précédent, par une ligne droite dirigée suivant une des diagonales du rhombe de

120°. La particule est alors seulement pseudo-hexagonale.

Les cristaux à la fois rhombiques et pseudo-hexagonaux sont extrêmement abondants, et l'on n'a, pour les exemples, que l'embarras du choix. Je citerai seulement l'aragonite, le sulfate de potasse, le chromate de potasse, la milarite, etc., etc.

Dans ces cristaux la particule peut prendre trois orientations distinctes (fig. 15), en faisant $1/6$ de tour autour de l'axe pseudo-binaire. Trois rotations de $1/6$ de tour ne font, il est vrai, que $1/2$ tour; mais puisque nous avons supposé que l'axe de la particule est réellement binaire, elle revient en coïncidence après $1/2$ tour, et nous n'obtenons plus ensuite d'orientation nouvelle.

De semblables particules peuvent donner un groupement régulier présentant la disposition de la figure 16 où 6 triangles s'assemblent au centre par leurs angles de 60° , les deux triangles opposés par le centre étant formés de particules parallèles.

Le sulfate de potasse, qui est rhombique et dont l'angle des faces est de $119^\circ 30'$, présente cette structure lorsqu'il est cristallisé dans certaines conditions. C'est en effet ce que montre très nettement la lame qu'on projette en ce moment devant vous.

Le plus souvent l'arrangement est beaucoup plus irrégulier. On voit bien encore des plages appartenant à trois orientations distinctes, et ces orientations sont toujours caractérisées par des ellipsoïdes optiques tels que l'un quelconque d'entre eux vient occuper une position parallèle à celle de l'un des deux autres après $1/3$ de tour. Mais ces plages peuvent être réparties d'une manière quelconque et très irrégulière, comme vous pouvez le voir sur les plaques d'aragonite ou de chromate de potasse et de soude qui sont projetées sous vos yeux.

Dans d'autres cristaux comme l'émeraude, la tourmaline ou le corindon, les trois orientations sont tellement mélangées et superposées qu'on ne constate plus, en général, que des phénomènes optiques confus et tout à fait irréguliers.

Cristaux pseudo-cubiques. — Nous prendrons maintenant un dernier exemple dans les cristaux pseudo-cubiques.

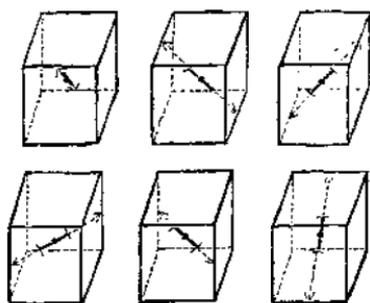


Fig. 17.

Nous choisirons un cas des plus fréquents, celui où la particule, ayant une cellule cubique, possède une molécule à symétrie rhombique et dont deux des axes binaires sont dirigés suivant deux des axes binaires du cube, c'est-à-dire suivant deux des lignes qui joignent les milieux de deux arêtes parallèles et opposées du cube ; l'autre axe binaire de la molécule est dirigé suivant un des axes quadratiques du cube, c'est-à-dire suivant une droite perpendiculaire à une face.

Nous pourrions représenter schématiquement la molécule par une petite ligne droite dirigée suivant un des axes binaires du cube comme dans la figure 17.

Il y a dans un cube 12 arêtes, parallèles deux à deux et par conséquent 6 axes binaires ; la molécule pourra successivement se placer de manière que la droite qui

la représente viennent coïncider avec chacun de ces six axes binaires. Il y aura donc 6 orientations distinctes, et 6 seulement, de la molécule pseudo-cubique. Ces 6 orientations sont représentées par les schémas ci-contre (fig. 17).

Ces 6 orientations peuvent être groupées régulièrement de la manière suivante. Imaginons une des formes les plus fréquentes des cristaux cubiques, celle du dodécaèdre rhomboïdal (fig. 18) formé par douze

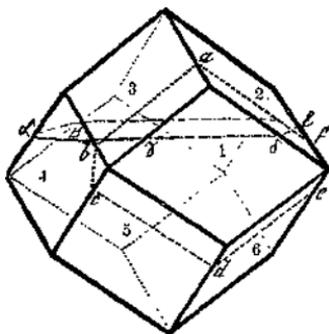


Fig. 18.

faces rhombes, parallèles deux à deux, respectivement perpendiculaires sur les six axes binaires, et par conséquent parallèles aux douze arêtes du cube. Nous décomposerons la figure en douze pyramides rhombiques, deux à deux opposées par le centre, en joignant le centre à chacun des sommets de la figure.

Chacune de ces pyramides a pour sommet le centre de la figure, et pour base l'une des faces du dodécaèdre. Or nous pouvons supposer que chacun des couples de pyramides opposés par le centre est occupé par des particules parallèles entre elles, dont l'orientation sera suffisamment définie en disant que l'axe binaire de la particule que nous avons supposé coïn-

cider avec un axe binaire du cube est perpendiculaire à la base de la pyramide. Les six orientations distinctes sont ainsi distribuées de la façon la plus régulière autour du centre du cristal.

Lorsque ce groupement est réalisé avec la régularité que nous lui supposons, on peut en constater la nature en taillant dans le cristal des lames suffisamment minces dans des directions convenablement choisies.

Supposons par exemple qu'on taille une lame paral-

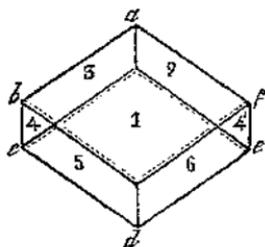


Fig. 19.

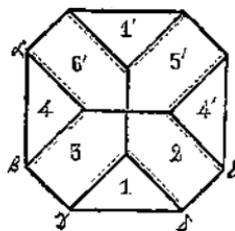


Fig. 20.

lèle à l'une des faces du dodécaèdre, entre cette face et le centre, en $abcdef$, par exemple, et la lame ainsi obtenue présente la configuration de la figure 19, dans laquelle le numéro marqué sur chaque plage correspond au numéro placé sur la pyramide correspondante du cristal dodécaédrique de la figure 18.

Si la lame est taillée perpendiculairement à l'un des axes quaternaires du cube, en $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ par exemple, elle présente l'assemblage représenté ci-contre (fig. 20). Par une très curieuse et très intéressante coïncidence, tous les cristaux pseudo-cubiques, bien que de nature très différente, qui présentent ce mode de groupement, ont un ellipsoïde tel que les axes optiques, situés dans un plan parallèle à la grande diagonale de la face rhombique du dodécaèdre, font entre eux des angles

presque droits. Il en résulte que la lame taillée perpendiculairement à un axe quadratique coupe les 4 pyramides groupées autour de cet axe, telles que 2, 6', 3, 5', à peu près perpendiculairement à un axe optique. Les plages 2, 6', 3, 5' de la lame, presque perpendiculaires à un axe optique, restent presque noires lorsqu'on les place dans le microscope polarisant. Les plages 1, 1', 4, 4' se teignent au contraire de vives couleurs.

Si l'on taille enfin la lame perpendiculairement à un axe ternaire du cube, elle sera partagée en 6 secteurs partant du centre si elle passe d'ailleurs exactement par le centre du cristal.

Toutes ces déductions se vérifient avec la plus rigoureuse exactitude dans les cristaux de grenat de la variété pyrénéite qui ont été étudiés par M. des Cloizeaux. On va vous projeter des lames de cette substance vues entre deux nicols croisés.

Le même mode de groupement se présente dans une substance dont les anomalies optiques ont longtemps occupé les observateurs, la boracite.

La seule différence entre la pyrénéite et la boracite, c'est que, dans cette dernière substance, le groupement n'est pas constamment aussi régulier qu'il l'est dans la première. Mais le groupement y obéit toujours à la même loi, de sorte que, comme vous pouvez le constater sur la projection qui est faite sous vos yeux, une lame taillée parallèlement à une face du dodécaèdre rhomboïdal montre toujours les 6 plages de la figure 19, avec les propriétés optiques qui les caractérisent, et qui dérivent de l'orientation correspondante de l'ellipsoïde optique. Seulement ces six plages se mêlent plus ou moins irrégulièrement.

Dans d'autres substances enfin, comme le titanate de chaux ou pérowskite, le groupement est encore régi par la même loi; mais il devient très difficile de le dé-

mêler, tant les orientations différentes sont intimement enchevêtrées.

Je ne poursuivrai pas plus longtemps l'examen détaillé des modes extrêmement divers sous lesquels peuvent se manifester les groupements cristallins. Les exemples que j'ai fait passer sous vos yeux, et que j'aurais pu considérablement multiplier, vous ont suffisamment fait voir que l'observation démontre avec rigueur l'exactitude des lois qui régissent ces groupements et que j'ai formulées en commençant. La connaissance de ces lois est d'un haut intérêt pour le cristallographe que des groupements méconnus ont plus d'une fois conduit à l'erreur.

La fréquence de semblables groupements est telle, d'ailleurs, que nous ne pouvons les regarder comme de simples accidents, et que nous devons les considérer comme indiquant une importante propriété de la matière inorganique. Ils nous montrent en effet cette matière s'efforçant de réaliser, dans sa structure interne, l'arrangement le plus symétrique possible, sans doute parce que le maximum de symétrie est lié au maximum de stabilité.

III.

POLARISATION ROTATOIRE.

L'établissement expérimental des lois qui président à la formation des groupements cristallins, c'est-à-dire à celle des cristaux non homogènes, n'est pas important au seul point de vue cristallographique ; il donne encore la clef de plusieurs phénomènes restés jusque-là sans explication.

Les plus considérables sont ceux de la *polarisation rotatoire* et du *polymorphisme*, que nous allons examiner successivement.

1° *Polarisation rotatoire cristalline* — Les cristaux qui possèdent la polarisation rotatoire ont tous un ellipsoïde optique de révolution. Lorsqu'on taille dans un de ces cristaux une lame perpendiculaire à l'axe de révolution de l'ellipsoïde, et qu'on fait tomber normalement à cette lame un rayon polarisé rectilignement, c'est-à-dire propageant une vibration rectiligne, celle-ci subit, pendant le trajet de la lame, une rotation régulièrement progressive, dans un sens qui est dextrogyre pour certains cristaux, lévogyre pour d'autres.

Il y a longtemps qu'un savant allemand, M. Reusch, dont j'ai déjà cité le nom comme l'inventeur des macles artificielles de la calcite, a reproduit, par un artifice très simple, les propriétés optiques des cristaux polarisant rotatoirement, en se servant de lamelles de clivage de mica blanc, extrêmement minces et d'épaisseurs bien égales. Le mica est optiquement biaxe et la bissectrice aiguë ainsi que les plans des axes optiques sont, très sensiblement du moins, perpendiculaires au plan du clivage.

On superpose les lamelles de mica de manière que la trace du plan des axes optiques de chaque lamelle fasse un angle de 60° avec celle de la lamelle inférieure. Après avoir empilé trois lamelles, la quatrième prend l'orientation de la première et ainsi de suite. Les lamelles sont donc orientées parallèlement de 3 en 3.

Une pile de lames ainsi constituée reproduit tous les caractères optiques d'une lame taillée dans un cristal de quartz perpendiculairement à l'axe. La rotation de la vibration est dextrogyre lorsque, en parcourant les

Jamelles de bas en haut, la trace du plan des axes exécute une rotation lévogyre, et inversement.

M. Reusch n'avait déduit aucune conséquence cristallographique de sa remarquable expérience qui, vue à la lumière des lois qui régissent les groupements cristallins, permet l'explication complète des phénomènes de la polarisation rotatoire cristalline.

Nous avons vu en effet que, dans un cristal pseudo-hexagonal et rhombique, par exemple, trois orientations possibles des particules rhombiques, orientations qui (comme on le sait) font entre elles des angles de 60° , peuvent se grouper dans le cristal d'une manière quelconque, régulière ou irrégulière. Supposons que toutes les particules d'un même plan réticulaire perpendiculaire à l'axe pseudo-sénaire aient toutes des orientations parallèles, mais que dans des plans réticulaires contigus les orientations soient différentes, revenant d'ailleurs les mêmes de 3 en 3. Il est clair que les plans réticulaires forment alors de véritables lames cristallines entièrement assimilables aux lames de mica de l'expérience de Reusch, et que le cristal, ainsi constitué, manifesterà une polarisation rotatoire, égale dans tous les échantillons et en tous les points du cristal.

La symétrie du cristal sera d'ailleurs devenue hexagonale, car si l'on tourne le cristal de 60° , les cellules sont restituées, et en numérotant les plans réticulaires à partir du bas, les particules du plan 1 prendront l'orientation de celles du plan 2; celles du plan 2, l'orientation de celles du plan 3, etc. Après la rotation, les choses se passeront donc comme si tous les plans réticulaires avaient subi une translation parallèle, égale à la distance normale de deux plans réticulaires contigus, translation sans aucun intérêt physique.

Au reste, ce cristal à symétrie hexagonale ne sera pas constitué de la même façon suivant que, pour aller

de l'orientation [1] à l'orientation [2], nous aurons à monter ou à descendre. Le sens de l'empilement des plans réticulaires diversement orientés donnera donc des cristaux réellement distincts ; les uns pourront être appelés droits, les autres gauches ; et comme le sens de cet empilement n'est déterminé que par des circonstances très secondaires de cristallisation, il pourra se produire, côte à côte, des cristaux droits et des cristaux gauches, et même ces deux cristaux pourront coexister dans le même cristal, ainsi que l'observation le montre très fréquemment.

Cette hypothèse, si naturelle, si pleinement d'accord avec les lois incontestables des groupements cristallins, rend compte d'une manière complète des phénomènes de la polarisation rotatoire, et permet de les déduire, grâce à des formules très simples que j'ai établies, des lois de la biréfringence ordinaire.

Ces formules permettent même de soumettre au calcul certains détails du phénomène, tels que la polarisation rotatoire suivant des directions inclinées, qu'on n'avait pu aborder jusqu'ici qu'en recourant à des suppositions toutes gratuites, et même certainement fausses.

Une même formule très simple relie entre elles les quantités suivantes : 1° la rotation de la vibration rectiligne qui a traversé une épaisseur donnée du cristal suivant l'axe principal de celui-ci ; 2° l'épaisseur e de la strate cristalline biaxe à particules toutes parallèles entre elles et dont les croisements produisent la rotation vibratoire ; 3° enfin la différence δ des deux indices principaux de cette strate, qui correspondent à des vibrations dirigées dans le plan de la strate (1).

(1) La formule est $e = \frac{\omega \lambda^2 \sqrt{3}}{E \pi^2 \delta^2}$; ω est l'angle de la rotation en parties du rayon, pour une épaisseur E ; λ est la longueur d'onde

On peut déduire de cette formule une conséquence intéressante.

Puisque dans le quartz, par exemple, la grandeur de la rotation vibratoire reste la même pour des échantillons très différents, il est permis de supposer que l'épaisseur e de la strate cristalline élémentaire est l'épaisseur même de la particule cristalline. On pourrait donc déterminer cette épaisseur particulière si l'on connaissait δ , c'est-à-dire si l'on connaissait les propriétés optiques du cristal biaxe d'où le quartz dérive par des groupements particuliers.

Nous ne connaissons pas δ , mais il est permis de penser que nous le connaissons un jour et que nous trouverons alors dans la polarisation rotatoire un moyen de mesurer cette distance inter-moléculaire qui semble défier par son extrême petitesse tous nos moyens de mesure.

En attendant, nous pouvons remarquer que δ ne saurait être, pour le quartz, supérieur à 0,3, car dans aucune substance connue, la différence des indices extrêmes n'atteint ce chiffre. En admettant $\delta = 0,3$, nous aurons donc pour e une valeur minima, car e est en raison inverse du carré de δ . On trouve ainsi cette valeur minima égale à $0^{\text{mm}},000\,000\,26$, soit environ trois dix millionnièmes de millimètre.

Quelle que soit la vraisemblance de l'hypothèse qui explique si complètement la polarisation rotatoire cristalline, et quelque nombreux que soient les faits expérimentaux sur lesquels elle s'appuie, il semble difficile d'en démontrer l'exactitude par des observations directes. M. Wyruboff y est cependant parvenu.

considérée, π le rapport de la circonférence au diamètre. La formule suppose d'ailleurs que le mode de groupement est le mode ternaire des lames de Rensch.

Dans un travail fort intéressant, il a montré que la polarisation rotatoire régulière ne se rencontre pas fréquemment; que la plupart des substances considérées comme polarisant rotatoirement sont réellement biaxes et non uniaxes; qu'on peut constater par l'observation leurs groupements généralement nombreux et irréguliers; que la polarisation rotatoire ne se manifeste que lorsque les orientations particulières, superposées dans le groupement, ont pris un certain degré de régularité; que, même alors, l'épaisseur des strates homogènes étant variable, le pouvoir rotatoire, qui dépend de cet élément, l'est aussi, et qu'il n'est exactement le même ni pour deux échantillons différents, ni même pour des plages différentes d'un même échantillon.

On prend ainsi sur le fait, pour ainsi dire, le procédé dont se sert la nature pour produire la polarisation rotatoire régulière, qui apparaît comme le dernier terme d'une série de groupements expérimentalement constatés.

L'hypothèse se trouve par là recevoir de l'observation, sinon une certitude absolue, qui ne saurait jamais être obtenue dans des questions de cette nature, au moins une probabilité qui équivaut presque, si je ne m'abuse, à la certitude.

Je ne crois donc pas être très présomptueux en disant qu'à l'heure actuelle, grâce à l'expérience de Reusch et à l'établissement des lois des groupements cristallins, il ne reste que bien peu d'inconnu dans le phénomène de la polarisation rotatoire cristalline, demeuré si longtemps mystérieux.

2^e *Polarisation rotatoire moléculaire.* — Je n'ai parlé jusqu'ici que de la polarisation rotatoire cristalline; mais bien que la polarisation rotatoire moléculaire soit en dehors de mon sujet, elle s'y rattache si natu-

rellement et présente d'ailleurs, au point de vue chimique, un tel intérêt, que vous m'excuserez, j'espère, d'en dire quelques mots.

On sait en quoi les deux phénomènes diffèrent. L'un est lié à l'arrangement cristallin ; il disparaît lorsque l'édifice cristallin est détruit, par dissolution ou fusion par exemple ; ce qui est, au reste, pleinement d'accord avec notre explication. L'autre, au contraire, persiste sous tous les états du corps, tant que celui-ci conserve son individualité chimique, c'est-à-dire tant que le groupement atomique subsiste sans modification.

Il est aisé de comprendre cependant comment les deux phénomènes dérivent au fond de causes analogues.

La molécule est formée d'atomes, et la loi de Gladstone nous montrant que l'indice de réfraction de la molécule peut se déduire des indices de réfraction propres à chaque atome, on doit en conclure, ce qui d'ailleurs est en soi-même extrêmement probable, que chaque atome constitue un milieu réfringent, et même biréfringent, puisque le groupement de milieux uniréfringents ne pourrait produire une molécule biréfringente.

La molécule peut donc être considérée comme formée par le groupement de plusieurs particules atomiques dont chacune est caractérisée par un certain ellipsoïde optique déterminé comme forme et comme orientation.

Or j'ai montré que des groupements de cette nature donnent lieu en général à deux phénomènes optiques distincts. Le premier, le plus intense, est celui que l'on obtient en négligeant les termes qui contiennent le carré de l'épaisseur des milieux optiques composants. C'est le phénomène de la biréfringence qui se définit par l'existence d'un certain ellipsoïde optique caractéri-

sant le groupement, c'est-à-dire, dans le cas actuel, la molécule.

Le second phénomène, beaucoup plus faible, s'obtient en tenant compte des termes qui contiennent le carré des épaisseurs des milieux composants. C'est le phénomène de la rotation vibratoire qui, dans les groupements moléculaires, sera bien moins intense encore que dans les groupements cristallins, puisque la distance inter-atomique est plus faible que la distance inter-moléculaire.

D'ailleurs, la théorie montre que la condition nécessaire et suffisante pour que cette rotation vibratoire se produise, c'est que le groupement moléculaire ne soit pas superposable à son image.

Lorsque des molécules présentant ce genre particulier de dyssymétrie sont juxtaposées parallèlement dans un cristal, celui-ci possède bien, avec la biréfringence, la polarisation rotatoire. Mais tandis que le premier phénomène se manifeste avec énergie, les ellipsoïdes optiques de chaque molécule agissant tous dans le même sens, la polarisation rotatoire passe en général inaperçue, son intensité restant trop faible avec l'épaisseur, toujours très limitée, des cristaux dont on dispose.

Il n'en est plus ainsi lorsque les molécules sont mises en liberté par fusion ou dissolution. Le rayon lumineux qui chemine alors à travers le liquide subit bien une double réfraction en traversant l'ellipsoïde optique de chaque molécule; mais comme les ellipsoïdes ont toutes les directions possibles, l'effet moyen qu'ils produisent est le même que s'ils étaient des sphères, et la biréfringence disparaît. Au contraire, en vertu de la polarisation rotatoire, chaque molécule dévie la vibration lumineuse d'un angle, variable, il est vrai, avec l'orientation moléculaire, mais dont le sens est toujours le même, puisque ce

sens ne dépend que de l'arrangement moléculaire. L'effet rotatoire moyen n'est donc pas nul; il est proportionnel au nombre des molécules traversées, et comme ce nombre peut être rendu aussi grand qu'on le veut, la rotation de la vibration, quelque faible qu'elle soit pour une molécule, peut être aisément constatée.

Ce n'est évidemment là qu'une hypothèse; mais elle explique si complètement les faits, elle dérive si naturellement de celle qui explique la polarisation rotatoire cristalline, et sur laquelle l'expérience s'est en quelque sorte prononcée, que l'on peut la considérer, je crois, comme extrêmement vraisemblable.

Cette hypothèse nous amène d'ailleurs à conclure que la condition nécessaire et suffisante pour qu'une substance possède la polarisation rotatoire moléculaire, c'est que sa molécule ne soit pas superposable à son image.

IV.

POLYMORPHISME.

Revenons maintenant aux cristaux, dont nous a écarté la digression sur la polarisation rotatoire moléculaire, pour montrer que, des lois de groupements cristallins, on peut tirer une explication du polymorphisme.

Vous savez qu'on désigne par ce mot la propriété qu'ont certaines substances de pouvoir cristalliser sous plusieurs formes cristallines incompatibles entre elles, c'est-à-dire ne possédant pas le même système réticulaire.

M. Pasteur a remarqué le premier que ces formes

incompatibles sont cependant liées par des analogies étroites. On peut formuler ces analogies en disant que les systèmes réticulaires des centres de gravité sont en réalité peu différents les uns des autres dans les diverses formes cristallines d'une même substance, ou tout au moins que les paramètres de ces systèmes réticulaires ont entre eux des rapports qui s'approchent d'être simples. Les édifices cristallins de ces diverses formes différent les uns des autres, surtout par le nombre et la nature de leurs éléments de symétrie.

Il résulte clairement de là que le système réticulaire des substances polymorphes pouvant changer de symétrie, sans changer sensiblement de forme, doit avoir pour maille un de ces prismes que M. Pasteur appelait une *forme limite*, et auxquels nous avons donné le nom de *forme pseudo-symétrique*.

On peut prendre pour exemple le carbonate de chaux, rhombique à l'état d'aragonite, et rhomboédrique ou hémihédrique hexagonal à l'état de calcite. La symétrie des deux formes est très différente; mais l'aragonite, comme vous l'avez déjà vu, est pseudo-hexagonale et tend, par ses groupements multiples, à se rapprocher de la symétrie hexagonale.

Si l'on suppose ces groupements de plus en plus multipliés, et en quelque sorte de plus en plus intimes, l'aragonite se rapprochant progressivement de la symétrie hexagonale, il semble que la calcite doive être considérée comme le dernier terme d'une série continue dont l'aragonite rhombique est le premier.

Cette hypothèse ne peut cependant être adoptée sans qu'on lui fasse subir de profondes modifications. L'observation montre en effet que la calcite est une individualité cristalline distincte de celle de l'aragonite. La calcite possède des clivages, l'aragonite n'en montre pas; la densité de la première est de 2,7 tandis que celle de la seconde est de 2,85. Entre l'aragonite et la

calcite il existe donc un fossé profond que ne semblent pas pouvoir combler les groupements même très multipliés de l'aragonite.

Cette conclusion est d'ailleurs très nettement confirmée par une observation fort importante. Lorsqu'on chauffe l'une des formes cristallines d'une substance polymorphe, en général la moins symétrique, on constate, très fréquemment au moins, que, dès qu'une certaine température est obtenue, la forme passe *sans transition et brusquement* à la seconde forme cristalline. Cette température est la température de transformation.

La seconde forme reste stable au-dessus de la température de transformation, à moins qu'une nouvelle transformation ne soit possible en donnant naissance à une troisième forme cristalline.

Si l'on abaisse la température, il peut arriver deux cas. Dans le premier, la seconde forme subit la transformation inverse dès que la température de transformation est obtenue. On dit alors que la transformation est réversible.

Dans le second cas, la deuxième forme se maintient au-dessous de la température de transformation, soit indéfiniment, comme cela a lieu pour l'aragonite transformée en calcite, soit plus ou moins longtemps, comme pour le soufre rhombique transformé en soufre clinorhombique. La transformation est non réversible. Il se passe alors quelque chose d'analogue à la surfusion.

Le phénomène de la transformation réversible est particulièrement frappant; il a été observé pour la première fois par M. O. Lehmann sur des substances cristallines formées sous le microscope.

Je l'ai constaté dans des substances qui forment de beaux cristaux, tels que le sulfate de potasse pseudo-hexagonal et la boracite pseudo-cubique.

On va vous rendre témoins de la transformation réversible de la boracite. Vous voyez d'abord, projetée sur le tableau, la lame cristalline, rhombique, très fortement biréfringente et présentant les plages multiples dont nous avons parlé plus haut. On chauffe la lame au moyen d'un bec de gaz, et à mesure que la température monte, la double réfraction diminue lentement, comme vous pouvez le constater en suivant les variations dans les teintes de polarisation; il se produit même quelques macles nouvelles qui augmentent la complexité des groupements cristallins. Puis, au moment où la lame atteint la température de 265°, que M. Le Châtelier a bien voulu m'aider à déterminer, vous voyez une tache noire s'étendre rapidement, comme une goutte d'encre, à partir de l'angle de la lame qui a atteint le premier la température de transformation. La lame est devenue noire entre deux nicols croisés, parce qu'elle est devenue uniréfringente, en passant de l'état rhombique à l'état cubique. Elle n'a d'ailleurs pas cessé d'être transparente, comme vous pouvez le voir aisément en décroisant les nicols.

Si nous abaissons la température, vous voyez qu'au moment où la température de transformation est de nouveau atteinte, la goutte d'encre s'évanouit tout d'un coup et les couleurs de polarisation reparaissent brusquement avec leur intensité première, mais avec des contours un peu différents. La boracite est repassée de la forme cubique à la forme rhombique.

La brusque transformation qui se produit ainsi à 265° démontre clairement que la forme cubique et la forme rhombique sont bien deux individualités cristallines nettement distinctes, et qu'on ne passe pas graduellement de l'une à l'autre par des groupements de plus en plus multipliés. M. Le Châtelier et moi avons d'ailleurs constaté que ce passage brusque de la symé-

trie rhombique à la symétrie cubique est accompagné d'un dégagement de chaleur relativement considérable.

A 265°, les conditions d'équilibre intime du cristal subissent donc un changement brusque sous l'influence de variations infiniment petites de température.

En quoi consiste précisément ce changement? Il paraît d'abord évident que les centres de gravité moléculaires n'éprouvent pas de modifications notables dans leurs positions relatives, car un changement aussi considérable ne semble pas pouvoir se concilier avec la conservation de la forme extérieure et de la transparence de la substance. D'ailleurs, une pareille modification n'est nullement nécessaire, puisque nous avons vu que les particules de la boracite sont pseudo-cubiques et que leur cellule est parfaitement cubique.

Il ne reste donc plus que deux suppositions, ou bien la brusque modification a consisté dans une altération de la molécule, dans un changement du groupement atomique, procurant à celui-ci la symétrie cubique qui lui manquait; ou bien la modification a consisté dans un groupement entre les particules, analogues aux groupements cristallins.

La première supposition, que j'avais un instant admise, est écartée par un fait expérimental que j'ai observé, et qui m'a contraint à modifier mes idées.

Le chlorate de soude se présente ordinairement sous la forme cubique avec une polarisation rotatoire régulière. Mais j'ai constaté que ce sel est dimorphe. En faisant cristalliser sous le microscope une goutte d'une dissolution saturée, on voit d'abord se produire des cristaux rhomboédriques isomorphes de l'azotate de soude. Ces cristaux se trans-

forment ensuite spontanément, et sans changer de forme extérieure, en cristaux cubiques uniaxés.

Or si, dans cette transformation, c'était la molécule elle-même qui devenait uniaxée, la polarisation rotatoire n'aurait plus de raison d'être. Elle s'explique aisément au contraire si l'on suppose que la molécule est restée biréfringente, et que la symétrie cubique est obtenue par un de ces groupements analogues à ceux que nous avons déjà étudiés.

Il faut donc admettre que la transformation de la boracite est due simplement à des groupements analogues à ceux que montrent, à la température ordinaire, les cristaux à symétrie rhombique, mais se produisant régulièrement et entre particules contiguës.

Il ne s'agit plus que de montrer comment ces groupements, se produisant entre particules, et non plus entre portions finies de la matière, peuvent donner naissance à une substance, nouvelle en quelque sorte, et douée de propriétés physiques et cristallines différentes de celles qui existaient avant le groupement.

Pour y arriver, nous laisserons de côté l'exemple de la boracite, car les groupements particuliers d'une substance pseudo-cubique ne sont pas aisés à figurer sur le tableau. Nous choisirons comme exemple une substance pseudo-hexagonale comme le nitre (1).

Représentons sur le tableau (fig. 24) les cellulés hexagonales du nitre juxtaposées dans un même plan réticulaire perpendiculaire à l'axe pseudo-hexagonal. Suivant les trois directions perpendiculaires aux faces

(1) Sous ses deux formes le nitre est isomorphe de l'aragonite. Nous choisissons le nitre parce que, sous sa forme rhombique, il s'approche plus que l'aragonite, de la symétrie hexagonale.

latérales de ces cellules, plaçons les trois orientations des molécules, de manière qu'elles se succèdent toujours dans le même ordre : 1, 2, 3 ; 1, 2, 3, etc. On obtient la figure ci-dessous.

Dans ce plan réticulaire, il est évident qu'après ce groupement la molécule cristallographique a changé de nature ; car celle-ci, par définition, est la plus petite portion de matière qui se répète périodiquement, identique à elle-même et dans une orientation

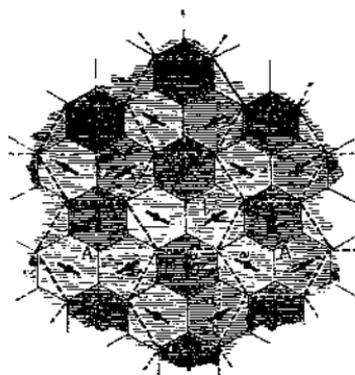


Fig. 21-

parallèle. La portion de matière qui satisfait à cette définition est composée, après le groupement, de trois anciennes molécules, et les distances qui séparent les centres de gravité des nouvelles molécules sont, non plus, comme dans le premier, cristal *aa* et *bb*, mais *AA* et *BB*.

Quant à la cellule, elle pourra être considérée comme formée par des prismes hexagonaux dont les bases, triples en surface des anciennes, sont figurées en traits longs, et dont la hauteur sera la même qu'avant le groupement. Il est aisé de voir que la nouvelle particule possède exactement la symétrie ternaire.

Ainsi, après le groupement que nous imaginons, une nouvelle particule cristallographique, différant de l'ancienne par sa masse et par sa symétrie, a pris naissance, en même temps que les paramètres cristallographiques se sont profondément modifiés.

On conçoit donc qu'après le groupement effectué, on ait affaire à une individualité cristalline toute nouvelle, ne conservant plus rien, ou à peu près, de l'ancienne.

La quantité de chaleur dégagée au moment de cette transformation a d'ailleurs une origine évidente, car la formation du nouveau groupement exige que les molécules anciennes tournent autour de leurs centres de gravité, ce qui ne peut se faire sans la production d'un certain travail positif ou négatif.

Du reste, dans ce nouveau groupement, il est très vraisemblable que, l'orientation mutuelle des molécules juxtaposées étant modifiée, les actions intermoléculaires qui maintiennent les molécules à distance le sont aussi plus ou moins profondément. On comprend ainsi qu'au moment de la transformation, il puisse se produire des variations, d'ordre secondaire, dans les positions relatives des centres de gravité moléculaires, analogues à celles qui se produisent sous l'action des changements de température. Ces variations suffisent à expliquer les différences que l'on observe dans les densités d'une même substance, sous les deux états cristallins qu'elle peut prendre.

Notre hypothèse étant supposée exacte, si nous connaissions exactement la nature du groupement qui se produit dans le changement d'état cristallin d'une certaine substance, rien ne serait plus aisé que de déduire des paramètres de la première forme ceux de la seconde.

Malheureusement les groupements possibles sont extrêmement nombreux, car les groupements par

macles peuvent intervenir aussi bien que les groupements par pénétration.

Une autre difficulté provient de ce qu'on n'est jamais certain de connaître la structure vraiment primitive d'une substance donnée, car il peut très bien se faire qu'on ne connaisse, dans les limites étroites de température où sont renfermées nos observations, que des formes déjà groupées.

Essayons cependant, en revenant au nitre que nous avons pris tout à l'heure comme exemple, de calculer les paramètres du nitre rhomboédrique en nous servant de ceux du nitre rhombique.

Ces derniers peuvent être pris égaux à

$$0,58 \quad 1 \quad 1,40 \text{ (1)}.$$

Le dernier de ces paramètres se rapporte à l'axe vertical et représente la hauteur d'une particule, ou la distance verticale de deux centres moléculaires. Les deux premiers paramètres se rapportent aux axes horizontaux, et l'on a sur la figure 21

$$bb = 1 \quad aa = 0,58.$$

Après le groupement imaginé, la hauteur de la particule est restée la même; mais la distance horizontale des deux centres moléculaires est devenue

$$AA = 3 \times 0,58.$$

Le rapport de l'axe vertical à l'axe horizontal est donc égal à

$$\frac{1,40}{3 \times 0,58} = 0,81.$$

(1) Nous donnons ici, ce qui est permis, le paramètre 0,70 généralement admis.

Le même rapport observé expérimentalement dans le nitre rhomboédrique est égal à 0,83. La différence est insignifiante (1).

L'hypothèse ainsi appuyée sur les faits nombreux qu'elle relie et qu'elle explique, il resterait à se demander quelle cause peut amener une transformation subite du genre de celle que vous avez vue se produire sous vos yeux avec la boracite. Nous constatons, dans cette substance, que l'équilibre interne à symétrie rhombique est déjà jusqu'à un certain point précaire avant la température de 265° , puisqu'il semble exiger, pour se maintenir, la production de groupements qui rapprochent le cristal de la symétrie cubique. A mesure que la température augmente, c'est-à-dire que les vibrations atomiques deviennent plus intenses, celles-ci tendent de plus en plus énergiquement à détruire l'édifice moléculaire, et celui-ci semble réagir en quelque sorte pour résister à cette cause de destruction, en recourant à de nombreux groupements, comme on le constate très bien non seulement dans la boracite, mais encore dans le sulfate de potasse et dans beaucoup d'autres corps.

(1) Je n'ai poussé le calcul aussi loin que pour montrer que l'hypothèse explique aisément ce fait d'observation que les paramètres des diverses formes cristallines d'une même substance ont entre eux des rapports simples. Il n'est pas d'ailleurs possible que le groupement que nous avons choisi comme le plus simple pour rendre compte du passage du nitre, de la forme rhombique à la forme rhomboédrique, soit précisément celui que réalise la nature. En effet, après ce groupement, si la particule a bien acquis un axe ternaire et trois plans de symétrie passant par cet axe, elle n'a pas acquis, comme il le faudrait, un centre de symétrie et trois axes binaires.

Il est d'ailleurs possible, et même jusqu'à un certain point vraisemblable, que la forme rhombique du nitre soit une forme déjà obtenue par groupement d'une autre forme clinorhombique ou même anorthique encore inconnue.

Lorsque l'intensité des vibrations atomiques a atteint une certaine limite, l'édifice moléculaire ne peut échapper à la cause de destruction qui le menace qu'en contractant non plus seulement des groupements entre portions finies de la substance, mais des groupements particuliers. On conçoit en effet que ces groupements, comme nous l'avons déjà répété souvent, peuvent être un véritable élément de stabilité.

Les groupements cristallins, soit entre portions finies du cristal, soit entre particules, apparaissent ainsi comme produits par la tendance du corps à persister dans son état et à résister aux causes de destruction qui le menacent.

On peut concevoir ainsi la cause générale du phénomène; mais ce qu'il nous importerait le plus de savoir, c'est-à-dire le mécanisme au moyen duquel cette cause générale produit son effet, nous reste inconnu.

Laissons de côté maintenant les causes encore peu connues du phénomène, et considérons-le en lui-même.

Ce groupement particulière, qui se produit soudainement à une température déterminée, avec dégagement de chaleur, qui change le poids moléculaire de la substance et modifie toutes ses propriétés physiques, qu'est-ce autre chose que ce que les chimistes appellent une *polymérisation* ?

Un phénomène purement cristallographique en apparence conduit donc à un phénomène manifestement chimique. La cristallographie a le grand avantage de nous permettre de pénétrer, plus avant qu'on ne peut le faire sans son aide, dans le mécanisme intime qui préside à la production de ce phénomène. C'est ainsi qu'elle nous fait voir clairement quelle est la structure d'un groupement polymérique et

quelle est la cause de la production de chaleur qui accompagne la polymérisation.

Le cristallographe est ainsi amené à s'occuper, à son point de vue, des combinaisons chimiques qui s'effectuent entre molécules identiques. Peut-être pourra-t-il aller plus loin, et certaines combinaisons chimiques entre molécules différentes rentreront-elles un jour aussi dans le cadre de ses études.

Les groupements entre substances différentes, mais isomorphes, bien que fort peu connus encore, paraissent en effet être régis par des lois très analogues à celles qui gouvernent les groupements cristallins entre substances identiques. Il est donc possible de concevoir à côté des groupements isomorphes irréguliers, tels qu'on les considère d'habitude, et analogues aux groupements cristallins entre portions finies de la matière, des groupements entre les particules mêmes des substances isomorphes, et analogues aux groupements cristallins particuliers. Ces groupements seront alors de véritables combinaisons chimiques. Les sels doubles paraissent devoir être expliqués par des groupements de cette nature.

Il ne serait même pas impossible que toutes les combinaisons chimiques dussent un jour être considérées comme soumises aux mêmes lois. Pour cela il suffirait qu'on vint à constater la réalité de deux hypothèses qui ne semblent pas invraisemblables. La première serait que l'édifice moléculaire est construit sur le même plan qu'un édifice cristallin, et que les atomes de la molécule sont disposés suivant un certain système réticulaire. La seconde serait que tous les corps peuvent être considérés, jusqu'à un certain point, comme isomorphes entre eux. J'ai essayé ailleurs de montrer que cette dernière hypothèse peut être appuyée sur de sérieuses considérations.

Mais je me reprocherais de développer devant vous

des aperçus encore bien vagues. Je n'ai d'ailleurs que trop longtemps fatigué votre attention. Pour m'excuser d'avoir tellement dépassé les bornes d'une conférence, je voudrais pouvoir me dire que j'ai réussi à vous convaincre que la cristallographie, trop négligée, peut cependant nous aider à pénétrer dans les secrets de la matière et contribuer utilement au développement des sciences physiques et chimiques.

LE CAMPHRE

ET SES DÉRIVÉS

CONFÉRENCE FAITE LE 2 JUIN 1887

Par **M. A. HALLER**

Professeur à la Faculté des sciences de Nancy.

MESSIEURS.

Ce n'est pas sans quelque hésitation que j'ai accepté l'honneur que m'a fait la Société chimique, en me con-viant à exposer devant elle les résultats de mes recher-ches. Si sa bienveillance envers les plus modestes de ses membres n'était connue, je craindrais en effet qu'il n'y eût quelque témérité de ma part à venir, après les plus illustres d'entre nos maîtres, l'entrete-nir de travaux qui n'ont d'autre mérite que celui d'apporter quelques faits de plus à l'histoire d'un corps bien connu de tous.

Depuis quelques années, l'objet principal de mes études a été le camphre et ses dérivés. Peu de corps, en chimie organique, ont autant exercé la sagacité des chimistes que cette molécule. Peu de corps ont un cor-tège de dérivés aussi nombreux et aussi variés. C'est que le camphre est intéressant à différents points de vue. Il excite, en effet, l'attention du physicien, du chimiste et du médecin. On y revient donc sans cesse.

Eh bien, malgré tous les travaux dont il a été l'objet, et c'est peut-être à cause de ces travaux, le camphre

garde son individualité, reste le type d'une fonction spéciale en chimie. Les tentatives les plus variées pour lui assigner une des fonctions connues sont restées sans résultat. A peine lui a-t-on trouvé un certain nombre de propriétés qui le rapprochent des acétones ou des aldéhydes, qu'une réaction nouvelle surgit qui l'en détache de la façon la plus nette. On peut donc dire que, jusqu'à présent, le camphre a gardé sa fonction de camphre.

Les vues de M. Berthelot, qui a fait de cette molécule le type d'une subdivision à part dans la classe des aldéhydes, la subdivision des carbonyles, demeurent encore justifiées aujourd'hui.

Nous verrons, plus loin, comment, avec les théories actuelles, on peut se rendre compte de sa fonction.

Les camphres et les camphols, ces derniers soit libres, soit combinés, entrent la plupart, et en plus ou moins grande quantité, dans la constitution d'un certain nombre d'essences, où ils se trouvent généralement associés aux terpènes $C^{10}H^{16}$. Tantôt ces essences renferment, à côté des carbures $C^{10}H^{16}$, du camphre seulement, tantôt un camphol, tantôt enfin on trouve dans l'huile essentielle, à la fois, du camphre et du camphol.

Malgré la différence de fonction qui existe entre la matière camphrée contenue dans ces diverses essences, on ne l'en appelle pas moins camphre. On a ainsi, indistinctement, le camphre du Japon, de matricaire, de lavande, de Bornéo, de valériane, de garance, etc.

Les chimistes, néanmoins, ne se trompent point sur ces dénominations et ils savent, depuis les travaux de M. Berthelot, que, sous le nom de camphre de Bornéo, de valériane, de succin, etc., on comprend des alcools appelés aussi camphols ou bornéols, du nom du premier d'entre eux connu dans l'histoire de la science.

Mais les camphres, d'une part, et les camphols, de

l'autre, peuvent exister sous différents états isomériques, et on admet généralement que cette isomérisie est d'un ordre purement physique. Quant à l'isomérisie chimique (1), on l'a implicitement écartée, et l'on considère tous les camphres comme identiques entre eux.

Dans le cours de mes recherches, j'ai été frappé de certaines particularités que présentaient des dérivés analogues du camphol droit et du camphol gauche, particularités qui m'ont déterminé à rechercher si réellement il existe des camphres ou des camphols isomères au point de vue chimique. D'ailleurs, les relations étroites qui lient les terpènes aux camphres justifiaient cette supposition, qu'il pouvait exister plusieurs de ces corps, comme il existe de nombreux carbures de la formule $C^{10}H^{16}$. Il est vrai que le nombre de ces derniers se réduit de plus en plus depuis que M. Wallach les soumet à une sorte de revision.

Nous allons passer en revue les principaux camphols et camphres et chercher quels sont les caractères qui les distinguent. Je passerai sous silence l'histoire de tous ces composés et les difficultés nombreuses auxquelles je me suis heurté pour en avoir des échantillons.

Cette étude, bien qu'incomplète, continuera la première partie de notre exposé.

I.

Pour se rendre compte si deux corps sont isomères au point de vue chimique, on commence généralement par comparer leurs constantes physiques, puis on pré-

(1) Il n'est question ici que des corps $C^{10}H^{16}O$ et $C^{10}H^{18}O$ qui ont les mêmes caractères extérieurs et auxquels on donne communément les noms de camphre et de bornéol

pare certains dérivés dont on compare de même les constantes physiques.

Si, dans le cours de la préparation de ces dérivés, il ne se manifeste aucune différence essentielle, tant au point de vue du processus chimique qu'au point de vue du rendement ; si, d'autre part, les constantes observées concordent pour chaque série de dérivés, on conclut à l'identité des corps.

Dans l'étude des camphols, nous avons préparé comme dérivés, le camphre, le composé monobromé correspondant et l'acide camphorique.

$C^{10}H^{18}O$	$C^{10}H^{18}O$	$C^{10}H^{17}BrO$	$C^{10}H^{16}O^4$
Camphol.	Camphre.	Camphre monobromé.	Acide camphorique.

Dans les deux premiers dérivés, le noyau de la molécule primitive n'est pas atteint ; il nous est, en effet, facile de retourner au camphol en soumettant ces corps à l'influence d'agents hydrogénants appropriés. Il n'en est plus de même de l'acide camphorique ; les agents oxydants énergiques exercent une action plus profonde sur la molécule du camphre ; ils déterminent la rupture d'un chaînon du noyau, de telle sorte qu'il n'y a plus possibilité de remonter au corps primitif.

Les camphols du *Dryobalanops aromatica*, de N'gai, de Bang-Phiên, de valériane, de garance et de succin ont été étudiés, comme il est dit plus haut. On a comparé le camphre, le camphre monobromé et l'acide camphorique qui dérivent de chacun d'eux, au camphre ordinaire et au camphre de matricaire dont on a également préparé les dérivés correspondants.

Nous résumons, sous forme de tableau, les données fournies par l'observation. Nous ferons remarquer que tous les points de fusion ont été pris avec le même thermomètre, vérifié au préalable avec le thermomètre à air. On a fait, en outre, les corrections de tempéra-

	CAMPFOLS.		CAMPPIRES.		CAMPRES MONGROVÉS.		ACIQUES CAMPIONQUES.	
	POINTS de fusion.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire (α) _D .	POINTS de fusion.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire (α) _D .	POINTS de fusion.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire (α) _D .	POINTS de fusion.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire (α) _D .
Du Dryobalanops.	Degrés, 208,4	Degrés, + 37,3	Degrés, 177,8	Degrés, + 12,3	Degrés, 70,3	Degrés, + 127,5	Degrés, 186,5	Degrés, + 16,0
Artificiel.	210,9	+ 37,0	178,4	+ 12,2	76,3	+ 127,7	187,9	+ 40,0
De valériane.	208,8	- 37,7	178,2	- 13,0	75,2	- 127,5	186,2	- 46,1
De N'gai.	209,0	- 37,7	177,5	- 12,1	75,1	- 127,0	185,0	- 46,2
De Bang-Phôn.	208,0	- 36,2	178,5	- 12,7	76,1	- 127,7	185,2	- 45,3
De garance.	208,1	- 37,8	176,0	*	75,7	*	186,5	*
Campfire du matricario	*	*	175,0	- 11,5	75,1	- 127,7	186,1	- 46,3
De succin.	208,6	+ 4,3	177,3	+ 6,5	75,3	*	202,0	0

* les uns fondent à 75,3
 cristall. les autres à . . . 52,7

ture. Est-ce à ces précautions que nous devons d'avoir observé des points de fusion plus élevés pour les camphols et les acides camphoriques que ceux qu'on admet généralement? Ajoutons que M. Riban a été le seul qui, jusqu'à présent, ait admis la température de 186°-187° comme point de fusion de l'acide camphorique au lieu de 175°. Quant aux pouvoirs rotatoires, ils ont tous été pris sur des liqueurs renfermant une molécule des corps par litre de dissolution.

Le pouvoir rotatoire du camphre, camphre monobromé et acide camphorique de garance n'a pu être pris dans les mêmes conditions que les autres, faute de matière. D'après les points de fusion observés sur de petites quantités de ces dérivés, il ne saurait y avoir de doute sur l'identité de ce camphol avec les autres camphols gauches.

De l'ensemble de ces données, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Au point de vue chimique, tous les camphols étudiés sont identiques entre eux. Il en est de même des camphres.

2° Tous les camphols gauches ont le même pouvoir rotatoire moléculaire d'environ -37° ; leurs dérivés sont identiques aux dérivés correspondants du camphre de matricaire (1).

3° Le camphol de Dryobalanops a le même pouvoir rotatoire moléculaire que le camphol artificiel préparé dans certaines conditions $(\alpha)_D = +37^\circ$. Leurs dérivés sont également identiques.

4° Le camphol de succin est un mélange à parties inégales de camphol droit et de camphol gauche où le premier domine.

(1) Le point de fusion du camphre de matricaire est inférieur à celui des autres camphres. Cela tient à ce qu'il renfermait encore un peu d'essence dont il est très difficile de le débarrasser.

Les anomalies observées dans les points de fusion de certaines parties du camphre monobromé et de l'acide camphorique de succin m'ont d'abord fait supposer qu'il y avait isomérisation chimique. Mais le faible pouvoir rotatoire que possédait ce camphol m'a conduit à penser qu'il pouvait y avoir mélange.

Pour résoudre la question, j'ai commencé par préparer le camphol, le camphre, son dérivé monobromé et l'acide camphorique inactif par compensation. Les trois derniers composés ont été obtenus de deux manières différentes : 1° en mélangeant parties égales de droit et de gauche ; 2° en partant d'un camphol racémique, l'oxydant pour obtenir du camphre, lequel a été en partie bromé et en partie chauffé avec de l'acide azotique pour avoir de l'acide camphoracémique.

La préparation du camphre et de l'acide camphorique, par ce dernier procédé, se fait sans aucune difficulté. Il n'en est pas de même du camphre monobromé racémique. Nous préparons généralement le dérivé en chauffant à 100°, dans des tubes fermés, 5 grammes de camphre avec 5^{gr},3 de brome et on terminait la purification comme à l'ordinaire. Quand on se place dans ces conditions pour faire l'inactif par compensation, on n'obtient comme produit brut qu'une masse onctueuse, qu'il faut soumettre à une série de traitements successifs pour en retirer une quantité de corps pur représentant à peine le quart du rendement théorique. Nous avons alors varié le mode opératoire.

Nous basant : 1° sur les recherches relatives aux chaleurs de dissolution de l'acide tartrique inactif par compensation, desquelles MM. Berthelot et Jungfleisch ont conclu « qu'il est probable que les deux acides droit et gauche demeurent presque entièrement séparés dans leurs dissolutions étendues » ; 2° sur les déterminations cryoscopiques que, sur l'invitation de

M. Bichat, M. Raoult vient de faire relativement au même acide, déterminations qui ont abouti à des résultats analogues; 3° sur des mesures de conductibilité électrique faites sur des solutions d'acide racémique et de certains racémates, mesures effectuées par M. Bichat (1) et qui confirment, en tous points, les conclusions tirées des recherches que nous venons de mentionner; 4° enfin sur l'analogie qui semble exister entre tous les racémiques, nous avons pensé qu'en solution chloroformique le camphre inactif par compensation se comporterait comme un simple mélange de droit et de gauche, et que le brome agirait sur ce mélange comme il agit sur l'un des deux pris isolément.

Nous avons donc chauffé en tubes scellés du camphre racémique, en dissolution dans le chloroforme, avec la quantité théorique de brome et avons terminé la préparation d'après les procédés connus. Le résultat a été le même tant au point de vue de l'aspect et de la consistance du produit brut, qu'au point de vue du rendement final en dérivé bromé pur. A côté de la réaction qui donne lieu à la production de camphre monobromé racémique, il s'en produit donc une autre qu'il reste à étudier.

Ce fait n'est pas unique : on sait que lorsqu'on veut préparer directement, et non pas par mélange, certains dérivés racémiques, on se heurte à des difficultés qui souvent sont insurmontables. Ne citons qu'un exemple : M. Piutti, dans ses recherches sur l'asparagine, a voulu faire la synthèse d'une asparagine inactive par compensation en partant de l'acide aspartique racémique. Toutes ses tentatives ont échoué, et cependant la préparation de l'asparagine active avec de l'acide aspartique actif se fait normalement.

(1) Nous devons à l'obligeance de M. Bichat les résultats encore inédits de ces mesures.

Revenons à nos racémiques et considérons leurs points de fusion.

	Points de fusion des racémiques obtenus par mélange.	Points de fusion des mêmes préparés avec un camphol racémique.
	Degrés.	Degres.
Camphol racémique.	210,3	»
Camphre —	173,6	178,8
Camphre monobromé racémique.	51,4	51,4
Acide camphorique —	204,8	205,2

Ces nombres montrent d'abord que les corps obtenus par les deux procédés sont identiques ; ils font voir, en second lieu, qu'il existe une différence très grande entre les points de fusion des acides camphorique et camphre monobromé racémiques, et les droit ou gauche correspondants.

Il convient encore de remarquer que la solubilité n'est pas la même. Le camphre monobromé racémique est beaucoup plus soluble dans l'alcool que ne le sont les droit et gauche. Pour l'acide camphoracémique, c'est l'inverse qui a lieu, comme l'a d'ailleurs déjà démontré M. Chautard.

Les particularités relatives aux camphres et aux camphols ne s'arrêtent pas là. Les camphres, produits d'oxydation des camphols, soumis à l'influence des corps hydrogénants, sont susceptibles de reproduire les camphols. M. Berthelot a été le premier à montrer comment on pouvait effectuer ce retour. Au procédé de ce savant, M. Baubigny en a ajouté un autre, qui nous permet de préparer des camphols assez facilement et avec un rendement très supérieur. Enfin MM. Jackson et L. Mencke sont parvenus à hydrogéner directement le camphre en traitant sa solution alcoolique par du sodium.

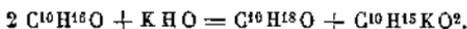
Mais ce qu'il y a de singulier, c'est que le pouvoir rotatoire moléculaire du camphol obtenu par les diffé-

rents procédés varie pour ainsi dire avec chaque opération ; il peut aller de 0° à $\pm 37^\circ$, et, chose digne de remarque, le camphre provenant de l'oxydation de ces camphols a un pouvoir rotatoire moléculaire identique au pouvoir rotatoire de celui qui a servi de point de départ.

Ces faits, en ce qui concerne les camphols préparés par les procédés de M. Berthelot et de M. Baubigny, ont été mis en évidence par M. de Montgolfier dans son remarquable travail sur *l'Isomérisation des camphres et des camphols*.

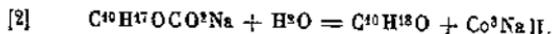
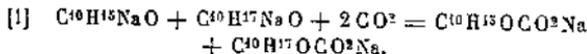
Qu'il me soit permis d'esquisser rapidement les points principaux de cette étude.

M. de Montgolfier a préparé le camphol : 1° par la méthode de M. Berthelot. On sait que cette méthode consiste à chauffer en tubes scellés du camphre avec une solution alcoolique de potasse. Une partie du camphre se transforme en camphol et camphate de potasse, l'autre partie reste inattaquée.



Le pouvoir rotatoire moléculaire du camphol ainsi obtenu variait de $+1^\circ,41$ à $19^\circ,45$ (Montgolfier) et $+37^\circ$ (Berthelot).

2° En suivant le procédé de M. Baubigny. On traite une solution de camphre sodé dans le toluène par un courant d'acide carbonique sec ; après saturation on agite avec de l'eau froide, on soutire le liquide aqueux et on l'abandonne à lui-même. Il ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer peu à peu du camphol. La réaction est la suivante :



Le pouvoir rotatoire moyen de la totalité du camphol obtenu par cette méthode varie également avec la préparation.

Cette variation dans le pouvoir rotatoire a fait supposer à M. de Montgolfier qu'il se formait dans ces préparations un mélange en proportions égales de camphol droit et de camphol gauche, mais que, dans le cours de l'opération, l'un d'eux était partiellement détruit. L'expérience a confirmé ces prévisions. En fractionnant la précipitation du camphol obtenu par cette seconde méthode, il est arrivé à isoler d'abord des bornéols droits à pouvoir rotatoire $< 37^\circ$, puis finalement des camphols de plus en plus gauches. Dans une opération, il est même parvenu à isoler un bornéol gauche $(\alpha)_D = -34,12$. Seulement tous ces bornéols, soit gauches, soit droits, régénèrent par oxydation le camphre avec son pouvoir rotatoire primitif. A partir de ce moment, M. de Montgolfier a appelé le camphol gauche, obtenu ainsi avec le camphre droit, du camphol gauche instable.

Ce savant a de plus démontré qu'en chauffant un mélange de camphol droit et de camphol gauche instable avec de l'acide stéarique à 150° , on obtient d'abord un éther stéarique qui, saponifié, fournit un camphol à pouvoir rotatoire plus élevé; puis il reste un camphol inactif qui, oxydé, régénère du camphre avec son pouvoir rotatoire primitif.

Pouvoir rotatoire du bornéol primitif préparé avec du camphre ordinaire.	+ 10°,0
Pouvoir rotatoire du bornéol combiné à l'acide stéarique.	+ 21°,3
Pouvoir rotatoire du bornéol non combiné	0

L'action de l'acide stéarique à 275° sur un camphol de $9^\circ,36$ lui a même permis d'obtenir un camphol $(\alpha)_D = + 37^\circ$

Ce qui se produit avec le camphre droit peut se répéter avec le camphre gauche, seulement les phénomènes sont inverses.

De l'ensemble de ces études, M. de Montgolfier a tiré les conclusions suivantes :

Il divise les corps doués de pouvoir rotatoire en deux classes bien distinctes : celle des corps à pouvoir rotatoire stable et celle des corps à pouvoir rotatoire instable ; puis, partant de là, il admet l'existence de neuf bornéols :

1° Droit stable.	} Type droit.
2° Gauche instable.	
3° Leur combinaison.	
4° Gauche stable.	} Type gauche.
5° Droit instable.	
6° Leur combinaison.	
7° Combinaison du droit et du gauche stables . .	} Racémique.
8° — — — — — instables	
9° Inactif véritable.	

Tel est le résumé succinct d'une partie du travail de ce regretté savant (1).

Nous avons eu l'occasion de répéter la plupart de ces expériences, et nous ne pouvons que les confirmer en tous points. Nous ajouterons de plus qu'il est facile de préparer directement et sans peine les camphols 3 et 6. M. de Montgolfier a démontré et nous-même nous sommes assuré qu'en chauffant un camphol composé de stable et d'instable avec du sodium, son pouvoir rotatoire augmente. Ainsi que nous l'avons déjà dit, il était à présumer que, dans l'action du sodium sur le camphre, il se forme un mélange à parties égales de camphol droit et de camphol gauche, c'est-à-dire de l'inactif 3 ou 6 ; mais, ces camphols une fois formés, le

(1) Depuis les travaux de M. Jungfleisch on sait qu'il est possible de modifier le pouvoir rotatoire de tous les corps actifs.

sodium réagit sur l'instable et le transforme en stable. Pour montrer qu'il en est ainsi, nous avons préparé du camphol d'après le procédé de M. Baubigny, en n'employant d'abord que la moitié de la quantité de sodium dont on se sert généralement, et en faisant passer le courant d'acide carbonique aussitôt que la réaction vive qui se manifeste au début entre le métal et le camphre est calmée. En opérant comme à l'ordinaire et en abandonnant le liquide aqueux à lui-même pendant huit jours, on obtient un camphol inactif ou n'exerçant quelquefois qu'une faible déviation.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion et les pouvoirs rotatoires des produits employés et obtenus :

	Points de fusion.	Pouvoir rotatoire moléculaire.
	Degrés.	Degrés.
Camphre droit employé.	178,4	(α) _D = + 41,4.
Camphol obtenu.	210,4	0
Acide camphocarbone.	128,7	(α) _D = + 66,7.
Camphre régénéré du camphol. . .	178,6	(α) _D = + 41,4.
Camphre gauche employé.	178,6	(α) _D = - 42,7.
Camphol obtenu.	210,6	0
Acide camphocarbone.	128,7	(α) _D = - 66,8.
Camphre régénéré du camphol. . .	178,6	(α) _D = - 42,7.

Nous avons cité plus haut, comme procédé de synthèse du camphol, celui imaginé par MM. L. Jackson et L. Mencke. Il fournit également du camphol à pouvoir rotatoire plus petit que 37°. Plusieurs essais nous ont donné des camphols variant de + 26° à + 30°. Oxydés, ces camphols régénèrent le camphre avec son pouvoir rotatoire primitif.

En résumé, quel que soit le procédé d'hydrogénation, on obtient toujours un mélange de stable et d'instable, et, quand on prépare certains dérivés avec un mélange pareil, l'instable suit son congénère dans les

nouveaux corps qui se forment. C'est une preuve des plus convaincantes de l'identité de fonction. Ainsi il nous est arrivé de préparer de la camphol-uréthane et du carbonate de camphol avec un mélange de camphol droit stable et de camphol gauche instable. Une autre préparation identique a été faite avec un camphol gauche et pur. Les points de fusion et les pouvoirs rotatoires des dérivés obtenus sont les suivants :

	Dérivés droits.		Dérivés gauches.	
	Points de fusion.	Pouvoir rotatoire moléculaire.	Points de fusion.	Pouvoir rotatoire moléculaire.
	Degrés.	Degrés	Degrés	Degrés.
Camphol-uréthane . .	120,0 (α) _D	= + 24,4	130,5 (α) _D	= - 29,9.
Carbonate de camphol.	220,6 (α) _D	= + 14,37	219,4 (α) _D	= - 44,1.

C'est cette différence dans ces constantes qui m'a déterminé à m'assurer s'il y a isomérisation chimique entre les camphols de différentes origines.

De tout ce qui précède, il semble résulter qu'il n'existe pas dans la nature de camphres ni de camphols isomères au point de vue chimique. Il ne saurait, bien entendu, être question ici ni du cinéol ni du terpinéol de M. Wallach, ce dernier composé paraissant d'ailleurs identique avec le terpinéol de MM. Bouchardat et Lafont.

Il semblerait cependant, d'après les récents travaux de ces deux chimistes français, qu'il soit possible de préparer de pareils isomères. En combinant l'essence de térébenthine française avec de l'acide acétique, ces savants sont arrivés à obtenir des éthers acétiques qui, par saponification, fournissent l'un, un camphol droit de pouvoir rotatoire (α)_D = + 13° 9, donnant par oxydation un camphre gauche (α)_D = - 51° 1 - 53° 3; l'autre un camphol gauche (α)_D = - 43° 6 qui, oxydé, fournit un camphre gauche (α)_D = - 67° - 71°.

Comme on le voit, ces pouvoirs rotatoires sont bien différents de ceux observés jusqu'à présent sur les autres camphols droits et gauches. Se trouve-t-on en présence d'un nouveau genre d'isomérisie physique ou y a-t-il là isomérisie chimique? L'expérience seule pourra décider la question.

Deux mots seulement sur les camphres et camphols inactifs véritables, correspondants au quatrième acide tartrique de M. Pasteur.

Ces composés, bien qu'ils n'aient pas encore été isolés à l'état pur, paraissent cependant exister.

M. de Montgolfier, en partant d'un bornéol de $+10^{\circ}$, mélange de droit stable et de gauche instable, et donnant par oxydation un camphre à pouvoir rotatoire normal, serait arrivé à le transformer partiellement en inactif. L'ayant chauffé à 200° - 215° avec de l'acide acétique cristallisable, il a obtenu un éther camphol acétique qui, saponifié, a fourni un camphol $(\alpha)_D = +26^{\circ},6$. Mais ce camphol, au lieu de régénérer par oxydation le camphre avec son pouvoir rotatoire primitif ($+42^{\circ}$), n'a donné qu'un camphre $(\alpha)_D = 29^{\circ},2$. M. de Montgolfier ne donne pas d'autres preuves de l'existence de cet inactif.

Enfin M. Jungfleisch, en chauffant du camphre ordinaire à une température de 350° , a abaissé son pouvoir rotatoire dans de très fortes proportions. Il admet également que dans cette opération il se produit du camphre inactif.

Bien que ces inactifs n'aient pas été isolés à l'état pur, leur existence paraît probable, d'autant plus qu'on connaît leur produit d'oxydation, l'acide camphorique inactif véritable, qu'on appelle aussi acide mésocamphorique (Jungfleisch, Wreden).

Pour terminer cette première partie de notre exposé, nous allons résumer et classer dans un tableau l'ensemble des corps que nous avons passés en revue.

- 1° Camphols dont le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = + 37^\circ$ et qui, par oxydation, fournissent un camphre droit $(\alpha)_D = + 42^\circ-43^\circ$.
- 1° Provenant du *Dryobalanops aromatica*.
2° Artificiel.
- 2° Camphols gauches dont le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = - 37^\circ-38^\circ$ et donnant, par oxydation, un camphre gauche $(\alpha)_D = - 42^\circ-43^\circ$.
- Camphol de valériane.
— de N'gai.
— de Bang-Phien.
— de garance.
Artificiel. On peut le préparer par hydrogénation du camphre de matricaire.
- 3° Camphol droit constitué par un mélange de droit et de gauche stables en proportions inégales.
- Camphol de succin.
- 4° Camphols instables de M. de Montgolfier $(\alpha)_D = \pm 37^\circ$, mais donnant par oxydation des camphres à pouvoir rotatoire inverse $(\alpha)_D = \mp 42^\circ-43^\circ$.
- Gauche obtenu avec camphre droit en appliquant
Droit obtenu avec camphre gauche en appliquant . . .
- le procédé de MM. Baubigny et Montgolfier pour la préparation du camphol artificiel.
- Obtenu par mélange de droit et de gauche.
- 5° Camphol racémique véritable donnant par oxydation un camphre racémique.
- Obtenu aussi par MM. Armstrong et Tilden parmi les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine, et par MM. Bouchardat et Lafont en combinant directement le camphène inactif avec l'acide acétique cristallisé et saponifiant.
- 6° Camphols racémiques qui, oxydés, fournissent un camphre droit ou gauche.
- Inactif obtenu avec camphre droit en appliquant . . .
Inactif obtenu avec camphre gauche en appliquant . . .
- le procédé de M. de Montgolfier ou celui de M. Halier.
- 7° Camphol racémique constitué par un mélange de droit et de gauche instables et donnant par oxydation un camphre inactif par compensation.

- 8° Camphol inactif véritable dont dériverait un camphre inactif véritable. } On peut l'obtenir en partant d'un camphre droit ou gauche qu'on soumettra au traitement appliqué par M. de Montgolfier ou à celui de M. Jungfleisch.
- 9° Camphols de MM. Bouchardat et Lafont. } Obtenus en saponifiant le produit de l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine.

A cette liste, il faudrait ajouter celle des autres camphols et camphres naturels, comme ceux de romarin, de marjolaine, de lavande, d'aspic, etc. Ces produits n'ont pas encore été soumis à l'étude; nous nous proposons d'y revenir dans la suite.

II.

Dans cette seconde partie, il sera question de dérivés dont l'étude jettera un certain jour sur la constitution de quelques parties isolées de la molécule camphre.

Dans la première partie de notre exposé, je me suis borné à employer les formules brutes pour indiquer le jeu des réactions fort simples que nous avons envisagées. L'emploi de ces formules ne nous éclaire nullement sur la constitution des corps. Quelles méthodes employons-nous, en général, pour élucider celle-ci? Nous partons d'ordinaire de corps à fonction et à constitution bien établies, dont on connaît par conséquent les principales réactions et parfois des modes de formation synthétiques. Nous comparons à ces corps ceux qui font l'objet de nos études et, si de l'ensemble des réactions il ressort une analogie, nous en concluons une analogie de constitution.

Les formules que nous donnons ensuite de nos composés expriment-elles réellement l'arrangement des

éléments dans les molécules? Telles ne sauraient être nos prétentions; elles ne nous servent et ne doivent nous servir qu'à faciliter l'interprétation des réactions et des phénomènes qui se passent dans les corps que nous étudions.

Ainsi qu'il a déjà été dit, les camphres $C^{10}H^{16}O$ ou les camphols $C^{10}H^{18}O$, associés aux terpènes, entrent dans la constitution d'un certain nombre d'huiles essentielles. D'autres, parmi ces essences, renferment à côté des terpènes, et au lieu de camphres ou de camphols, des isomères liquides de ces derniers. Il en est ainsi des essences de *Semen contra*, de cajeput, d'eucalyptus, etc., qui renferment du cinéol $C^{10}H^{18}O$.

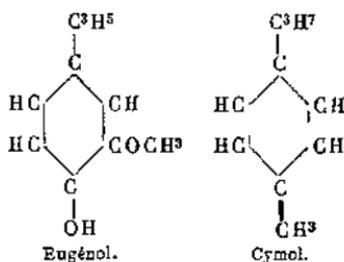
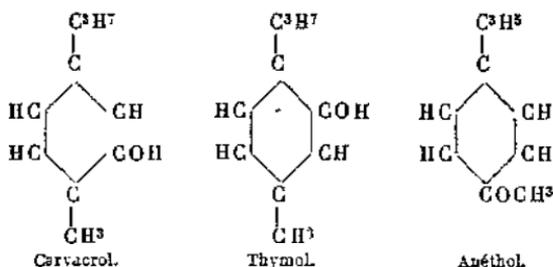
Il existe aussi des essences qui contiennent comme produits oxygénés, toujours associés aux carbures $C^{10}H^{16}$, des phénols ou des éthers phénoliques. Ainsi dans l'essence de thym on rencontre du thymol $C^{10}H^{14}O$, dans l'essence de sarriette on trouve du carvacrol $C^{10}H^{14}O$, dans l'essence d'anis de l'anéthol $C^{10}H^{12}O$, dans l'essence de girofles de l'eugénol $C^{10}H^{12}O^2$.

Nous arrêtons là nos citations, bien que nous connaissions encore nombre de corps oxygénés en C^{10} contenus dans les principes volatiles et huileux des plantes.

Constatons d'abord un fait, c'est la prédilection avec laquelle les plantes, d'apparence et d'origine les plus variées, élaborent, sous forme d'essences, des corps en C^{10} . — Remarquons encore que tous ces composés sont à chaîne fermée, et que tous ceux dont la constitution est bien établie sont des dérivés *para*. Ajoutons en outre que la plupart des terpènes, ainsi que le camphre, sont susceptibles d'engendrer du cymol, c'est-à-dire du paraméthylpropylbenzol, quand on les traite par des réactifs appropriés. Enfin citons encore les recherches de MM. Kekulé et Fleischer qui, en trai-

tant le camphre par de l'iode, ont obtenu du carvacrol.

Ces deux dernières réactions, et cette parenté d'origine que le camphre possède avec toutes ces molécules dont nous donnons ci-dessous les formules de constitution, nous autorisent à lui attribuer une structure analogue. Dès maintenant, nous pouvons admettre que sa molécule renferme les deux chaînes latérales propyle et méthyle dans la position para, l'une vis-à-vis de l'autre.



Tout ce que nous venons d'exposer ne nous fournit aucune donnée sur la fonction du camphre. Sous quelle forme l'oxygène se trouve-t-il combiné dans cette molécule ?

Nous savons que le camphre, traité par certains agents réducteurs (sodium et alcool), est susceptible de se transformer en bornéol. Celui-ci, soumis à l'influence d'agents oxydants, fournit inversement, par perte d'hy-

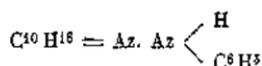
drogène, du camphre. Cette réaction que possède le camphre est commune aux aldéhydes primaires et aux aldéhydes secondaires ou acétones.

Le camphre serait donc une aldéhyde ou une acéto-
tone ? Il s'écarte de l'une et de l'autre de ces deux
classes de corps par la propriété qu'il possède d'en-
gendrer un acide bibasique, l'acide camphorique,
quand on l'oxyde.

Il s'en écarte encore par cette autre propriété qu'il
manifeste de se combiner à une molécule d'eau, pour
donner $C^{10}H^{16}O^2$ acide camphorique, quand on le chauffe
avec de la chaux sodée ou [de la potasse alcoolique.

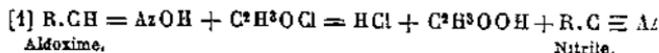
Nous passons sous silence d'autres réactions, de
moindre importance, qui le distinguent encore des
aldéhydes et des acétones.

Mais, par contre, il s'en rapproche par de nouveaux
caractères qu'on vient de lui découvrir. Comme elles,
il se combine à la phénylhydrazine pour fournir un
corps de la formule



la camphophénylhydrazine.

De même que les aldéhydes et les acétones, il forme
avec l'hydroxylamine une combinaison $C^{10}H^{16} = AzoH$
— la camphoroxime. Cette oxime, par ses caractères, se
rapproche plutôt des aldoximes que des acétoximes. —
Les travaux de M. Victor Meyer et de ses élèves nous
ont, en effet, appris que ces deux catégories de dérivés
se distinguent les uns des autres en ce que, traités par
du chlorure d'acétyle, les premiers engendrent, par
perte d'eau, des nitriles, tandis que les seconds four-
nissent des dérivés acétylés. Exemple :



D'après ce que nous venons de voir, le camphre tantôt se rapproche des aldéhydes, tantôt des acétones, sans toutefois posséder bien nettement les propriétés qui caractérisent l'une ou l'autre de ses fonctions.

Avec la plupart des chimistes qui se sont occupés du camphre, nous admettrons provisoirement qu'il renferme un groupement acétonique (un carbonyle) qui, par son voisinage avec un atome de carbone secondaire et un autre tertiaire (ou quaternaire), prend un caractère spécial.

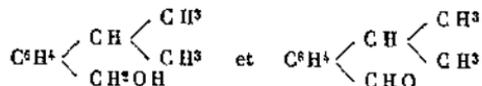
Nous trouverons dans la suite d'autres preuves venant à l'appui de cette manière de voir.

Nous avons déjà donné les raisons qui nous font envisager le camphre comme un composé renfermant les groupes propyle ou isopropyle (1) dans la position para (1.4).

La propriété qu'il possède de fournir du carvacrol nous renseigne d'autre part sur la position qu'il faut assigner au groupement acétonique vis-à-vis des deux autres chaînes latérales.

Nous adopterons donc, ou bien la formule de M. Kekulé (2) que nous modifierons comme suit, ou celle

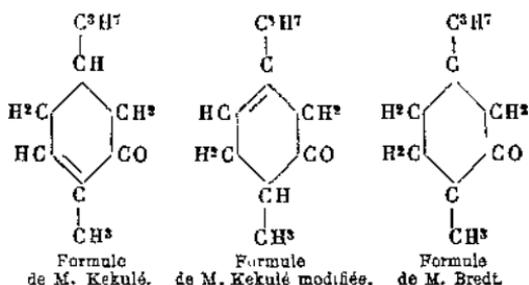
(1, Je dis propyle ou isopropyle, car de ce que le camphre soumis à l'action de Ph^2O^2 ou de l'iode ne donne que des composés méthylpropyliques (cymol, carvacrol), il ne faut pas conclure qu'il renferme absolument ce dernier groupe et non l'isopropyle. On sait, en effet, que beaucoup de dérivés isopropyliques se métamorphosent dans les réactions, par suite d'une transposition moléculaire, en dérivés propyliques. Il en est ainsi de l'alcool et de l'aldéhyde cuminique qui renferment le groupe isopropyle



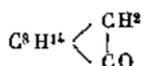
Si on les chauffe avec de la poudre de zinc, ils fournissent du paracymol ou méthylpropylbenzol et non du méthylisopropylbenzol.

(2) La formule de M. Kekulé, modifiée ou non, a l'avantage de

de M. Bredt, l'une et l'autre nous permettant d'étudier les réactions qui nous occupent.



Pour ne pas compliquer notre exposition, nous nous servirons de la formule simplifiée :



Nous avons déjà vu qu'en traitant du camphre en solution dans le toluène par du sodium, M. Baubigny a obtenu un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé

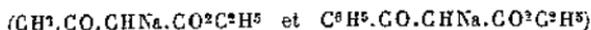


Comme il est absolument démontré que le camphre ne renferme ni groupe alcoolique ni groupe phénolique, il faut admettre, en se basant sur des analogies, que, dans cette molécule, le sodium se substitue à de l'hydrogène se trouvant dans le voisinage du groupement acétonique et que le camphre sodé (1) présente

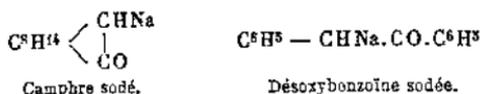
rendre compte de la formation des produits d'addition du camphre, comme $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{OBr}^2$.

(1) C'est cette propriété du camphre de fournir un dérivé sodé qui m'a déterminé à modifier la formule de M. Kekulé ou à adopter celle de M. Bredt. Le groupe CH^3 se trouve ainsi compris entre CO et $=\overset{|}{\text{C}}-$, ce dernier étant plus électro-négatif que CH . D'ailleurs,

quelque ressemblance avec les éthers acétylacétique et benzoylacétique sodés,



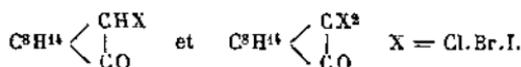
et surtout avec la désoxybenzoïne sodée que vient d'entrevoir M. V. Meyer.



C'est cette réaction de M. Baubigny qui nous a servi de point de départ pour la préparation de nos dérivés et pour établir la constitution d'un certain nombre d'autres dérivés du camphre.

Lorsqu'on traite du camphre sodé en solution aqueuse par de l'iode, on arrive à isoler un camphre iodé. Ce dérivé, chauffé avec de la potasse alcoolique, donne de l'iode de potassium et du camphre, propriété que possèdent également le camphre monobromé, le camphre α dibromé et le camphre monochloré normal.

Ces composés halogénés peuvent se représenter par la formule

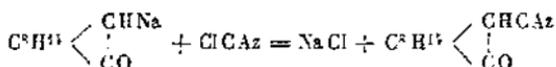


Nous verrons plus tard, en ce qui concerne le camphre monobromé, qu'il y a d'autres réactions qui viennent à l'appui de cette formule.

Le camphre sodé en solution, saturé partiellement

jusqu'à présent, nous ne connaissons pas de molécules à groupe $-\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CO}-$ dont l'hydrogène de CH^2 soit susceptible d'être remplacé par du métal, tandis que le désoxybenzoïne renferme bien le groupe $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}^2.\text{CO}-$ que nous avons admis pour le camphre.

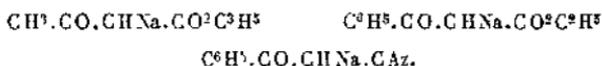
par du chlorure de cyanogène bien sec, fournit, entre autres produits, du camphre cyané



Ce dérivé cyané se dissout dans les alcalis et forme même avec ces corps des composés parfaitement définis qu'on peut représenter par les formules



Ces espèces de sels présentent une certaine analogie de propriétés avec les dérivés sodés des éthers acétylacétique, benzoylacétique et surtout de la cyanacétaphénone

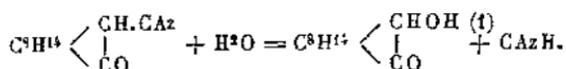


Comme ceux-ci, ils se décomposent sous l'influence de l'eau et absorbent facilement l'humidité et l'acide carbonique de l'air.

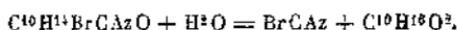
Cette analogie de propriétés vient encore à l'appui de la formule de constitution que nous avons adoptée pour le camphre cyané.

De même que dans les éthers que nous venons de mentionner, le voisinage de radicaux électro-négatifs imprime au groupement CH du camphre cyané un caractère faiblement acide comme celui que possède la méthylène CH² de ces éthers ou de la cyanacétaphénone.

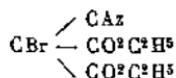
Le cyanocamphre se dissout dans l'alcool, mais ses solutions ne se conservent pas; elles ne tardent pas à se décomposer en acide cyanhydrique et en un corps visqueux qui ressemble à l'acide camphique et par son aspect et par ses propriétés.



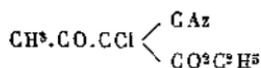
Traité par le brome, le camphre cyané fournit un dérivé monobromé insoluble dans les alcalis, mais soluble dans l'alcool. Cette solution alcoolique subit une décomposition parallèle à celle du camphre cyané dans les mêmes circonstances. On observe en effet la formation de bromure de cyanogène, et celle d'un corps visqueux et acide. La décomposition doit se faire dans le sens de l'équation :



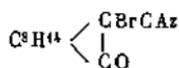
En tenant compte de sa formation, de son insolubilité dans les alcalis, de l'analogie qu'il présente avec les éthers bromocyanomalonique



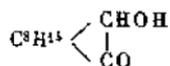
et acétylchlorocyanacétique



qui, eux aussi, sont insolubles dans les alcalis et perdent facilement les éléments des bromure et chlorure de cyanogène, on peut attribuer au camphre cyanobromé la formule de constitution

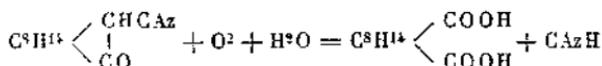


(1) Nous adoptons pour l'acide camphique la formule

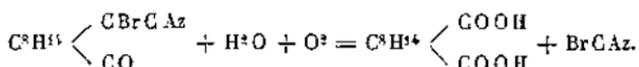


Nous nous proposons de la justifier dans la suite.

Le camphre cyané, oxydé au moyen du mélange chromique, fournit de l'acide camphorique et de l'acide cyanhydrique ou les produits d'oxydation de celui-ci, c'est-à-dire de l'acide formique

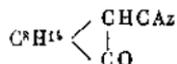


Le camphre cyanobromé résiste beaucoup plus à l'action des agents oxydants. Il n'est attaqué que par du permanganate de potasse en solution acide. Pendant toute la durée de l'oxydation on constate un dégagement de bromure de cyanogène et on obtient finalement de l'acide camphorique

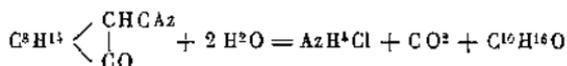


Le parallélisme de ce dédoublement, avec celui du camphre cyané dans les mêmes circonstances, est encore très manifeste.

Le corps

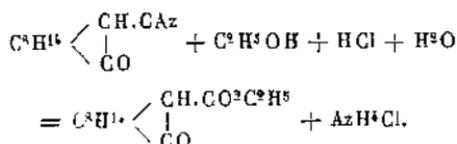


chauffé dans des tubes scellés avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique se scinde en camphre, acide carbonique et chlorure d'ammonium.

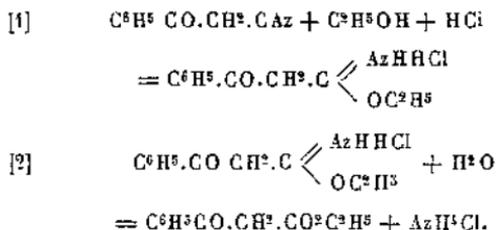


Dans ces conditions le camphre cyané se comporte comme le nitrile de l'acide camphocarbonique. Cet acide se forme certainement dans le cours de la réaction; mais, vu son peu de stabilité à la température et dans le milieu dans lequel il se produit, il se dédouble en ses composants. On peut d'ailleurs l'obtenir par une

voie détournée. Il suffit de saturer une solution alcoolique de camphre cyané par de l'acide chlorhydrique et l'abandonner à elle-même. Au bout de quelque temps on peut en retirer de l'éther camphocarbonique formé suivant l'équation :



Cette réaction du camphre cyané présente la plus grande analogie avec celle que nous venons de découvrir concernant la cyanacétophénone. Ce corps, traité par de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique, donne de l'éther benzoylacétique, en passant, il est vrai, par un corps intermédiaire, le chlorhydrate de l'éther benzoylacétimidé

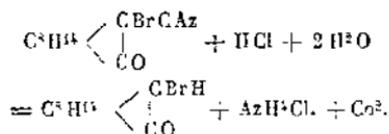


Cette formation de l'éther camphocarbonique fait de ce corps l'éther d'un acide β acétonique. Nous verrons d'ailleurs plus loin que d'autres considérations s'ajoutent à celles-ci pour l'envisager ainsi.

Le camphre cyanobromé, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions que le camphre cyané, subit une décomposition analogue, mais beaucoup moins nette.

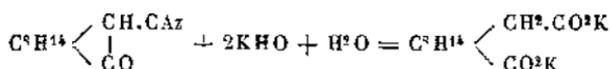
A côté d'une notable quantité de camphre, on trouve parmi les produits du dédoublement, de l'acide carbo-

nique, du chlorure d'ammonium et du camphre monobromé fondant à 76° et par conséquent identique au camphre bromé ordinaire. On peut traduire cette réaction par l'équation :



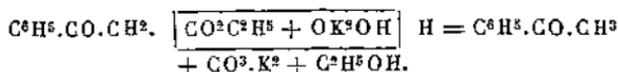
La formation de camphre monobromé, aux dépens d'un corps dont la constitution semble bien établie, vient à l'appui de la formule que nous avons adoptée pour lui et ses congénères.

Enfin une dernière réaction du camphre cyané est celle qu'il présente vis-à-vis des alcalis concentrés et bouillants. Quand on fait bouillir ce corps avec de la lessive de soude ou de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque et qu'on sursature la liqueur avec un acide, on arrive à isoler un corps de la formule $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^4$. L'équation suivante rend compte de sa formation.

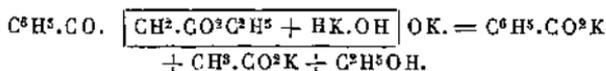


C'est en effet un acide bibasique, ainsi que l'ont démontré les analyses d'un grand nombre de sels. La production de cet acide dans les conditions que nous venons de signaler, et l'interprétation que comporte cette réaction méritent que nous y fixions un peu notre attention. Tout à l'heure, nous avons fait de l'éther camphrocarbonique, l'éther d'un acide acétonique, comparable à l'éther acétylacétique et à l'éther benzoylacétique. Or ces deux éthers, chauffés avec des alcalis, subissent deux sortes de dédoublements, suivant la concentration plus ou moins forte des lessives qu'on fait agir sur eux, et aussi suivant le milieu dans

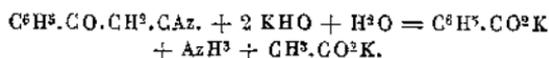
lequel se passe la réaction. Avec une solution aqueuse et étendue de potasse, il se produit ce qu'on appelle le dédoublement acétonique; la rupture de la molécule se fait entre le radical méthylène et le groupe carboxylique



En présence d'une solution alcoolique et concentrée de potasse, l'éther se scinde au contraire en deux molécules d'acide



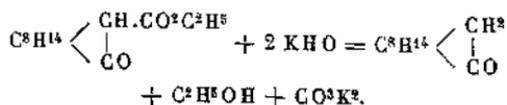
La cyanacétophénone, nitrile de l'acide benzoylacétique, subit également ce dernier dédoublement quand on traite par de la potasse concentrée.



Dans ces deux corps la rupture a lieu entre le groupement acétonique et le radical méthylène.

Voyons maintenant ce qui se passe avec l'éther camphocarbone.

Chauffé avec les alcalis en solution étendue, il se scinde en camphre, alcool et acide carbonique (dédoublement acétonique).

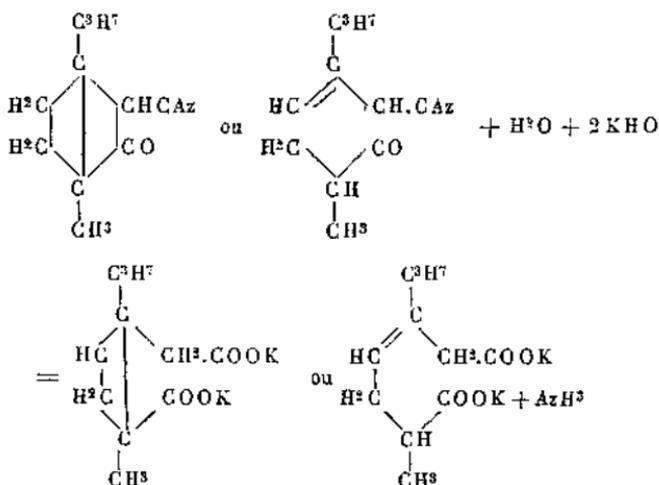


Il faudrait, pour que le parallélisme fût complet, que nous connussions ce qui se produit, quand on traite

cet éther par une solution de potasse concentrée. Cet essai n'a pas encore été fait.

Mais nous savons ce qui se passe avec le nitrile de l'acide camphocarbonique, et nous pouvons comparer les phénomènes qui se produisent avec ceux qui ont été cités tout à l'heure relativement à la cyanacétophénone, nitrile de l'acide benzoylacétique.

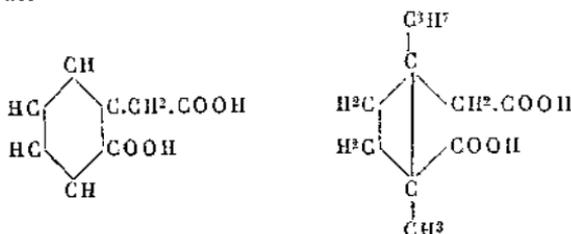
Représentons le camphre cyané par sa formule développée.



Comme avec l'éther benzoylacétique et la cyanacétophénone, nous ne pouvons autrement traduire la réaction qu'en supposant que la rupture se fait entre le groupement acétonique et le radical CH; seulement rappelons-nous que le camphre est une molécule à chaîne fermée; elle ne peut donc se scinder en deux acides monobasiques, aussi donne-t-elle lieu à la formation d'un acide bibasique.

Cet acide bibasique que j'avais appelé primitivement acide hydroxycamphocarbonique et que l'on pourrait aussi appeler acide camphocarbonique orthocarboné,

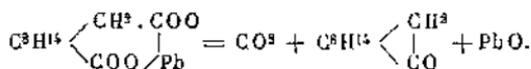
présente une analogie de constitution (surtout quand on adopte pour le camphre la formule de Bredt) avec l'acide phénylacétique orthocarboné de M. J. Wislicenus.



Comme cet acide, il paraît susceptible de fournir un anhydride quand on le chauffe avec le chlorure d'acétyle suivant la méthode de M. Anschütz.



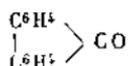
Enfin une dernière réaction intéressante de cet acide est celle qui fournit son sel de plomb. Quand on chauffe celui-ci dans un ballon, au bain de sable, il ne tarde pas à se décomposer en acide carbonique, oxyde de plomb et en camphre qui se sublime sur les parois du ballon.



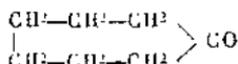
Le dédoublement est très net et le rendement en camphre est pour ainsi dire théorique. Ainsi, après avoir fait passer notre molécule C¹⁰H¹⁶O par une série de dérivés, après lui avoir fait subir un cycle de transformations, nous la reproduisons, après une dernière réaction, avec toutes ses propriétés premières.

Cette régénération du camphre présente une certaine importance au point de vue de sa fonction.

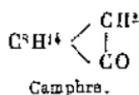
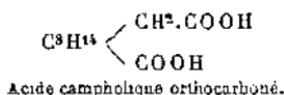
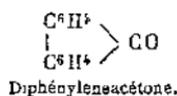
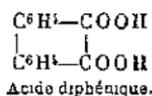
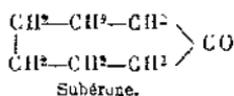
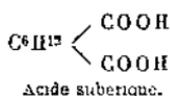
M. Berthelot, en instituant dans la classe des aldéhydes sa subdivision de carbonyles, y a rangé le camphre, la diphénylène acétone



la subérone



Ces corps présentaient en effet beaucoup d'analogie dans leurs réactions; seulement les deux derniers pouvaient s'obtenir en calcinant les sels de chaux des acides subérique et diphénique. Ces relations avec des acides bibasiques ont fait que depuis longtemps il ne restait aucun doute sur la présence du groupe CO dans ces molécules. Il n'en a pas été de même du camphre; on ne connaissait jusqu'à présent aucun acide en $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^1$ qui présentât vis-à-vis de $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ les rapports que les acides subérique et diphénique présentent vis-à-vis de la subérone et de la diphénylène acétone.

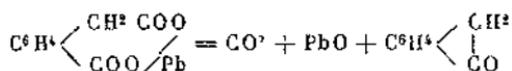


En adoptant avec la plupart des chimistes les formules de constitution que nous venons de citer, tous ces corps, « les carbonyles », peuvent donc être envi-

sagés comme des acétones particulières dans lesquelles le groupe CO, le carbonyle, est compris dans une chaîne fermée.

Pour maintenir le camphre dans ce groupe, il faudra, bien entendu, n'avoir en vue que les réactions qu'il a de commun avec les autres carbonyles, car dès qu'on envisage l'ensemble de ses propriétés, on est obligé de le considérer comme une individualité à part dans la série organique.

L'analogie de constitution qui existe entre l'acide camphocarbonique orthocarboné et l'acide phénylacétique orthocarboné de M. J. Wislicenus permettra peut-être de préparer, avec ce dernier acide, un corps en C^8H^8O qui renfermera un groupement identique à celui que contient le camphre. Il faudra naturellement partir d'un de ses sels et le calciner.



On trouvera ainsi une confirmation de plus aux théories qui m'ont servi à interpréter les réactions qui ont fait l'objet de cette étude.

Telles sont, messieurs, les recherches que j'avais à vous exposer. Elles m'occupent, d'une façon intermittente, il est vrai, depuis tantôt dix ans. Mes efforts seront amplement récompensés, s'il m'a été possible de jeter quelque jour sur cette question si complexe des camphres et si j'ai réussi à ne pas vous faire regretter la bienveillante attention que vous m'avez accordée.

RECHERCHES

sur la

COMBUSTION DE LA HOUILLE

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. SCHEURER-KESTNER

MESSIEURS,

Lorsqu'on doit prendre la parole devant un auditoire aussi éclairé que celui devant lequel j'ai l'honneur de parler, on peut craindre de n'avoir rien à lui apprendre de nouveau, et je vous assure que j'ai le sentiment très vif et très exact des difficultés de ma tâche. Cependant, lorsque le bureau de la Société chimique a bien voulu s'adresser à moi pour me prier de faire une conférence, je n'ai pas hésité à répondre à son appel. J'ai voulu donner une preuve de bon vouloir à notre Société qui en est, si je ne me trompe, à son trentième anniversaire et dont j'ai été un des collaborateurs de la première heure. J'ai pensé aussi qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à vous présenter, dans la mesure de mes forces, le résumé de travaux qui, entrepris depuis de longues années, ont été poursuivis avec persévérance dans le même but; résumé qui vous ferait mieux saisir les méthodes employées et les conclusions auxquelles nous avons abouti.

J'ai donc choisi pour sujet de ma conférence de ce soir nos recherches sur la combustion de la houille, entreprises en 1868 et continuées depuis, soit isolé-

ment, soit avec la collaboration de mon ami M. Meunier-Dollfus, dont la compétence en matière de combustibles et de machines à vapeur est appréciée de tous ceux qui s'occupent de ces questions.

Avant d'aborder le fond du sujet, je crois utile de vous dire dans quelles circonstances j'ai été amené à commencer mes travaux sur cette matière.

En 1858, un concours fut organisé par la Société industrielle de Mulhouse, en vue de déterminer quel était le meilleur système de chaudière à vapeur. Vous connaissez tous cette grande Société ; vous savez quels services considérables elle a rendus à la science et à l'industrie : à la science en appelant son attention sur les problèmes industriels à résoudre ; à l'industrie, en lui apportant le concours des savants. Cette grande Société, je la salue en passant comme l'une des créations les plus remarquables de l'esprit industriel des Alsaciens.

Le concours de 1858 attira plusieurs concurrents distingués ; l'expérience fut considérable, car divers systèmes de chaudières à vapeur furent essayés en grand, dans les mêmes conditions, grâce à la libéralité d'une des grandes maisons industrielles de Mulhouse qui mit à la disposition de la Société ses ateliers et son personnel.

La Société industrielle avait confié à son comité de mécanique le soin d'instituer les expériences, de les suivre et d'en résumer les résultats dans un rapport. MM. Burnat et Dubied furent délégués par le comité de mécanique dont ils devinrent les rapporteurs. Le rapport de ces deux ingénieurs éminents fit époque. Les méthodes qu'ils avaient employées réunissaient toutes les ressources que fournissent la physique et la science de l'ingénieur ; cependant on pouvait y regretter l'absence des observations chimiques. MM. Burnat et Dubied n'avaient pas déterminé la composition

des gaz produits par la combustion de la houille; il en résultait l'ignorance de ce qui se perd de calories par la formation des gaz combustibles et des conditions à remplir pour diminuer leur production. La composition des produits gazeux de la combustion devait conduire aussi au calcul exact du volume d'air d'alimentation de la combustion et permettre la suppression de l'anémomètre employé, à cet effet, par MM. Burnat et Dubied. Cet instrument vous est trop connu pour que j'insiste beaucoup sur son insuffisance; son installation, dans les conditions requises pour le chauffage d'une chaudière, ne peut être que défectueuse. On est obligé de le placer dans un ajutage cylindrique traversé par l'air d'alimentation; mais il est évident qu'à chaque ouverture de la portière du foyer, il s'engouffre par celle-ci une quantité d'air qui échappe à la mesure. Les procédés chimiques devaient nous mettre à l'abri de ces erreurs et compléter nos connaissances.

Mais il y avait dans le rapport de 1858 d'autres lacunes encore; MM. Burnat et Dubied, lorsqu'ils tirèrent les conclusions de leur travail, avaient cherché à rapprocher du nombre des calories développées par la combustion de la houille, le nombre de celles qu'ils étaient parvenus à déterminer; ils ont voulu faire la balance de la dépense et de la recette des calories. Pour y arriver, ils se sont servis, pour la houille, de la chaleur de combustion, calculée d'après sa composition élémentaire. A cette époque, personne n'avait déterminé exactement la chaleur de combustion d'aucune houille; on ne pouvait donc recourir qu'au calcul seul, procédé des plus inexacts comme nous le verrons tout à l'heure.

Quoi qu'il en soit, en rapprochant de la chaleur de combustion supposée de la houille le total des calories recueillies par les expérimentateurs de Mulhouse, il

existait un écart énorme qui s'élevait à 20 pour 100.

MM. Burnat et Dubied, pour calculer la chaleur de combustion probable de la houille, avaient appliqué ce qu'on appelle la loi de Dulong, loi qui n'en est pas une, car les exceptions à cette loi sont aussi nombreuses que les exemples. Ils avaient déterminé la chaleur de combustion ou pouvoir calorifique en appliquant au carbone et à l'hydrogène de la houille leur coefficient de combustion, 8080 et 34 600, et en retranchant du nombre obtenu de cette manière une quantité de calories correspondantes à l'oxygène du combustible considéré comme formant de l'eau. Eh bien, entre le nombre résultant de ce calcul et celui des calories relevées dans les expériences, il y avait l'écart de 20 pour 100 que je viens de vous signaler. Vous voyez que la question devenait très intéressante; il fallait chercher les causes de cet écart, ou, du moins, en vérifier la réalité. Il pouvait provenir de pertes de calorique ayant passé inaperçues; il pouvait tenir à ce que la chaleur réelle de combustion de la houille avait été estimée trop haute.

C'est dans ces conditions que le problème se présentait en 1868. Voici comment j'ai tenté de le résoudre: Il fallait: 1° connaître la quantité et la composition des gaz s'échappant de la houille en combustion; 2° déterminer la chaleur de combustion exacte de la houille; 3° répéter les expériences de MM. Burnat et Dubied, en suivant leur méthode, mais en la modifiant selon les résultats obtenus par l'étude préalable de la composition chimique des produits gazeux de la combustion.

Si vous le voulez bien, je diviserai ma conférence de ce soir en trois parties, comme l'a été le programme de recherches que je me suis tracé en 1868: *Analyses gazeuses, Calorimétrie de la houille, Expériences pratiques*. La première partie a été publiée sous mon nom;

les deux suivantes ont été entreprises et terminées avec la collaboration de M. Meunier-Dollfus.

La composition des gaz provenant de la combustion de la houille avait été étudiée déjà avant 1868. Je n'ai certes pas la prétention d'être le premier à qui cette idée soit venue; mais il n'en est pas moins vrai que les résultats obtenus jusque-là n'avaient aucune valeur. Les nombres représentant les analyses étaient incontestablement exacts — il suffit de citer un nom comme celui d'Ébelmen pour que personne n'en puisse douter — mais sur quoi avait porté l'analyse?... Là était toute la question.

Péclet est le premier qui ait songé à analyser les gaz de la combustion. Pour cela, il se bornait à renverser dans le courant gazeux un flacon rempli d'eau. Les expériences d'Ébelmen ont été aussi imparfaites. Je ne parle pas, bien entendu, de ses expériences sur les gaz des hauts fourneaux, parce que, là, les dégagements gazeux sont sensiblement réguliers et ne sauraient changer en un court espace de temps; mais je parle des analyses faites sur des prises opérées en une ou deux minutes, ou même en un temps plus court encore dans des foyers à grille. Il en a été de même pour Sauvage lorsqu'il a voulu observer la combustion du coke en faisant des prélèvements de gaz, pendant quelques minutes, dans le foyer d'une locomotive en marche. J'en dirai autant des expériences de M. Commines de Marsilly dont les prises de gaz n'ont duré que quelques secondes, ainsi que de celles de M. Debette citées par M. Combes dans son rapport sur les moyens de brûler ou de prévenir la fumée.

Lorsqu'on veut appliquer la théorie à la pratique et, par exemple, étudier chimiquement un procédé, il y a un point qu'il ne faut pas négliger: c'est d'assurer la régularité, l'exactitude et la permanence des prises d'essai — point d'une importance capitale si l'on veut

éviter des erreurs, et dont provenaient celles qui avaient été précédemment commises.

Pour étudier les gaz de la combustion de la houille, il faut tenir compte de ce fait qu'un foyer de machine reste en activité, non pas pendant une heure ou deux, encore moins pendant quelques minutes, mais au moins une journée entière et, en conséquence, prélever assez d'échantillons pour qu'ils représentent la moyenne des gaz produits pendant toute la durée de l'opération; or le meilleur procédé pour prélever le nombre voulu d'échantillons, c'est d'assurer la permanence de la prise d'essai.

J'ai tenté, en 1868, d'atteindre ce résultat et j'ai eu recours, pour cela, à des appareils qui devaient, dans ma pensée, donner un échantillon moyen des produits gazeux émis par la houille pendant toute la durée de sa combustion et de l'expérience.

La première idée qui vient à l'esprit est de prélever les échantillons gazeux, au moment où le gaz, ayant franchi plusieurs canaux, ayant fait plusieurs détours, ayant subi, par conséquent, un mouvement de remous suffisant, est arrivé à l'état de mélange parfait. Cette condition doit, du reste, être remplie pour une autre raison encore. M. Cailletet a démontré que lorsqu'on se rapproche trop du foyer, les gaz sont trop chauds et on ne recueille que des gaz dissociés.

Il faut donc recueillir les gaz dans la partie la plus éloignée du foyer, car, au moment où l'air arrive au contact de la grille et provoque la combustion de la houille, il se forme des veines gazeuses distinctes les unes des autres et dont le mélange ne s'opère que peu à peu. Les échantillons destinés à l'analyse ont été prélevés dans le canal qui conduit à la cheminée les gaz résultant de la combustion, et après leur passage à travers la chaudière. Il est bien évident que, si j'avais pu

réudir tous les gaz traversant ce canal dans un immense gazomètre, j'aurais été certain que rien ne m'échapperait et j'aurais pu prélever des échantillons irréprochables; mais il ne fallait pas y songer : le volume des produits gazeux de la combustion de la houille pendant douze heures n'était, en effet, pas inférieur à 15 000 mètres cubes. Je dus me borner à employer un puissant aspirateur, parce que je tenais essentiellement (ignorant encore, à cette époque, que les gaz qui ont traversé tous les conduits de la chaudière sont infiniment mieux mélangés qu'on ne le suppose généralement) à prélever une fraction aussi considérable que possible des produits gazeux de la combustion. Cet aspirateur fonctionnait à l'aide d'une trompe à eau — appareil que vous connaissez tous — et dont vous pourrez apprécier la force quand vous saurez que le tuyau avait 3 centimètres de diamètre et que je disposais d'une pression de 10 mètres d'eau. Les gaz aspirés par cette trompe s'engageaient dans un tube en cuivre, sur lequel se trouvait installée, à sa sortie de la maçonnerie, une seconde prise, à angle droit, de façon à prélever un nouvel échantillon; cette deuxième prise s'opérait au moyen d'un gazomètre en verre, renfermant plusieurs litres de mercure. Vous voyez donc en quoi consistait le système :

Prélèvement à l'entrée de la cheminée, pendant toute la durée de l'opération; puis second prélèvement sur le courant ainsi provoqué d'une nouvelle quantité de gaz. Je réunissais ainsi dans le gazomètre à mercure un échantillon moyen représentant une fraction importante des produits gazeux de la combustion.

Nos prédécesseurs, qui s'étaient occupés de l'analyse des gaz de la combustion de la houille, n'avaient pu tirer de leurs travaux qu'une seule conclusion, et cette conclusion, conforme, du reste, à ce que j'ai ob-

servé moi-même, était celle-ci : que, parmi les produits gazeux de la combustion, bien qu'il y ait toujours un excès d'oxygène, on rencontre toujours aussi des gaz combustibles, oxyde de carbone, hydrocarbone, hydrogène libre.

En dehors de ce résultat les analyses de nos prédécesseurs n'en ont fourni aucun ; leurs analyses offrent des anomalies qui seraient inexplicables si elles n'indiquaient immédiatement que les échantillons prélevés par eux l'avaient été d'une manière vicieuse et ne représentaient pas une moyenne.

En effet, du moment qu'il existe, dans les produits de la combustion, des gaz combustibles en présence d'une certaine quantité d'oxygène libre, plus la proportion d'oxygène diminue, plus doit augmenter celle des gaz combustibles, et inversement. C'est ce qu'indique la logique ; mais on trouve dans les travaux de nos prédécesseurs des analyses qui constatent, à la fois, un excès d'oxygène et un excès de gaz combustibles, ou, au contraire, un défaut d'oxygène et un défaut de gaz combustibles.

Pourquoi cette anomalie ? C'est que les gaz ont été prélevés trop près du foyer et par conséquent avant leur mélange ; l'appareil de prélèvement, se trouvant voisin de la grille et opérant très rapidement, pouvait ramasser successivement des échantillons sur plusieurs veines gazeuses s'écoulant parallèlement du foyer et provenant les unes d'un vide dans le combustible et constituées par de l'air pur, les autres d'une partie du combustible en ignition et brûlé avec une quantité d'air insuffisante. Il faut, pour obtenir des résultats normaux, qu'il y ait un certain rapport entre la dimension du foyer et la durée de la prise du gaz, afin que, dans la masse gazeuse, les produits gazeux anormaux, passagers, dus à l'imperfection du mode de chauffage, soient pour ainsi dire noyés et n'y figurent

qu'à l'état d'exception. Par des prises trop rapides on risque toujours de tomber sur l'exception. Avec des prises de longue durée, au contraire, comme je l'ai fait, j'ai pu, à la fin de mes expériences, dresser des tableaux qui — tout en permettant de constater que les quantités d'oxygène et de gaz combustibles contenus dans les produits de la combustion sont en proportion constante et en raison inverse les unes des autres — m'ont autorisé à déterminer les quantités des gaz combustibles produits pendant la durée de l'expérience.

J'ai pu ainsi établir les quantités d'air les plus favorables à la combustion au point de vue de l'élimination ou de la diminution des gaz combustibles. Et afin de déterminer une fois pour toutes à quelles quantités d'oxygène libre, présent dans les gaz, correspondent telles quantités de gaz combustibles, j'ai eu soin de faire les expériences en passant, pour l'air d'alimentation, d'un extrême à l'autre. J'ai commencé au-dessous de la quantité théorique, pour arriver au-dessus de la quantité la plus considérable qu'un chauffeur soit dans le cas d'employer. J'ai reconnu que, si l'on emploie 8 à 9 mètres cubes d'air pour la combustion d'un kilogramme de houille de Ronchamp, on trouve, dans les produits gazeux de la combustion, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène pur peut-être, et des carbures d'hydrogène et l'on peut perdre de 6 à 18 pour 100 du carbone contenu dans la houille. Si l'on emploie 10 à 12 mètres cubes d'air, la perte n'est plus que de 4 à 6 pour 100. Pour 12 mètres cubes, elle est de 4 pour 100 seulement; pour 15 mètres, elle est réduite à 1 ou 1,5 pour 100.

Il résulte de ces expériences que la quantité d'air employée à alimenter un foyer a une énorme importance et que, contrairement à ce qu'avaient supposé certains de nos prédécesseurs, la présence des gaz com-

bustibles dans les produits gazeux de la combustion ne forme pas du tout une quantité négligeable.

A défaut de nos expériences, et avant que nous les eussions faites, la seule pratique avait déjà fourni à cet égard des indications utiles; il était inévitable, en effet, qu'un écart de 2 à 18 pour 100 dans la perte fût facilement remarqué; mais ce qu'il y avait d'important à établir, c'était la limite précise à laquelle la perte était le plus atténuée et l'avantage le plus considérable. Or nous avons reconnu que l'air d'alimentation devait être amené au foyer dans une proportion de $1/2$ environ plus forte que la quantité théoriquement nécessitée par la combustion de la houille.

Il restait à étudier la question de la fumée.

En voyant de loin une cheminée d'usine répandre ces torrents de fumée qui troublent l'atmosphère, beaucoup, peut-être même parmi mes auditeurs, ont dû se dire: Voilà qui dénote un industriel bien négligent et peu économe! — Il y a, en effet, de ce chef, une perte que l'on devrait toujours chercher à éviter, au double point de vue de l'économie et de l'hygiène publique.

Mais il s'agit de savoir quelle est la perte due à la production de la fumée et aucune expérience ne nous l'avait encore appris; il en était de la fumée comme du gaz. De mauvaises prises d'essai avaient faussé les résultats des rares tentatives faites dans ce but. Il m'a été facile, une fois que j'obtenais de bonnes prises d'essai pour le gaz, de déterminer la proportion du carbone de la houille qui se perd à l'état de fumée.

Au cours d'un essai sur une chaudière à vapeur, alors que je cherchais à déterminer la composition des gaz de la combustion, j'ai placé, à côté de l'appareil qui aspirait ces gaz, un tube en verre, ouvert par les deux bouts, dans lequel j'avais introduit une couche d'amiante de 25 à 30 centimètres d'épaisseur,

sans exercer sur la substance aucune pression, de manière à laisser les gaz circuler librement au travers et à retenir seulement le noir de fumée. Ce tube fut mis en communication avec un aspirateur et le gaz aspiré fut mesuré. Le noir de fumée se fixa parfaitement sur l'amiante; je pus constater qu'il ne se composait pas uniquement de carbone, mais aussi d'hydrocarbures qui lui communiquent une consistance poisseuse; aussi le noir de fumée ne s'était-il fixé qu'à l'entrée du tube, sur une étendue de 5 à 6 centimètres; le reste de l'amiante était resté parfaitement blanc. Le tube fut placé sur une grille à analyse et j'y fis passer un courant d'oxygène; l'acide carbonique produit par le noir de fumée fut pesé et servit à déterminer la quantité de noir de fumée pur qui avait été retenue par l'amiante; grâce à la détermination de la composition des gaz de la combustion opérée en même temps, je pus établir la proportion entre la quantité de noir de fumée produite et la quantité de houille consommée. Or, chose curieuse pour qui n'a pas constaté le fait, cette fumée, si épaisse et si noire qu'elle puisse être, alors même qu'on la produit à dessein en ne donnant pas au foyer une quantité d'air suffisante, ne représente pas une perte de plus d'un et demi pour 100 du carbone de la houille. Pour peu qu'on active l'arrivée de l'air, la perte résultant de la fumée tombe à 0,5 pour 100.

On peut donc admettre que, dans les conditions ordinaires du chauffage, la perte de calorique résultant de la formation du noir de fumée ne dépasse pas un demi pour cent.

Ces expériences ont, du reste, été confirmées par la pratique. Vous avez tous entendu parler des fumivores. Il y a longtemps que des ingénieurs très distingués s'occupent de ces appareils... et aussi un peu les charlatans.

On en a inventé de toutes les formes et à toutes les

époques. Or, toutes les fois que l'on a eu l'idée d'en installer un, quel qu'il fût, on a toujours constaté une dépense au lieu d'avoir réalisé une économie.

Je ne connais que deux systèmes de fumivores efficaces. L'un tend à éviter la formation de la fumée en alimentant le foyer mécaniquement et d'une manière progressive; l'un des premiers a été réalisé il y a une vingtaine d'années par M. Duméry; le second système brûle la fumée formée au moment de la charge, en provoquant un mélange intime des gaz très chauds.

Le premier nécessite une dépense de force, c'est-à-dire de vapeur et, conséquemment, de houille, supérieure à l'économie qui peut résulter de la suppression de la fumée. L'autre système consiste à produire un remous dans les gaz pour opérer le mélange de l'excès d'oxygène avec les gaz combustibles au moment où ils s'échappent du foyer à une température très élevée, de manière à obtenir une combustion plus complète. Le meilleur moyen d'obtenir ce résultat semble être de lancer un jet de vapeur dans les produits de la combustion de la houille tout près de l'autel; mais, là encore, la dépense de charbon et de combustible dépasse l'économie réalisée par la suppression de la fumée. On peut donc dire, d'une manière générale, que jusqu'à présent la pratique est restée, à ce point de vue, au-dessous de la théorie.

La fumée se forme de deux manières. Vous savez que M. Berthelot a établi que, quand on chauffe certains hydrocarbures à une température déterminée, il peut se produire un nouvel hydrocarbure plus condensé avec dépôt de charbon, lequel est lui-même un carbure condensé. Ce phénomène se produit sur les grilles des foyers où a lieu la combustion.

Au moment où l'on introduit de la houille dans un foyer, il se produit une grande quantité de fumée due

à la réaction constatée par M. Berthelot. Mais il y a autre chose, c'est la dissociation des gaz que j'ai prise sur le fait par l'expérience suivante.

J'ai introduit un tube en cuivre dans le courant gazeux immédiatement après l'autel; il avait la forme d'une anse dont les deux extrémités venaient aboutir extérieurement. On pouvait, à volonté, y faire circuler de l'eau froide. Lorsque le tube était vide d'eau, il atteignait la température des gaz, très élevée à cet endroit; lorsqu'on l'en retirait, il était recouvert d'un mélange d'oxydure ou d'oxyde de cuivre, suivant qu'il s'était trouvé placé dans un courant gazeux oxydant ou réducteur.

Lorsque, au contraire, on y faisait circuler un courant d'eau froide assez rapide pour éviter tout échauffement sensible de l'eau, le tube se recouvrait d'une épaisse couche de noir de fumée, provenant de la dissociation des gaz. C'est la répétition de l'expérience de Sainte-Claire Deville à qui nous devons la découverte de la dissociation.

Les gaz carbonés, dissociés, venant à être brusquement refroidis, leurs éléments chimiques ne se recombinaient plus et le carbone en vapeur se précipite à l'état de noir de fumée; lorsque le refroidissement est lent, les éléments se ressendent. Dans les canaux d'une chaudière à vapeur, ces phénomènes se reproduisent partiellement. Lorsque les gaz viennent lécher les parois de la chaudière relativement froides, il se produit de la fumée par précipitation du carbone en vapeur. Ainsi échauffement brusque des hydrocarbures de la houille sur la grille donnant lieu à la réaction de M. Berthelot; refroidissement brusque des gaz donnant lieu à la réaction de Sainte-Claire Deville, telles sont les deux causes principales de la production de la fumée.

Pour déterminer le volume gazeux qui traverse la

grille, je me suis servi de la composition des gaz en la comparant à celle de la houille brûlée. Il est bien entendu que, toutes les fois qu'au cours de cette conférence je prononce le mot houille, il s'agit de houille pure, réellement comburée, déduction faite des cendres et de tout ce qui tombe sous la grille. Ceci posé, connaissant la quantité de houille brûlée, sa composition chimique et celle des gaz de la combustion, il est possible de déterminer le volume d'air qui a servi à la combustion (1).

A la suite de l'étude sur les produits gazeux de la combustion de la houille de Ronchamp, qui est une houille grasse, il était nécessaire de procéder à des expériences analogues sur d'autres houilles, afin de constater quelles différences provoquait dans la composition des gaz la nature de la houille consommée. C'est alors que j'eus la bonne fortune d'associer à mes travaux M. Meunier-Dollfus. Nous avons choisi les

(1) La formule dont je me sers est la suivante :

$$v = \left[\frac{C}{0,000536 V'} \left(V' + \frac{V''}{2} + V''' \right) + \frac{8 \left(H - \frac{O - S}{8} \right)}{0,001437} \right] 4,761$$

dans laquelle :

V représente le volume d'air employé par kilogramme de houille brûlée.

C, le carbone en grammes renfermé dans un kilogr. de houille brûlée.

0,000536, le carbone contenu dans un litre du gaz de la combustion.

V', l'acide carbonique — — —

V'', l'oxyde de carbone — — —

V''', l'oxygène — — —

O, l'oxygène en grammes renfermé dans un kilogramme de houille.

H, l'hydrogène — — —

S, le soufre — — —

8, l'équivalent de l'oxygène.

0,001437, le poids d'un centimètre cube d'oxygène.

4,761, le rapport en volumes entre l'air et l'oxygène qu'il renferme.

houilles du bassin de Sarrebrück qui avait pour nous l'avantage de nous offrir un choix de combustibles gras et maigres. Les analyses des produits gazeux de leur combustion nous ont conduits à des résultats variant peu entre eux et se distinguant à peine de ceux obtenus avec la houille de Ronchamp. Toutefois ces houilles exigent une quantité d'air un peu plus considérable et produisent un peu plus de noir de fumée ; 2 pour 100 au lieu de 1,5 pour 100 dans les conditions les plus favorables à sa production.

J'arrive à la deuxième partie de nos recherches, à la calorimétrie des houilles. Jusqu'à l'époque où elles ont été commencées, aucune expérience sérieuse n'avait été faite dans ce sens. Dulong fixe bien à 7600 calories la chaleur de combustion moyenne de la houille brute ; mais son expérience avait été exécutée à l'aide d'appareils imparfaits et puis, qu'est-ce qu'une houille moyenne ? Elle donne plus ou moins de cendres, elle est grasse ou maigre, et ces conditions sont de nature à faire varier le chiffre de la chaleur de combustion du combustible. Cette indication n'avait, en réalité, aucune valeur et nous avons dû la remplacer par des déterminations plus exactes.

Nous avons choisi, à cet effet, l'appareil à combustions vives de Favre et Silbermann dont nous nous sommes servis sans y apporter aucune modification importante. Cependant nous nous sommes aperçus que la houille, à l'état où nous étions obligés de l'employer, c'est-à-dire en poudre fine, ne pouvait pas être brûlée dans la cartouche de combustion des inventeurs du calorimètre. La réduction en poudre du combustible était le résultat de la préoccupation que nous avions de n'opérer que sur des échantillons moyens.

Je vous disais tout à l'heure que, pour les gaz, il était indispensable d'avoir des prises d'essai parfaites,

de même quand il s'est agi de déterminer la chaleur de combustion, nous avons pensé qu'il était nécessaire de n'opérer que sur des échantillons représentant la houille dans son ensemble, telle qu'elle est brûlée sur les grilles. Nous avons donc intimement mélangé les quantités de houille destinées aux expériences pratiques, et nous les avons divisées en masses de plus en plus petites pour arriver jusqu'à des fractions d'une dizaine de grammes. Par ces fractionnements successifs, nous avons obtenu une composition représentant assez exactement la moyenne du tas de houille soumis à l'épreuve, car nos petites fractions, au point de vue des cendres, n'ont pas donné de résultats différant très sensiblement de ceux qui ont été ensuite observés pour les quantités brûlées sur les grilles.

Ainsi que je vous le disais il y a un instant, une fois notre houille réduite en poudre, nous avons éprouvé de grandes difficultés pour la faire brûler dans le calorimètre; elle se boursouffait et produisait de la fumée, ce qu'il fallait absolument éviter, puisque le noir de fumée ne peut être dosé et échappe au calcul destiné à établir la chaleur de combustion de la substance. Nous sommes parvenus cependant à vaincre ces obstacles en remplaçant les cartouches de platine avec lesquelles Fabre et Silbermann avaient opéré, par une capsule de platine suspendue par 3 fils; au centre de sa circonférence arrivait le jet d'oxygène amené par le chalumeau. Pour éviter une combustion trop vive, nous avons été obligés, quelquefois, d'employer un mélange d'air et d'oxygène, et de réduire considérablement la quantité de substance brûlée dans le calorimètre.

Mais, en prenant une petite quantité de matière, nous nous heurtions à une nouvelle difficulté. Fabre et Silbermann opéraient de telle façon que le bain du calorimètre pouvait s'élever d'une dizaine de degrés. En n'opérant que sur 5 à 6 décigrammes, nous ne

pouvions pas obtenir une élévation de température supérieure à 2 degrés ; dès lors, un thermomètre ordinaire ne suffisait plus.

Nous avons fait construire par M. Baudin un thermomètre à grande échelle, le premier que M. Baudin ait construit dans ces conditions ; il renfermait 63 grammes de mercure ; un degré comprenait 36 millimètres et était divisé en cinquante parties. On pouvait y lire un cinq centièmes de degré. Cet instrument, qui s'est vulgarisé depuis lors, était un thermomètre métastatique de Walferdin pouvant servir à toutes espèces de température, quoique sa tige ne comprît que 10 degrés centigrades.

Je ne m'étendrai pas davantage sur les détails de l'opération calorimétrique ; l'instrument remarquable de Favre et Silbermann est décrit dans tous les ouvrages de physique ; je ne voudrais pas cependant négliger de vous communiquer un détail qui a son intérêt. Pour brûler la houille d'une façon convenable, c'est-à-dire en évitant, autant que possible, la production des gaz combustibles et de la fumée, il est nécessaire d'opérer avec un courant d'oxygène très rapide. Dans ces conditions, nous avons reconnu que les appareils d'absorption placés à la suite du calorimètre, et qui se composent de deux tubes de potasse séparés par une grille à analyse, étaient tout à fait insuffisants. Nous avons eu recours à la chaux sodée recommandée par M. Mulder, et reconnu qu'en effet, comme le prétend ce chimiste, cette substance est l'absorbant le plus puissant pour l'acide carbonique et l'eau. Malgré la rapidité extrême du courant gazeux, l'absorption de l'acide carbonique était si complète que le deuxième tube placé à la suite du premier ne variait pas de poids d'une manière sensible.

Les expériences calorimétriques nous ont appris que la chaleur de combustion des houilles est des plus

variables et ne saurait être prévue, tantôt dépassant les prévisions du calcul, tantôt restant au-dessous. Cependant les houilles grasses donnent, en général, plus de chaleur que les houilles maigres. Cette distinction repose sur la manière dont se comporte la houille pendant sa calcination en vase clos. Les houilles maigres fournissent un coke pulvérulent ou très peu aggloméré; les houilles grasses, au contraire, un coke dur et boursofflé; les premières fournissent généralement plus de substances volatiles que les secondes.

Ces différences de composition immédiate s'accroissent, pour ainsi dire, par la détermination de la chaleur de combustion. On trouve des houilles ayant une composition élémentaire identique, mais dont la chaleur de combustion est absolument différente. Il est vrai que la composition immédiate, si elle n'explique pas, dans l'état actuel de nos connaissances, paraît du moins motiver ces remarquables diversités dans la chaleur de combustion.

La houille grasse du Creusot produit 9620 calories, alors que celle de Louisenenthal à Sarrebrück, qui est une houille maigre, en donne 8215; ce qui constitue une différence de rendement de 17 pour 100 entre deux matières présentant le même aspect, formées par la nature de la même manière et se trouvant aux mêmes profondeurs de la terre. Les deux exemples que je viens de citer sont deux extrêmes et, si l'on fait exception pour une houille russe dont la chaleur de combustion est encore inférieure à celle de Louisenenthal, on peut dire que la moyenne générale de celles que nous avons expérimentées est comprise entre 8500 et 8700 calories.

Vous pensez bien que nous nous sommes occupés de la question de savoir si, étant donnée la composition élémentaire et immédiate d'une houille, il n'y avait pas possibilité de déterminer par le calcul sa puissance ca-

lorifique. Mais, sur ce point, nos efforts ont échoué. Nous avons pu constater seulement que la chaleur de combustion de la houille est presque toujours supérieure à celle calculée suivant la loi de Dulong et très souvent supérieure à la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène total.

M. Cornu, ingénieur de la Société des appareils à vapeur de Lille, s'étant occupé de ce problème avec la haute compétence qui lui appartient, a émis cette idée que l'on pourrait peut-être considérer le carbone comme se divisant en deux parties : l'une fixe, celle qui forme le coke ; l'autre volatile, celle qui se dégage quand on distille la houille. Chacune de ces deux parties aurait un coefficient différent. M. Cornu a proposé de prendre, pour la première, c'est-à-dire pour le coke, la chaleur de combustion du carbone solide, du charbon de bois, 8080, et pour la seconde, le coefficient 11 214, qui est celui de la chaleur de combustion du carbone à l'état de vapeur.

En appliquant cette hypothèse aux houilles que nous avons calorimétrées, M. Cornu a démontré que sa formule conduit à un résultat plus rapproché de la vérité.

Ainsi, lorsqu'en l'absence d'expériences calorimétriques, on veut connaître aussi exactement que possible la chaleur de combustion d'une houille, il faut en faire l'analyse élémentaire et immédiate, ne pas tenir compte dans le calcul de l'oxygène renfermé dans la houille, et additionner la chaleur de combustion des deux espèces de carbone et de l'hydrogène. — De cette manière on peut obtenir le pouvoir calorifique à 5 pour 100 environ, dans la plupart des cas.

Dans ces derniers temps j'ai déterminé la chaleur de combustion de vingt espèces de houilles du bassin du nord de la France. L'application de la formule de

M. Cornu a donné les résultats suivants sur les vingt échantillons :

Quatre fois un résultat exact ; sept fois un résultat se rapprochant de la réalité de 1 à 2 pour 100 ; six fois un résultat s'en rapprochant de 3 à 6 pour 100, et trois fois un résultat s'en éloignant de 8 à 11 pour 100.

Vous voyez que la formule de M. Cornu, tout en donnant des résultats supérieurs aux anciennes formules, s'éloigne, dans certains cas, beaucoup de la vérité. Son idée ingénieuse mérite certainement d'être prise en considération, mais vous savez qu'en pareille matière il suffit de quelques rares exceptions pour ébranler la confiance que l'on pouvait avoir dans le système tout entier. Dans tous les cas, il reste certain que l'on a plus de chances de se rapprocher de la vérité en adoptant la formule de M. Cornu, avec ses deux coefficients, qu'en s'appuyant soit sur celle de Dulong, soit sur celle que nous avons trouvée, soit sur l'ancien procédé de Berthier qu'à mon grand étonnement j'ai vu encore cité dans des ouvrages sérieux comme un moyen à employer.

Ayant terminé l'étude théorique des produits gazeux de la combustion de la houille et de sa chaleur de combustion, nous avons entrepris les expériences en grand sur les chaudières à vapeur.

Nous avons suivi les méthodes de MM. Burnat et Dubied ; seulement pour déterminer le volume des gaz d'alimentation du foyer, nous avons remplacé l'anémomètre par l'analyse chimique et nous avons pu ajouter à leurs observations ce que nous avait appris l'étude des phénomènes de la combustion.

Je vous disais, en commençant, que MM. Burnat et Dubied ont observé un déficit de 20 pour 100 entre la chaleur de combustion qu'ils avaient attribuée à la houille et le nombre de calories retrouvées par eux dans

leurs expériences pratiques. Cet écart pouvait être attribué, soit à une lacune dans les observations faites durant l'expérience, soit à une évaluation trop élevée de la chaleur de combustion de la houille. Or vous venez de voir que nos expériences calorimétriques ont fait tomber complètement la seconde de ces hypothèses. Non seulement, en effet, l'écart de 20 pour 100 constaté par MM. Burnat et Dubied se trouve maintenu, mais il s'est augmenté de toute la quantité de calories, qui, dans la chaleur de combustion de la houille, dépasse le calcul de ces ingénieurs. Il était donc du plus haut intérêt de répéter leurs expériences et de chercher à retrouver les calories qui leur auraient échappé. C'est dans ce but que nous avons entrepris les expériences pratiques qui constituent la troisième partie de nos études.

La chaudière à vapeur qui nous a servi est du système dit à trois bouilleurs, à foyer extérieur, suivie d'un réchauffeur, type généralement employé en Alsace. Toutes les dispositions ont été prises pour déterminer avec l'exactitude désirable la température de la vapeur, celles des gaz au moment où ils se rendent dans le canal de sortie, leur composition, la température de l'eau d'alimentation, son poids, le poids du combustible et de ses cendres, etc.

Nous avons cherché, en un mot, à nous procurer les indications qui pouvaient nous conduire à faire le calcul exact et complet de toutes les calories, utilisées ou non, recueillies par nos appareils.

Ces expériences nous ont conduits, en 1868, à une différence supérieure à celle qui avait été observée par MM. Burnat et Dubied. Bien que nous ayons tenu compte de la composition des gaz et de la fumée dans le calcul des calories, celles non retrouvées dans nos expériences se sont élevées à environ 2000, représentant, suivant les qualités du combustible, entre 21 et

27 pour 100. Pour la houille de Ronchamp, l'écart est de 23,4 pour 100.

La répartition des calories retrouvées est la suivante pour la houille de Ronchamp :

Calories dans la vapeur.	63,6	pour 100
— emportées par les gaz dans la cheminée.	5,1	—
— correspondantes aux gaz combustibles.	4,9	—
— — au noir de fumée. .	0,4	—
— de la vapeur d'eau dans la fumée.	3,0	—
	<hr/>	
Total des calories retrouvées .	77,0	—
Calories non retrouvées .	23,0	—
	<hr/>	
Chaleur de combustion de la houille .	100,0	—

Depuis cette époque, la chaudière à vapeur qui a servi à nos essais a été munie d'un nouveau réchauffeur dont l'effet est plus puissant.

Le réchauffeur, comme vous le savez, est, en réalité, une seconde chaudière, de construction spéciale, placée à la suite de la chaudière principale, et destinée à recueillir une partie des calories sensibles emportées par les gaz de la combustion et, par conséquent, à diminuer les pertes. Celui de 1868 se composait de six bouilleurs placés deux par deux dans un massif de maçonnerie. Son effet était de 8 pour 100 environ, c'est-à-dire que l'eau d'alimentation en le traversant y acquérait une température représentant environ 8 pour 100 des calories totales dégagées pendant la combustion de la houille. Depuis lors, ce réchauffeur a été remplacé par un autre, du système tubulaire, et plus avantageux. L'effet de ce dernier peut s'élever à 12 pour 100. Sa construction le met beaucoup plus à l'abri des rentrées d'air par les fissures de la maçonnerie, en sorte que le remplacement du réchauffeur a produit un abaissement dans la température des gaz et une augmentation de la production de vapeur au point de vue calorifique. Une expérience que j'ai faite il y a trois ans,

avec la houille de la Ruhr m'a donné les résultats suivants :

Calories dans la vapeur	67,3
— retrouvées dans les gaz de la combustion.	11,6
	<hr/> 78,9

Enfin dans un essai récent fait avec M. Meunier-Dollfus sur une houille anglaise de qualité exceptionnelle et ne donnant presque pas de fumée et seulement des traces de gaz combustibles, nous avons obtenu 74,5 pour 100 des calories dans la vapeur et l'écart est tombé à 17 pour 100.

Même réduite à 17 centièmes, cette perte est encore considérable et cependant, en présence de toutes les observations recueillies, on ne peut l'attribuer qu'au rayonnement du calorique à travers les maçonneries. Nous avons tenté d'en avoir des preuves directes, mais de pareils essais sont difficiles à faire et laissent beaucoup à désirer. On ne peut guère arriver qu'à des approximations. Une expérience de ce genre nous a été suggérée par un ingénieur anglais, M. Doukin. La chaudière ayant été mise sous pression, a été maintenue dans cet état, tous les robinets étant hermétiquement fermés.

L'expérience a duré plusieurs jours et plusieurs nuits. Le combustible employé pour le maintien du *statu quo* a été pesé et représente la quantité de chaleur perdue par rayonnement. Notre expérience ayant été faite avec du charbon de bois calciné, nous n'avons pas eu à tenir compte de la fumée et nous avons pu négliger les gaz combustibles. Quelque imparfaite que soit une pareille expérience, elle peut cependant donner une idée des choses. Nous avons retrouvé ainsi encore 4,6 pour 100 des calories, représentant les pertes par rayonnement de la chaudière sans réchauf-

feurs, ce dernier pour des raisons pratiques n'ayant pu être compris dans l'expérience.

Quoi qu'il en soit, après cette expérience, si incomplète soit-elle, l'écart est tombé à 12 pour 100.

Il est évident que la chaudière seule ayant participé à cette expérience, le nombre de 4,6 pour 100 est au-dessous de la réalité. Il serait utile de la refaire dans de meilleures conditions, chose qui ne nous a pas encore été possible. Nous estimons que les 17 pour 100 d'écart devraient être retrouvés en presque totalité dans la chaleur perdue dans la maçonnerie ; des expériences récentes, qui n'ont pas encore été publiées, nous confirment dans cette opinion. Nous avons, en effet, reconnu que le rendement en vapeur de notre chaudière d'essai variait de 8 à 10 pour 100, suivant que l'expérience avait lieu en été ou en hiver. Ce fait, nous l'avons constaté à deux reprises et avec des houilles d'espèces différentes. Or, si les variations de température extérieure seulement sont capables de provoquer une différence de 10 pour 100 dans le rendement en vapeur, ce qui correspond à environ 7 pour 100 sur la chaleur de combustion de la houille, il est évident que la chaleur totale perdue par rayonnement extérieur a dépassé ce nombre dans les expériences que nous avons faites.

En effet, ces 7 pour 100 ne représentent que la perte due à une différence dans les températures de l'air ; il faut y ajouter la perte inconnue actuellement, résultant du contact du massif de la chaudière et du réchauffeur avec l'air extérieur à la température maxima, c'est-à-dire à celle de l'été.

Ces considérations sont de nature à nous confirmer dans l'opinion que la plus grande partie des 17 centièmes des calories manquant à l'appel est à attribuer au rayonnement extérieur.

Quand on a eu le courage de publier les résultats

obtenus à la suite de travaux scientifiques, on doit s'attendre à la critique. Légitime, lorsqu'elle s'appuie sur des expériences contradictoires, la critique devient inique lorsqu'elle émane d'hommes qui semblent poursuivre la satisfaction de certaines passions plutôt que la recherche de la vérité. Les critiques n'ont pas fait défaut à nos travaux ; elles ont dû, pour arriver jusqu'à nous, traverser une frontière que je n'ai pas besoin d'indiquer après ce que je viens de dire. On a taxé nos analyses d'inexactitude, sans s'appuyer sur des raisons sérieuses, par la seule raison que les résultats obtenus paraissaient invraisemblables aux auteurs de ces critiques. On a tenté de comparer à nos expériences pratiques d'autres expériences entreprises sur un générateur de vapeur d'un système absolument différent du nôtre — on a surtout mis en doute la chaleur de combustion des houilles brûlées dans notre calorimètre. — Or nous avons toujours insisté sur un point important, c'est que les conclusions tirées de nos expériences ne s'appliquaient rigoureusement qu'au type de chaudière dont nous avons fait usage. Nous avons répondu aux critiques concernant l'exactitude de nos analyses de gaz, en démontrant que la composition des gaz telle que nous l'avons donnée correspondait à des gaz recueillis sur le mercure et non sur l'eau, comme on nous le reprochait. Nous avons demandé à nos adversaires de répéter nos expériences calorimétriques avant de les attaquer. Il n'en a été rien fait. Nous avons alors pris le parti de procéder à de nouvelles expériences, ou plutôt de répéter, à dix-sept ans de distance, celles de 1868. Les résultats que nous venons d'obtenir sont conformes aux anciens. La chaleur de combustion de la houille de Ronchamp nous a donné en 1885 le même nombre qu'en 1868, à quelques calories près.

Enfin, plus récemment, deux chimistes, M. Schwack-

hoefer, en Autriche, et M. Alexejeff en Russie, ont publié des recherches calorimétriques sur des houilles de leur pays et ont obtenu pour certaines qualités de ces combustibles des nombres aussi élevés que les nôtres. Ce qui paraissait invraisemblable à MM. Fischer et Bunte est aujourd'hui démontré comme une vérité et je puis dire que nos critiques ont été réduits au silence.

Le nom de M. Bunte m'amène à vous parler des expériences qui ont été entreprises par une société de Munich. Cette société a été fondée dans l'intention de déterminer, du même coup, la chaleur de combustion et le pouvoir calorifique pratique des principales houilles de la Bavière. De grandes dépenses, dépassant cent mille francs, ont été faites dans ce but. Malheureusement, l'appareil qui a servi aux expérimentateurs n'était ni un calorimètre ni une chaudière, et les résultats obtenus, s'ils peuvent être comparés les uns aux autres pour construire une échelle des qualités des combustibles bavarois, ne sont de nature à être mis en parallèle ni avec les données calorimétriques d'autres expérimentateurs, ni avec les résultats industriels.

Et, cependant, malgré les imperfections de l'appareil, certaines houilles ont donné des résultats supérieurs à ceux du calcul; l'une d'entre elles, la houille de la Ruhr, a même atteint un nombre supérieur à celui que nous avons trouvé nous-mêmes, dépassant de plus de 300 calories l'addition de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène. Il est vrai que M. Bunte, dans ses calculs, avait méconnu ce résultat. Pourquoi? Parce que, chose à peine croyable, il avait oublié de tenir compte de la teneur de la houille en cendres. Calculant toutes ses expériences sur la houille brute et comparant le résultat obtenu dans son calorimètre-chaudière, avec la composition élémentaire de la houille, il avait négligé de ne comparer que les

produits purs, ce que nous avons cependant toujours recommandé comme une précaution indispensable. M. Bunte a comparé le combustible analysé et ne renfermant que 6 pour 100 de cendres au combustible brûlé dans sa chaudière et qui en renfermait 11 pour 100, presque le double.

Il est regrettable que des expériences faites, du reste, avec tant de soin, soient entachées d'aussi grossières erreurs et pour ainsi dire perdues pour nous.

Dès que ce grand travail a été publié, j'ai fait remarquer cette source d'erreurs, dans un mémoire présenté à la Société industrielle de Mulhouse ; il n'y a jamais été répondu, par la bonne raison qu'il n'y avait qu'à reconnaître la faute commise.

Je ne veux pas vous retenir plus longtemps. Je vous remercie de l'attention bienveillante que vous m'avez accordée. Si j'ai été assez heureux pour vous faire comprendre, une fois de plus, quel est le grand intérêt qui s'attache à l'association des forces industrielles et scientifiques, j'aurai rempli la meilleure partie de ma tâche. Je sais bien que l'on connaît généralement la valeur de cette association, son utilité, et qu'elle est comprise à peu près par tout le monde ; mais j'ai eu parfois l'occasion de constater avec regret qu'en France les hommes qui cultivent la science pure se désintéressent trop souvent des choses de l'industrie. Et cependant les hommes de science les plus distingués nous ont laissé des exemples mémorables en contradiction avec le fait que je constate ; il serait à désirer que l'on suivit davantage ces trop rares exemples et que nous imitassions certaines nations voisines qui, malheureusement pour nous, deviennent de jour en jour plus puissantes. Le secret de cette puissance sans cesse grandissante, il ne faut pas le chercher ailleurs que dans l'association de plus en plus intime de la science et de l'industrie.

Je ne saurais mieux terminer cette conférence qu'en vous lisant quelques lignes qui m'ont été adressées, il y a peu de jours, par l'un d'entre vous, et non des moins distingués.

« La chimie scientifique, me dit-il, et la chimie industrielle sont étroitement solidaires dans leurs progrès, comme, d'une manière générale, la science et l'industrie. Cette dernière tend chaque jour davantage à réaliser en grand l'application des méthodes les plus délicates de la science et fournit, en revanche, à celle-ci, grâce à la puissance des moyens dont elle dispose, des points de départ nouveaux pour s'élever plus haut. C'est une conviction qui n'a encore pénétré chez nous que bien peu d'esprits. De la l'impuissance relative où nous sommes tenus les uns et les autres. De là aussi le devoir de pousser par tous les moyens à un rapprochement qui sera fécond pour la science comme pour l'industrie, au grand bénéfice de la patrie commune. »

Telle est la pensée de mon savant ami M. Friedel; je vous la sou mets, je la dépose dans vos mémoires et j'espère qu'elle ne sera pas perdue.

LA

FABRICATION DU CHLORE

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. A. MILLOT

Dans une conférence faite à la Société chimique en 1885, M. Scheurer-Kestner a exposé l'œuvre de Nicolas Leblanc, l'inventeur de la soude artificielle, découverte d'une telle importance que Dumas la comparait à celle de la machine à vapeur au point de vue de ses résultats. M. Scheurer-Kestner a montré que l'on devait à Leblanc, non seulement la création de l'industrie de la soude, mais encore celle de toute la grande industrie chimique qui est venue se grouper autour d'elle.

Cet ensemble d'industries, formant un tout homogène, a été perfectionné pendant presque toute la durée de ce siècle, et, chose presque unique dans les annales de l'industrie, le procédé de Leblanc est resté pendant tout ce temps pour ainsi dire sans modifications. Les dosages indiqués il y a un siècle sont encore ceux qui sont employés aujourd'hui.

Les efforts des fabricants et des inventeurs avaient jusqu'en ces derniers temps porté surtout sur l'amélioration des rendements et l'utilisation des résidus, et

on était arrivé, en ne partant que de matières premières d'un prix minime, telles que la pyrite de fer, le sel marin et le calcaire, à obtenir l'acide sulfurique, la soude et l'acide chlorhydrique. On était même parvenu, lorsque l'on n'avait pour but que d'obtenir la soude, à régénérer le soufre des pyrites et la fabrique de produits chimiques qui, autrefois, consommait du soufre, en était devenue productrice. L'acide chlorhydrique était transformé en chlore. On avait ainsi formé un cycle complet dont les termes extrêmes étaient la soude et le chlore, et, suivant les besoins, on livrait à la consommation les produits intermédiaires, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et le sulfate de soude.

D'après Mactear, on obtient, dans la grande usine Tennant à Saint-Rollox, près Glasgow, qui est la plus importante du monde, les quantités de produits fabriqués, indiquées dans le tableau ci-dessous, en partant de 100 parties de pyrite d'Espagne à 50 pour 100 de soufre :

*Rendement de la fabrique de Ch. Tennant et C^e à Saint-Rollox,
près Glasgow, d'après Mactear.*

100 parties de pyrite à 50 pour 1,88 parties de nitrate de soude.
100 de soufre.

70 de cendres de pyrite.

3 de cuivre, 50 oxyde de fer.

136,3 acide sulfurique 66°.

160,35 sel marin.

274,4 acide chlorhydrique à 21° B.

47,45 bioxyde de manganèse,

36,80 chaux.

176,40 sulfate de soude.

67 houille, 123,50 calcaire,

17,60 chaux.

Produits.

134 sel de soude à 80°

ou 243 cristaux de soude

ou 91,60 de soude caustique.

330 marcs de soude.

30 soufre régénéré.

Produits.

65,45 chlorure de chaux

ou 9,35 chlorate de potasse.

42,73 bioxyde de manganèse régénéré.

On avait réalisé, dans les diverses branches de la fabrication, des progrès considérables permettant d'arriver presque aux rendements théoriques.

Dans la fabrication de l'acide sulfurique, l'emploi de la tour de Gay-Lussac avait permis de réduire au minimum la dépense de nitrate de soude, les produits nitreux, autrefois perdus, rentrant presque entièrement en fabrication. La tour de Glover avait produit la concentration de l'acide à 60° avec la chaleur de combustion des pyrites.

Enfin par l'emploi des fours à étages de M. Michel Perret, perfectionnés dans l'usine Malétra, on était arrivé à brûler les pyrites menues, autrefois sans emploi, et à n'y laisser que 0,5 pour 100 de soufre au lieu de 3 ou 4 qui restaient jadis après la combustion des pyrites en roches. On obtenait ainsi un minerai de fer excellent pour la fabrication de l'acier Bessemer au lieu d'un résidu sans valeur.

Dans la fabrication du sulfate de soude, on avait diminué la main-d'œuvre par l'emploi des fours continus Mactear, et, dans quelques usines, on supprimait même la fabrication de l'acide sulfurique en traitant directement le sel par l'acide sulfureux à l'aide du procédé de MM. Hargreaves et Robinson.

Dans la fabrication de la soude, on avait remplacé les anciens fours de Leblanc par les fours tournants, permettant de produire avec un seul appareil de très grandes quantités avec une faible dépense de main-d'œuvre.

Enfin, dans la fabrication du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, on avait supprimé presque complètement la dépense du manganèse en le régénérant par le procédé Veldon. Ce mode d'opérer, employé presque universellement aujourd'hui, présente, outre l'avantage considérable de la régénération du manganèse, l'emploi d'appareils plus grands,

dans lesquels les manipulations sont considérablement simplifiées, la matière entrant à l'état fluide et permettant d'éviter les manipulations longues et désagréables que nécessitait à chaque opération l'évacuation des résidus de manganèse dans l'ancien procédé.

Les marcs de soude, provenant du lessivage de la soude brute, étaient autrefois une cause de gêne et d'insalubrité. MM. Schaffner et Mond étaient parvenus à les utiliser en oxydant partiellement ces résidus et traitant par l'acide chlorhydrique les lessives de sulfures et hyposulfites obtenus. On retirait ainsi à l'état pur, 60 pour 100 du soufre des marcs de soude. Tout dernièrement M. Gamble, reprenant un ancien procédé de Gossage, est parvenu à retirer la presque totalité du soufre des charrées sans employer d'acide chlorhydrique. Ce procédé, qui semble appelé à un grand avenir, consiste à traiter les marcs frais par l'acide carbonique dans un appareil méthodique analogue à une série de vases de Woolf. L'hydrogène sulfuré dégagé arrive sur du marc frais en suspension dans l'eau et transforme le sulfure de calcium en sulfhydrate de sulfure, il ne se dégage alors que des gaz inertes ; quand la transformation est opérée, le sulfhydrate est décomposé par l'acide carbonique et il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz, amené sous une grille sur laquelle se trouve de l'oxyde de fer porté au rouge, est décomposé en vapeur d'eau et soufre en vapeurs que l'on condense dans des chambres sous forme de fleur de soufre ou de soufre fondu. On obtient ainsi à l'état de soufre pur 90 à 95 pour 100 de la teneur de la charrée.

On était arrivé ainsi à grouper autour du procédé Leblanc un ensemble d'industries atteignant presque à la perfection. Un point cependant laissait à désirer et attirait les efforts des inventeurs. Dans la fabrication du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlor-

hydrique, qui est l'ancien procédé de Scheele, théoriquement on n'obtient que moitié du chlore de l'acide chlorhydrique, l'autre moitié passant à l'état de chlorure de manganèse que l'on transforme dans le Weldon en chlorure de calcium sans valeur. De plus, le procédé Weldon consomme plus d'acide que celui de Scheele, parce que l'on forme du bimanganite de chaux qui exige plus d'acide que le bioxyde de manganèse. En réalité, dans la pratique, on n'utilise que 30 à 33 pour 100 du chlore de l'acide chlorhydrique. Le rendement en chlore est donc déplorable.

On a cru que le problème de l'utilisation complète du chlore de l'acide chlorhydrique avait été résolu par le procédé Deacon, qui semble parfait au point de vue théorique. Il consiste à faire arriver l'acide chlorhydrique, mélangé à de l'air, dans un réchauffeur qui le porte à 400°, puis dans un appareil de décomposition où le gaz rencontre une matière poreuse imbibée d'un sel de cuivre. L'acide chlorhydrique fait passer au maximum le sel de cuivre en produisant de l'eau, et l'oxygène régénère le protosel de cuivre en dégageant du chlore. Le cuivre sert donc ici de navette comme l'acide nitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Avec l'oxygène, la décomposition serait complète; avec l'air, on obtient au maximum 60 pour 100 du chlore de l'acide chlorhydrique; le reste se retrouve à la sortie de l'appareil non décomposé. Les gaz refroidis traversent un appareil de condensation qui retient l'acide chlorhydrique, puis sont séchés par l'acide sulfurique dans une tour à coke.

En théorie, l'appareil Deacon est simple, exige peu de main-d'œuvre et de force motrice, peu de dépense de combustible et aucune matière première autre que l'acide. Malheureusement dans la pratique on s'est heurté à des difficultés de détail que l'on n'a pu en-

core surmonter et qui ont fait abandonner presque partout ce procédé. La principale est la décroissance dans l'activité de la matière décomposante, due à ce qu'il a été impossible d'obtenir de l'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique, même en n'employant que l'acide de la cuvette des fours à sulfate. L'acide sulfurique décompose le chlorure de cuivre avec dégagement d'acide chlorhydrique sans que l'oxygène ait le temps de réagir.

Avec des appareils neufs on peut obtenir, comme nous l'avons dit, un rendement de 60 pour 100 ; mais, après quelques semaines, le chlore obtenu diminue très rapidement.

Une autre cause d'insuccès tient à ce que le chlorure obtenu était à bas titre, ce qui ne provient pas de la dilution des gaz ; car on a démontré qu'avec des gaz à 8 ou 10 pour 100 de chlore on obtient du chlorure de chaux riche, à condition que le gaz ne renferme pas d'impuretés. Mais le gaz sortant des appareils Deacon renferme de notables proportions d'acide carbonique provenant des fissures de l'appareil réchauffeur et du décomposeur. L'acide carbonique est très nuisible dans cette fabrication et empêche d'obtenir du chlorure à haut titre.

Une autre cause du degré d'affaiblissement est la présence constante de l'arsenic dans l'acide chlorhydrique. L'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénieux qui s'oxyde aux dépens du chlore en reconstituant de l'acide chlorhydrique.

Cet insuccès n'est dû qu'à des difficultés de détail qui semblent pouvoir être surmontées ; néanmoins, depuis vingt ans que ce procédé a fait son apparition, on n'a pas encore pu y parvenir. Cependant cet appareil vient d'être monté dernièrement dans l'usine Kuhlmann, à Lille.

Telle était la situation de l'industrie chimique, lorsque

cet édifice, si laborieusement établi autour de l'invention de Leblanc, fut ébranlé par l'apparition du sel de soude à l'ammoniaque. Ce procédé, permettant d'obtenir le sel de soude sans passer par le sulfate, a été indiqué pour la première fois par Dyar et Hemming en 1838; il consiste à décomposer directement le sel marin par le bicarbonate d'ammoniaque : on obtient du bicarbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'idée théorique, née en Angleterre, a trouvé son application pratique sur le continent. Les premiers essais tentés ayant échoué par suite de l'imperfection des appareils qui, dans ce procédé, jouent un rôle principal à cause du prix élevé de l'ammoniaque, MM. Schlœsing et Rolland l'installèrent industriellement à Puteaux en 1856. Malheureusement, par la fabrication à l'ammoniaque, une notable partie du sel employé échappe à la réaction; or, à cette époque, le sel était grevé d'un droit de 10 francs par 100 kilogrammes. Le fisc n'aurait dû faire payer que sur le sel vraiment consommé, mais MM. Schlœsing et Rolland ne purent l'obtenir.

MM. Solvay frères reprirent ce procédé en 1863 et l'installèrent en Belgique. En 1867, les produits de cette usine furent remarquables à l'exposition de Paris; mais beaucoup de manufacturiers ne croyaient pas que ce mode d'opérer pût prendre une grande extension. Ce n'est qu'à l'exposition de Vienne, en 1873, que l'on apprit avec étonnement que MM. Solvay produisaient 50 000 tonnes de sel de soude et commençaient à peser sur le marché. Depuis cette époque, la fabrication du sel de soude n'a cessé de se développer non seulement sur le continent, mais encore en Angleterre, où l'on pensait que le bas prix du charbon favorisait le procédé Leblanc.

On admet aujourd'hui que, par l'ammoniaque, on produit le sel de soude à 6 francs par 100 kilogrammes

meilleur marché que le procédé Leblanc en Angleterre, si, dans ce dernier, on ne compte pas la valeur de l'acide chlorhydrique.

Pour pouvoir lutter dans les mêmes conditions, comme on obtient 2 tonnes 6/10 d'acide chlorhydrique par tonne de sel de soude produit, il faut donner à l'acide chlorhydrique une valeur de 2 fr. 30 par 100 kilogrammes. Suivant la position des usines, on peut vendre à l'industrie une certaine quantité d'acide chlorhydrique à ce prix ou à un prix supérieur; mais cette quantité est peu considérable relativement à la production. La plus grande partie de l'acide chlorhydrique servant à la fabrication des dérivés du chlore, c'est ce produit qui devrait supporter l'augmentation du prix de l'acide.

M. Scheurer-Kestner, dans la conférence que je citais plus haut, disait que cette augmentation du prix du chlore avait été retardée par le développement de la fabrication de la soude caustique qui s'est considérablement développée depuis quinze ans, surtout par les besoins de la fabrication de l'alizarine artificielle.

Pour la soude caustique, la concurrence du procédé à l'ammoniaque n'existait pas, et les prix de ce produit se sont maintenus à un taux assez élevé pour permettre d'attribuer à l'élément chlore une valeur peu considérable. Mais, depuis dix-huit mois, M. Solvay a monté une fabrication importante de soude caustique en partant du sel à l'ammoniaque, et il n'est pas douteux aujourd'hui que le prix de revient est inférieur à celui de la soude caustique Leblanc à cause de la facilité de la fabrication, si l'acide chlorhydrique n'est pas compté à un prix suffisant. Tout ce que l'on peut dire, c'est que la fabrication de la soude caustique par le procédé Leblanc peut lutter plus avantageusement avec le procédé à l'ammoniaque que le sel de soude.

Mais, disait M. Scheurer-Kestner, les besoins de l'in-

dustrie en soude caustique sont loin d'atteindre l'équivalence de ses besoins en produits renfermant du chlore, en sorte que pendant un temps plus ou moins long, on devra fabriquer du sel Leblanc pour avoir de l'acide chlorhydrique; seulement il faudra que l'acide chlorhydrique et les produits du chlore soient considérablement augmentés de prix, afin de faire descendre d'autant le prix du sel de soude.

Il est certain qu'il en serait ainsi si la fabrication du chlore restait la même, mais il suffirait de la réussite d'un procédé analogue au Deacon pour diminuer considérablement les besoins d'acide chlorhydrique et porter un coup funeste au sel Leblanc en augmentant encore la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Le Weldon-Pechiney, que nous allons étudier, va encore beaucoup plus loin en permettant de retirer le chlore du chlorure de magnésium et de supprimer partiellement ou complètement l'emploi de l'acide chlorhydrique. Aussi les fabricants anglais se sont-ils vivement émus de l'apparition de ces nouveaux procédés qui auront vraisemblablement pour effet de diminuer le prix du chlore et de s'opposer à l'augmentation que prévoyait M. Scheurer-Kestner. Le sel de soude Leblanc ne donnant plus de bénéfice par suite de la concurrence du sel à l'ammoniaque, tout le bénéfice devait se retrouver sur le chlore; si le prix de ce dernier diminue, on voit que tout l'ensemble de l'industrie chimique actuelle se trouve arrêté du même coup.

Voici les proportions du sel Leblanc et du sel à l'ammoniaque fabriquées actuellement en Europe d'après Hazenclever.

	Sel de soude.	Sel à l'ammoniaque.	Sel Leblanc.
Allemagne . .	150 000 tonnes	75 pour 100	25 pour 100
Franco	130 000 —	60 —	40 —
Autriche . . .	50 000 —	47 —	53 —
Angleterre . .	450 000 —	22 —	78 —

L'usine de MM. Solvay à Varangéville, près Nancy, produit à elle seule 70 000 tonnes annuellement, et celle de M. Mond en Angleterre, 80 000 tonnes de sel à l'ammoniaque.

La production des dérivés du chlore est actuellement pour le chlorure de chaux

Angleterre.	100 000 tonnes.
France	25 000 —
Allemagne	25 000 —

pour le chlorate de potasse

Angleterre	5 000 tonnes.
France et Allemagne.	1 000 —

NOUVEAU PROCÉDÉ DE FABRICATION DU CHLORE A L'AIDE
DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

On a cherché depuis longtemps à extraire le chlore ou l'acide chlorhydrique du chlorure de magnésium. On sait que le chlorure de magnésium se décompose dès 160° en émettant de l'acide chlorhydrique, malheureusement cette décomposition est toujours incomplète et nécessite énormément de charbon; de plus, les vases dont on se sert sont rapidement attaqués et hors de service. M. Weldon, après de longues études sur ce sujet et après avoir essayé un grand nombre de procédés, prit en juin 1884, un brevet ayant pour titre : Perfectionnements ayant en vue d'obtenir partie à l'état libre et partie à l'état d'acide chlorhydrique le chlore du chlorure de magnésium.

Dans ce mode d'opérer, M. Weldon traite le chlorure de magnésium par la magnésie, de façon à obtenir un oxychlorure de magnésium. Ce corps solide

peut être chauffé dans un four avec un courant d'air et se décompose partie en chlore libre, partie en acide chlorhydrique. Le grand avantage est d'avoir un corps solide qui peut supporter les plus fortes chaleurs sans fondre et laisse seulement un résidu de magnésie.

Ce procédé, comme tous ceux qui ont réussi dans l'industrie chimique depuis quelques années et que nous avons énuméré plus haut, repose sur des données chimiques très simples. Mais de l'expérience de laboratoire à la pratique industrielle, il y a à vaincre des difficultés considérables. L'idée théorique de Weldon a été mise en pratique par M. Pechiney à l'usine de Saiyndres et les Anglais lui ont donné avec raison le nom de procédé Weldon-Pechiney. Les industriels anglais dans des conférences faites à Londres et à Liverpool, par M. le professeur Dewar, sur ce sujet ont déclaré qu'ils auraient hésité avant d'exécuter des appareils aussi compliqués que ceux qui ont été imaginés pour la production du chlore, et qu'ils ne se seraient pas attendus à la réussite qui a été obtenue. Ils ont reconnu qu'il avait fallu, pour mener cette entreprise à bien, le talent d'ingénieurs de premier ordre, et que le succès était dû aux efforts de M. Pechiney, secondé par M. Boulouvard qui était déjà connu pour avoir monté le seul procédé de fabrication de la soude à l'armoniaque qui marche concurremment à celui de M. Solvay.

Le nouveau procédé de fabrication du chlore peut fonctionner de plusieurs manières différentes :

1° En prenant comme matière première : l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du sel, et celui que l'on produit dans l'opération.

2° En se servant de chlorure de magnésium tel qu'on l'obtient après extraction des sels de potasse de l'eau

de mer ou des sels de stassfurth, et produisant à la fois du chlore et de l'acide chlorhydrique.

3° En régénérant le chlorure de magnésium, en traitant la magnésie résiduelle par le chlore pour obtenir du chlorate de magnésie que l'on transforme ensuite en chlorates alcalins.

L'avantage du premier procédé sur la fabrication actuelle réside surtout dans l'économie d'acide chlorhydrique, comme dans le procédé Deacon. Quant aux deux autres manières d'opérer, elles permettent de supprimer complètement l'acide quand on a à sa disposition du chlorure de magnésium.

Le premier procédé que nous étudierons d'abord comprend les opérations suivantes :

1° Dissolution de la magnésie dans l'acide chlorhydrique.

2° Préparation de l'oxychlorure.

3° Concassage, broyage et tamisage de l'oxychlorure.

4° Dessiccation de l'oxychlorure.

5° Décomposition de l'oxychlorure.

6° Condensation de l'acide chlorhydrique.

1^{re} Opération. — *Dissolution de la magnésie dans l'acide chlorhydrique.* — On emploie une cuve hexagonale formée de grandes dalles de lave de Volvic, analogue aux cuves de déferrage ou de neutralisation de l'ancien Weldon. Ces cuves sont munies d'un agitateur, et un tuyau communiquant avec une cheminée de Pusine sert à enlever les vapeurs acides. On met l'agitateur en marche et on fait arriver de l'acide chlorhydrique, provenant partie de l'acide condensé dans une opération précédente, partie d'acide neuf.

On ajoute en même temps la magnésie calcinée obtenue dans les opérations précédentes. Quand la tem-

pérature s'élève et qu'il se produit trop de vapeurs, on interrompt pendant quelque temps l'addition d'acide et de magnésie.

On introduit dans l'opération, en même temps que la magnésie, l'oxychlorure en poudre séparé par blutage et que l'on ne peut charger dans les fours. On a soin de maintenir l'acide en excès et lorsque l'appareil est presque complètement rempli de liquide, on sature à la magnésie pour précipiter l'oxyde de fer et l'alumine ; on ajoute aussi un peu de chlorure de calcium pour enlever l'acide sulfurique que renferme l'acide neuf employé. Le liquide est alors transvasé dans des bacs de dépôt, où les oxydes et le sulfate de chaux se déposent. On décante le chlorure de magnésium limpide.

2^e Opération. — Préparation de l'oxychlorure. — Pour obtenir l'oxychlorure, il faut que la solution de chlorure de magnésium ne contienne que six équivalents d'eau.

On évapore dans des chaudières chauffées à feu nu. La solution obtenue plus haut commence à bouillir à 115°, on évapore jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 140°, et on a alors le chlorure à la concentration voulue. On fait arriver le chlorure dans un pétrin circulaire en fonte mobile autour d'un axe et portant des brassoirs sur un des rayons, puis on y ajoute la magnésie calcinée provenant d'une opération antérieure.

On emploie 1 équivalent $\frac{1}{3}$ de magnésie pour 1 équivalent de chlorure de magnésium. Il se produit un grand dégagement de chaleur, la masse d'abord fluide se solidifie, et les agitateurs la divisent en fragments.

L'opération dure environ vingt minutes ; on enlève alors l'oxychlorure et on le met en tas dans des cases

où la réaction continue par suite de la température élevée du produit.

La composition de l'oxychlorure est la suivante :

Impuretés	4,00	pour 100	
Eau	41,16	—	
Chlorure de magnésium.	35,00	—	renfermant 26,16 de chlore.
Magnésie.	19,84	—	

3^e Opération. — *Broyage et tamisage de l'oxychlorure.* — L'oxychlorure qui a fait prise a été divisé par les malaxeurs en morceaux plus ou moins gros ; il est nécessaire de le réduire en petits fragments pour faciliter les réactions ultérieures. On broie l'oxychlorure refroidi entre des cylindres munis de pointes de diamant, et laissant entre eux un écartement qui règle la grosseur du produit. On envoie ensuite le tout dans une bluterie dont les fils sont espacés de 5 millimètres. Ce qui passe au travers des mailles constitue la poussière d'oxychlorure que l'on ne peut charger dans les fours qu'elle boucherait. Cette poussière est mélangée à la magnésie attaquée par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons vu plus haut, ou peut-être introduite dans le chlorure de magnésium servant à la préparation de l'oxychlorure.

La proportion de poussière est de 20 pour 100 de la quantité totale d'oxychlorure.

4^e Opération. — *Dessiccation de l'oxychlorure.* — L'oxychlorure tel qu'on l'a obtenu, calciné à haute température, donnerait peu de chlore et beaucoup d'acide chlorhydrique à cause de l'excès d'eau qu'il renferme.

Tandis que le chlorure de magnésium commence à

dégager de l'acide chlorhydrique dès 160°, l'oxychlorure peut être séché jusqu'à 250 à 300° sans dégager des quantités notables d'acide chlorhydrique à condition de ne pas dépasser 300°.

Cette opération présentait d'assez grandes difficultés; l'oxychlorure étant très mauvais conducteur de la chaleur, on ne pouvait effectuer cette dessiccation qu'en couches minces; de plus, on ne pouvait agiter le produit, ce qui aurait donné lieu à la formation de poussières.

On emploie des wagonnets portant des tablettes superposées sur lesquelles on place l'oxychlorure en couches de 5 à 6 centimètres; les wagonnets sont introduits dans un carneau qui peut en contenir 10. Les gaz chauds venant de traverser l'appareil de décomposition pénètrent dans ce carneau à une température de 250 à 300° environ, les wagonnets marchant en sens inverse des gaz, de sorte que celui que l'on vient de charger se trouve placé près de la sortie des gaz et celui que l'on va retirer près de l'entrée. La dessiccation est donc méthodique. Le carneau est rectangulaire et construit en briques. Il est muni à chaque extrémité d'une écluse permettant de faire entrer ou sortir les wagons sans laisser rentrer l'air extérieur dans le carneau.

Lorsque l'on veut introduire un wagon, on le met dans l'écluse d'entrée, on ferme la première porte de cette écluse et on ouvre la seconde; puis on ouvre la deuxième porte de l'écluse de sortie et avec une crémaillère on pousse toute la série des dix wagons de façon à faire entrer le dernier dans l'écluse de sortie. Cela fait, on ferme la deuxième porte de l'écluse d'entrée et de celle de sortie, et on retire le wagon engagé dans la dernière en ouvrant sa première porte.

Pour opérer le remplissage des wagons, on devait,

comme nous l'avons vu, répartir l'oxychlorure en couches minces sur des tablettes. Le wagon à tablettes est d'abord garni de diaphragmes en tôle servant à limiter sur chaque tablette la couche d'oxychlorure. Cela fait, le wagon est placé sur un culbuteur et est renversé de façon à présenter les tablettes verticalement sous une double trémie. La trémie supérieure est divisée en sept compartiments fermés à leur partie inférieure par des valves que l'on peut faire manœuvrer toutes à la fois. La capacité de ces mesureurs est exactement celle de la charge que l'on doit introduire dans le wagonnet.

Le wagonnet étant muni de ses diaphragmes et renversé sous les trémies, on ouvre les trappes du mesureur et la charge tombe d'un seul coup dans la trémie inférieure divisée également en sept compartiments et de là sur les sept tablettes du wagon. Il ne reste plus alors qu'à faire fonctionner le culbuteur et à remettre le wagon sur le chemin de fer qui l'amène au dessiccateur, après avoir retiré les diaphragmes mobiles; à l'aide de cet appareil, le remplissage du wagon s'effectue presque instantanément.

Pendant la dessiccation, l'oxychlorure perd 60 à 65 pour 100 d'eau, en même temps il se dégage un peu d'acide chlorhydrique et cela d'autant plus que la température est plus élevée. Il tient alors 3 équivalents d'eau pour 1 de chlorure.

L'oxychlorure desséché a la composition suivante :

Impuretés	5,47
Eau	21,62
Chlorure de magnésium.	44,45 chlore, 33,30 pour 100.
Magnésie.	28,36 1,5 équivalent pour 1 de chlorure.
	<hr/> 100,00

100 parties d'oxychlorure tenant avant dessiccation 26,16 de chlore ont été réduites à 73,36 parties, ne con-

tenant plus que 24,43 de chlore. La dessiccation fait donc perdre 1,73 de chlore, soit 6,6 pour 100 de chlore total.

L'acide chlorhydrique qui se dégage avec les gaz est trop dilué pour que l'on puisse le condenser. A Salyndres, cette perte est peu importante; mais en Angleterre où les fabriques sont tenues de condenser tout l'acide chlorhydrique, on devrait l'éviter. Pour cela, il suffit de dessécher l'oxychlorure à une température moins élevée, 200° par exemple; mais alors il faudrait augmenter la température des fours de décomposition, que l'eau de l'oxychlorure refroidit. Nous verrons plus loin comment on peut atteindre ce résultat.

5° *Opération.* — *Fours de décomposition de l'oxychlorure.* — Dans le procédé qui nous occupe, l'oxychlorure doit être chauffé à une température de 800 à 1000° dans un courant d'air qui apporte l'oxygène nécessaire à la décomposition des chlorures et à la production de magnésie.

L'appareil qui a été inventé à Salyndres pour résoudre ce problème est le point principal de cette fabrication. On ne pouvait songer à employer, comme dans le laboratoire, des tubes ou des moufles. La faible conductibilité de l'oxychlorure exige des couches minces, et l'emploi du chauffage au travers d'une paroi aurait présenté les inconvénients que nous avons signalés dans le procédé Deacon, en laissant passer les gaz de la combustion.

Le four employé, d'invention toute nouvelle, repose sur le même principe que le vieux four de boulanger, en lui adaptant les perfectionnements récents permettant d'obtenir de hautes températures. L'appareil, qui représente, d'après M. Pechiney, une unité et est destiné à produire une tonne de chlore par jour,

se compose de deux fours rectangulaires en briques réfractaires et d'un brûleur-réchauffeur.

Ces fours sont recouverts de plaques de tôle et armés de frettes en fer pour empêcher les dilatations. Dans chaque four se trouvent neuf chambres de travail verticales, d'une hauteur de 3 mètres, de 1 mètre de longueur et de 0^m,08 de largeur.

Chaque four est muni de trois ouvertures : une à la partie supérieure pour le chargement de l'oxychlorure et deux sur une des faces, en haut et en bas des chambres, celle du haut servant à introduire le gaz de chauffage et celle du bas à éliminer les produits de la combustion et la magnésie résiduelle. La partie la plus importante de l'appareil est le brûleur-réchauffeur, que l'on amène alternativement devant chaque four pour le porter à la température voulue. Il se compose de tubes de fonte contenus dans une enveloppe extérieure de tôle solidement armée et garnie intérieurement de briques. Les tuyaux de fonte sont rectangulaires et divisés par deux cloisons verticales en trois compartiments. Les tubes du centre amènent le gaz combustible provenant de gazogènes Siemens. Les autres servent à amener l'air nécessaire à la combustion, qui est pris directement sous le brûleur.

Les gaz et l'air sortent par des tuyaux concentriques et viennent s'enflammer à la partie supérieure du four, dans un espace vide qui est la chambre de combustion. Les produits gazeux traversent alors les chambres de travail et rentrent dans le brûleur-réchauffeur en circulant autour des tuyaux de fonte avant de se rendre à la cheminée, cédant ainsi une partie de leur calorique aux gaz combustibles et à l'air qui entrent dans l'appareil.

Le fonctionnement des deux fours est intermittent. Quand un des fours a été chauffé à la température voulue, ce qui met quatre à cinq heures envi-

ron, on écarte le brûleur-réchauffeur; celui-ci est porté sur un truc permettant de l'éloigner du four pour dégager les brûleurs de la chambre de combustion, après avoir préalablement enlevé un tube mobile qui amène les gaz combustibles et fermé les soupapes qui mettent en communication la sortie des gaz brûlés et la cheminée.

Le brûleur ayant été écarté du premier four, on l'amène sur des rails devant le second, et on recommence la même opération de chauffage pour celui-ci, en rajustant un tuyau d'amenée des gaz combustibles. Quant au premier four, on le met alors en travail. L'ouverture supérieure, par où entraient les gaz, est fermée, non hermétiquement, par une porte verticale. C'est par les fentes de cette porte que rentre l'air nécessaire à la décomposition du chlorure.

L'ouverture inférieure est fermée à l'aide d'une porte creuse serrée fortement avec des écrous et jointoyée hermétiquement à l'aide d'un lut de magnésie badiageonné de chlorure de magnésium. C'est par cette porte que sortiront les gaz de la décomposition qui s'échappent par un axe creux autour duquel tourne la porte elle-même.

La trappe supérieure est alors ouverte; on a préparé l'oxychlorure, que l'on doit charger, dans une trémie supérieure, et en écartant les deux valves de la trémie, la charge tombe instantanément dans le four; la trappe est refermée et la décomposition de l'oxychlorure commence immédiatement. L'oxychlorure s'échauffe aux dépens de la chaleur des murettes et produit du chlore, de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau.

L'air qui entre dans les chambres par les fissures de la porte est attiré par un aspirateur. Les gaz, après avoir été refroidis dans les appareils destinés à condenser l'acide chlorhydrique, pénètrent alors dans

l'aspirateur, qui les envoie aux appareils d'absorption du chlore.

La décomposition dure de quatre à cinq heures; quand il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'aspirateur, on ouvre la porte inférieure, et la magnésie résiduelle, qui est pulvérulente, est extraite à l'aide de ringards.

On recommence alors l'opération, en amenant devant le four le brûleur-réchauffeur, comme précédemment, et le deuxième four, qui est à la température convenable, est chargé d'oxychlorure et mis en travail.

D'après M. Dewar, au début de l'opération, il y a un rapide dégagement de vapeur d'eau. Cette vapeur décompose le chlorure de magnésium en produisant de l'acide chlorhydrique, qu'elle entraîne. Il reste dans le four du chlorure de magnésium anhydre et de la magnésie; ce mélange, en présence d'air atmosphérique, donne un dégagement de chlore.

Si plusieurs fours travaillent en même temps, les charges des différents fours devront être à un degré de décomposition différent, afin que le mélange des gaz ait une composition à peu près constante.

Ce four nouveau offre le premier exemple de chauffage sans intervention des produits de la combustion pendant les réactions, et il est probable qu'il pourra être utilisé d'autres applications. Le récupérateur de chaleur mobile est une idée aussi neuve que hardie.

Les gaz provenant de la réaction sont extraits du four, comme nous l'avons vu, par un aspirateur, après refroidissement et condensation de l'acide chlorhydrique. Cet appareil ressemble aux anciens aspirateurs de gaz d'éclairage. Il se compose de deux cloches en plomb plongeant dans une solution concentrée de chlorure de calcium, qui n'absorbe pas le chlore. Ces cloches ont un mouvement alternatif de haut en bas

et de bas en haut et servent ainsi, chacune à son tour, à l'aspiration et au refoulement. Pour cela, chaque cloche est munie d'un tube intérieur communiquant extérieurement avec deux tuyaux, l'un d'amenée de gaz et l'autre de sortie. Ces tuyaux sont munis de soupapes dont l'une s'ouvre quand la cloche monte et l'autre se ferme. Quand la cloche descend, les soupapes fonctionnent en sens inverse. Quand une cloche aspire, l'autre refoule et inversement, les cloches étant suspendues aux deux extrémités d'un balancier.

6^e Opération. — *Refroidissement des gaz et condensation de l'acide chlorhydrique.* — Les gaz sortent des fours à une température de 300 à 400 degrés; il faut donc les refroidir, et la solution trouvée n'est pas une des parties les moins ingénieuses du nouveau procédé. Jusqu'à ce jour, pour refroidir les gaz acides, on n'avait que les conduites en poterie exposées à l'air ou les tours à coke arrosées, qui avaient l'inconvénient de diluer les solutions. Le nouvel appareil pourra rendre de grands services dans le procédé Hargreaves, le four Mactear à sulfate de soude, et le procédé Deacon. Le réfrigérant se compose d'une tour en lave de section carrée. Cette tour est traversée, sur deux de ses faces, par de nombreux tubes de verre inclinés. L'eau froide arrive par la partie inférieure des tubes, qui sont ainsi toujours remplis d'eau, et sort par l'autre extrémité. Le liquide acide qui se condense se dépose sur les tubes et coule suivant leur inclinaison. Le joint entre le tube et la paroi de la tour doit donc être étanche, et pour cela, on fait le joint entre le tube et la tour, à l'aide d'une bague en caoutchouc.

Les gaz chauds entrent par le haut de la tour et sortent par en bas; l'acide condensé s'écoule dans un réservoir. A la sortie du réfrigérant, les gaz traversent une série de soixante-dix à quatre-vingts bonbonnes,

puis une tour de lavage garnie de coke, où ils abandonnent les dernières traces d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique condensé dans le réfrigérant, et qui s'écoule surtout au début de l'opération, marque 11 à 12 degrés; on le fait arriver, ainsi que les petites eaux de la tour, dans la dernière tourie, et après circulation dans toute la série, on obtient de l'acide à 22 degrés.

Cet acide ne renferme que de très faibles quantités de chlore. Les gaz sortant de la tour à coke se rendent à l'aspirateur et en sortant de cet appareil peuvent servir directement à faire des chlorures liquides ou, après dessiccation à l'acide sulfurique, à obtenir du chlorure de chaux, comme dans le procédé Deacon.

Quand il se produit une rupture de tubes, ce qui est très rare après un premier essai, on le reconnaît immédiatement au bruit que fait l'air en rentrant dans la tour, où existe une dépression; on interrompt l'arrivée d'eau dans ce tube et on ferme les extrémités avec des bouchons. A la fin de l'opération, on retire le tube cassé et on le remplace par un autre.

Les tubes sont disposés en quinconce, c'est-à-dire que les tubes d'une rangée sont placés dans les intervalles de ceux des rangées placées au-dessous ou au-dessus.

La proportion entre le chlore dégagé à l'état libre et l'acide chlorhydrique est de 53 de chlore libre pour 47 de chlore à l'état d'acide. Il reste dans les résidus une quantité de chlore égale à 15 pour 100 du chlore chargé; mais une partie qui n'a pas subi de décomposition peut rentrer dans les opérations ultérieures, et il est facile de séparer l'oxychlorure non décomposé de la magnésie, parce qu'il reste en morceaux, tandis que la magnésie est en poudre. Au sortir du four, le résidu est amené dans un cylindre en tôle muni d'une

vis d'Archimède qui le fait avancer, et refroidi par une double enveloppe où circule de l'eau froide.

Le résidu refroidi est passé dans une bluterie qui sépare la poudre fine de magnésie de l'oxychlorure non décomposé.

La magnésie fine représente les 6/7 de la masse; elle ne renferme que 4 pour 100 de chlore.

Les morceaux représentent 1/7 : c'est de l'oxychlorure qui se trouvait dans les angles du four et n'a pas subi l'action de l'air. Un fait singulier est que cette matière non décomposée s'est chargée de chlore; tandis qu'elle tenait, à son entrée dans le four, 33 de chlore, elle en contient à la sortie jusqu'à 40 pour 100.

Cette partie du résidu est rechargée directement dans les fours à l'opération suivante.

RENDEMENTS ET PRIX DE REVIENT.

En admettant une perte de 6,6 pour 100 de chlore dans la dessiccation, la répartition de 100 de chlore mis en œuvre devient :

Chlore perdu	6,60	
Chlore resté dans les résidus . .	14,00	rentrant dans la fabrication
Chlore libre	42,25	
Chlore de l'acide chlorhydrique .	37,15	
	<hr/>	
	100,00	

Pour produire 42,25 de chlore, on a consommé $100 - (37,15 + 14) = 51,15$, ce qui donne un rendement de 86,5 pour 100 du chlore mis en œuvre, au lieu des 30 pour 100 que l'on obtient avec les anciens procédés.

L'unité, composée de deux fours et un brûleur récupérateur, permet de faire actuellement cinq opérations

par jour avec les deux fours; chaque opération rend de 190 à 200 kilogrammes de chlore, soit une tonne par jour environ par unité. Chaque opération dure donc cinq heures environ, puis le four est chauffé pendant ce même temps.

Le prix de revient peut être établi comme il suit à Salyndres :

Charbon, 4000 kilogrammes à 12 francs . . .	18 fr.
Main-d'œuvre	45
Entretien	20
Perte de magnésie	5
	<hr/>
	118 fr.

sans tenir compte de l'acide chlorhydrique neuf employé.

En Angleterre où le prix du charbon est de moitié moindre, le prix deviendrait le suivant :

Charbon, 4000 kilogrammes à 6 francs . . .	24 fr.
Main-d'œuvre	45
Entretien	20
Magnésie	6
	<hr/>
	94 fr.

On admet en Angleterre que le prix de revient d'une tonne de chlore, par le Weldon ancien, est de 94 francs, en ne comptant pas l'acide chlorhydrique.

Les dépenses sont donc les mêmes dans les deux procédés, mais la quantité d'acide chlorhydrique est considérablement diminuée dans le nouveau système, puisque le rendement est de 85 pour 100 au lieu de 33.

Dans le prix de revient du chlore, il faut faire entrer le prix de l'acide chlorhydrique; or il est impossible de le fixer d'une façon générale; tandis qu'il n'y a que quelques années les fabriques du midi de la France

perdaient dans l'atmosphère leur acide chlorhydrique; aujourd'hui, quelques usines du nord de la France considèrent le sulfate de soude comme un résidu presque sans valeur et l'acide chlorhydrique doit supporter tous les frais de la fabrication. D'après M. Weldon et M. Scheurer-Kestner, la valeur de l'acide doit être établie par la différence qui existe entre le prix de revient du sel de soude à l'ammoniaque et celui du sel Leblanc.

Nous avons dit plus haut que cette différence était actuellement de 6 francs par 100 kilogrammes. C'est donc le prix auquel on doit compter l'acide obtenu. Or, pour une tonne de sel de soude, on obtient 2¹/₆ d'acide à 28 pour 100, ce qui met le prix de revient de l'acide à 23 francs la tonne ou 82 francs la tonne d'acide chlorhydrique gazeux. La comparaison des deux procédés devient la suivante :

Weldon ancien.

Prix de revient de 1 tonne de chlore	94 fr.
3 tonnes ¹ / ₃ d'acide chlorhydrique gazeux à 82 fr..	273
Soit 12 tonnes d'acide à 28 pour 100.	
	<hr/>
	367 fr.

Weldon-Pechiney.

Prix de revient de 1 tonne de chlore	94 fr.
1 tonne ¹ / ₃ d'acide chlorhydrique gazeux à 82 fr. .	109
Soit 4 ¹ / ₆ ,75 d'acide à 28 pour 100.	
	<hr/>
	213 fr.

Ce chiffre de 23 francs pour prix de revient de l'acide chlorhydrique peut varier, comme je l'ai dit plus haut; mais la comparaison du prix de revient par les deux méthodes sera toujours à peu près la même. L'économie du nouveau procédé étant la valeur équivalente à deux tonnes d'acide chlorhydrique gazeux ou 7 tonnes

d'acide liquide à 28° pour 100 par tonne de chlore produit.

Nous avons vu plus haut qu'au commencement de l'opération, il se produit surtout de l'acide chlorhydrique qui s'écoule à faible degré du condenseur; cette forte production dure environ une heure, puis s'affaiblit rapidement. La teneur en chlore des gaz non condensés croît en sens inverse et le maximum de teneur en chlore est obtenu au bout d'une heure.

On obtient :

A la fin de la 1^{re} heure, 8 pour 100 de chlore dans les gaz.

—	2 ^e	—	6	—	—
—	3 ^e	—	5	—	—
—	4 ^e	—	4	—	—
—	5 ^e	—	1	—	—

On pourrait obtenir des gaz plus riches en chlore en diminuant l'arrivée de l'air dans l'appareil, mais dans ce cas la décomposition de l'oxychlorure est moins complète et la durée de l'opération augmentée.

La moyenne de la teneur varie de 4 à 5 pour 100, que l'on peut obtenir d'une façon constante si on réunit les gaz de plusieurs fours. Si l'on veut faire du chlorure de chaux, les gaz devront être desséchés. D'après les manufacturiers anglais les plus compétents, il n'y a aucune difficulté à faire du chlorure de chaux à fort degré avec des gaz tenant en chlore de 3 à 8 de leur volume. Dans une chambre Deacon à étages, on condense le chlore jusqu'à la dernière trace. La seule condition est que les gaz ne renferment pas de substances autres que le chlore, capables de se combiner à la chaux, telles que l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique et l'eau.

Nous avons vu que, dans le Deacon, on n'avait pu se débarrasser de l'acide carbonique; dans le nouveau

procédé, le chauffage ne s'effectuant pas pendant la marche, il n'y en a pas trace dans les gaz.

A Salyndres, on emploie le chlore à la fabrication du chlorure liquide en le faisant arriver dans les appareils ordinaires de saturation, ce qui ne présente rien de particulier.

Deuxième procédé. — Au lieu de régénérer la magnésie obtenue du chlorure de magnésium, à l'aide d'acide chlorhydrique, provenant partie de l'opération, partie d'acide neuf, on peut utiliser le chlorure de magnésium résidu de l'extraction de la potasse des eaux de la mer ou des sels de Stassfurth. On peut exporter alors le chlore, l'acide chlorhydrique produit et la magnésie obtenue. A Stassfurth et à Giraud, dans la Camargue, on rejette tous les jours des quantités énormes de chlorure de magnésium à peu près aussi concentré que celui obtenu dans l'attaque de la magnésie par l'acide chlorhydrique.

A Giraud, les eaux mères dont on a retiré le sel, marquant 32°, sont entreposées pendant l'hiver dans des bassins; elles déposent du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium jusqu'à 35°. On les sépare du dépôt et on les évapore. On pêche le sel qui cristallise; puis, quand il ne s'en dépose plus, on ajoute un excès de chlorure de magnésium à 6 équivalents d'eau d'une opération précédente; il se dépose par refroidissement du chlorure double de magnésium et de potassium, que l'on turbine et qui, traité par l'eau, se dédouble et donne du chlorure de potassium à 70°.

Les eaux mères sont concentrées en partie à 6 équivalents d'eau pour une opération subséquente ou rejetées à la mer.

Le traitement de la Carnallite naturelle à Stassfurth se fait d'une façon analogue et on a des résidus de chlorure de magnésium que l'on rejette et que l'on

estime annuellement pour cette localité à 150 000 tonnes de chlorure anhydre.

Si on emploie cette solution à la fabrication du chlore, on voit que, comme c'est un résidu sans valeur, on obtiendra le chlore pour les frais de traitement.

La dissolution brute du chlorure contient un peu de sulfate de magnésie et de sel qui se déposeront pendant la concentration; il y aura donc de ce fait une dépense un peu plus forte que celle de Salyndres, mais elle sera compensée par les pertes de magnésie qui ne compteront plus, le chlorure de magnésium étant sans valeur.

Nous avons vu que le prix de revient du traitement à Salyndres était de 118 francs la tonne de chlore : ce sera le prix de revient du chlore à Stassfurth et à Giraud, en admettant que le charbon soit au même prix qu'à Salyndres. A Giraud, ce prix sera un peu augmenté, mais sans que cela ait une grande influence sur le résultat.

On voit quelle différence il y a entre ces prix nouveaux et les anciens, et l'on comprend que les Anglais qui sont surtout exportateurs de chlore, leurs besoins en sel de soude étant beaucoup plus grands que leurs besoins en chlore, se soient vivement émus de l'apparition de ce procédé qui menace leur industrie. Si ce procédé réussit à Stassfurth, très bien placé pour l'exportation à cause de ses faciles communications avec Hambourg, le résultat forcé pour l'Angleterre sera la diminution de la production de soude Leblanc et l'augmentation de la soude à l'ammoniaque.

Troisième partie. — Fabrication des chlorates. — Cette fabrication a une grande importance à Salyndres et on emploie le chlore du nouveau procédé à cette production de la façon suivante :

On remplace la chaux employée habituellement par

la magnésie résiduelle de la fabrication du chlore à raison de 50 à 100 grammes par litre de liquide.

On place le liquide dans des barattes conjuguées d'une façon méthodique et on fait arriver le courant de chlore dans la baratte la plus anciennement chargée. L'absorption est un peu plus difficile que pour la chaux.

On obtient ainsi pour un équivalent de chlorate de magnésie 5,5 équivalents de chlorure de magnésium. La fin de l'opération est indiquée par une coloration rose due à la formation de traces de permanganate.

La liqueur séparée des dépôts par décantation marque de 20 à 24° Baumé; on la concentre à 48° bouillant, puis on l'amène dans des cristallisoirs en tôle.

Le chlorure de magnésium cristallise et le liquide paraît solidifié. On brise la masse et on la passe à la turbine.

La liqueur de chlorate séparée de la majeure partie du chlorure est évaporée, on y ajoute de la magnésie qui forme un oxychlorure de magnésium insoluble dans la liqueur de chlorate. On turbine de nouveau. La partie insoluble qui renferme un peu de chlorate rentre dans l'opération suivante.

Le chlorate de magnésie concentré est traité par le chlorure de potassium en excès de 5 à 10 pour 100. On concentre les liqueurs à 39°, puis on met à cristalliser. Le chlorate cristallisé est égoutté de ses eaux mères et raffiné ensuite.

Les eaux mères sont évaporées; elles renferment le chlorure de potassium en excès, le chlorate qui n'a pas cristallisé et du chlorure de magnésium.

Tout le chlorure de magnésium rentre dans la fabrication du chlore. On n'emploie donc dans ce procédé que le chlore du chlorure de potassium.

Tandis que dans l'ancienne fabrication au chlorate de chaux, on comptait qu'il fallait rejeter sous forme

de chlorure de calcium sans valeur, le chlore équivalent à 7 tonnes de chlorure de chaux pour 1 tonne de chlorate, il n'y a plus maintenant de chlore perdu.

De plus, le chlorure de potassium en excès et le chlorate, autrefois rejetés dans les eaux mères, rentrent avec le chlorure de magnésium dans la fabrication; le chlorate se décompose au four en chlorure et le tout se retrouve dans la fabrication du chlorate et supprime la perte de potasse actuelle, perte qui est considérable parce que les eaux mères de chlorure de calcium retiennent beaucoup de chlorate qui ne cristallise pas. On les entrepose dans des réservoirs jusqu'à l'hiver où un peu de chlorate se dépose, mais il faut rejeter des eaux mères renfermant encore une forte proportion de chlorate.

La fabrication du chlorate de potasse, en Angleterre, étant annuellement de 5000 tonnes, représente 35 000 tonnes de chlorure de chaux. Les fabricants anglais se trouvent atteints par ce nouveau procédé aussi bien que pour le chlorure de chaux, et l'emploi d'acide chlorhydrique neuf se trouve entièrement supprimé. C'est vraisemblablement de cette façon que commencera à se développer le procédé Weldon-Pechiney, en Angleterre.

FABRICATION DU CHLORE DANS LES FABRIQUES DE SEL DE SOUDE A L'AMMONIAQUE.

Depuis longtemps on cherche à utiliser le chlore restant dans les résidus de la fabrication à l'ammoniac. Aujourd'hui, on obtient un mélange de sel marin et de chlorure de calcium et on n'a pu tirer parti de ce dernier corps jusqu'à ce jour.

On a tenté alors de substituer la magnésie à la chaux;

la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque est plus difficile par ce procédé. Cependant on est arrivé à Salyndres, en modifiant les appareils de décomposition, à retirer l'ammoniaque; dans ces conditions, il reste une solution de chlorure de magnésium et de sel marin. Par l'évaporation, on retire le sel et comme il représente un tiers du sel marin employé dans la fabrication du sel de soude, ce sel retiré paye tous les frais de l'opération. On a donc alors des solutions de chlorure de magnésium concentrées pouvant servir à la fabrication du chlore par le nouveau procédé.

Dans les anciennes usines où on a monté la décomposition à la chaux, on peut aussi employer, dans le même but, un nouveau procédé de M. Chance, qui consiste à transformer le chlorure de calcium obtenu en chlorure de magnésium, en le traitant par la magnésie, en présence d'acide carbonique. Le sel marin resterait ainsi à la fois la source de la soude et du chlore.

RÉSULTATS OBTENUS.

Le procédé que nous venons d'étudier fonctionne depuis dix mois à l'usine de Salyndres. Les résultats obtenus sont si avantageux, qu'à l'unité existante, on en adjoint en ce moment deux autres, ce qui portera la production à trois tonnes de chlore par jour. M. Pechiney ne change rien à la marche actuelle de l'opération. La seule modification apportée est la suivante : dans le montage actuel, les fours sont fixes et le brûleur mobile. Ce dernier appareil pèse 30 tonnes, et bien qu'on ne le change que toutes les cinq heures, il y a là une manœuvre un peu compliquée. Dans le nouvel atelier, les fours représentant l'unité seront placés dos à dos et montés sur une plaque tournante.

n'y aura donc qu'à reculer le brûleur et à faire tourner l'ensemble de fours, ce qui est facile, l'appareil étant symétrique autour de l'axe. Cela fait, on rapprochera le brûleur et l'opération nouvelle sera mise en marche.

Nous avons vu que, dans ce procédé, on perdait 6,60 de chlore à la dessiccation de l'oxychlorure. A Salyndres, cette perte minime n'a pas d'inconvénients; mais, dans les usines anglaises, la loi force à condenser tout l'acide chlorhydrique. Il faudra donc, en Angleterre, apporter une modification au procédé.

Pour cela, il suffit de sécher l'oxychlorure à une température inférieure, à 200°, par exemple; il n'y a pas alors de perte d'acide chlorhydrique; mais il faut, par contre, que les fours soient chauffés à une température plus élevée, l'eau de l'oxychlorure refroidissant les fours.

Actuellement, la température des fours est de 700° à 800°; on pourra la porter facilement à 1000° et au-dessus en remplaçant les récupérateurs à tubes de fonte actuellement employés par des chambres Siemens en briques, ce qui deviendra facile avec la nouvelle disposition où on n'a plus besoin de transporter le brûleur récupérateur devant le four; on n'a qu'à l'avancer et l'écarter sur un truc et on pourra lui donner un poids plus considérable sans inconvénient. L'augmentation de chauffage permettra, les fours étant plus chauds, de dessécher l'oxychlorure sans qu'il perde d'acide chlorhydrique, car c'est la dernière portion de l'eau expulsée qui cause la perte principale d'acide. En outre, les résidus seront plus complètement décomposés et tiendront moins de chlore, ce qui aura pour effet d'augmenter les rendements indiqués ci-dessus.

Enfin, dans le procédé au chlorure de magnésium naturel, la magnésie résiduelle pourra être exportée.

Le procédé, appliqué à Giraud ou à Stassfurth, produira une grande quantité de magnésie anhydre. Cette magnésie contiendra seulement de 3 à 4 pour 100 de chlore, ce qui est peu considérable, et on lui trouvera certainement des emplois. Au contact de l'eau, elle fait prise assez rapidement en formant une nouvelle matière blanche très dure. On pourra donc employer la magnésie comme ciment ou dans la fabrication du béton. Enfin je pense que cette matière pourra être avantageusement employée pour la fabrication des briques réfractaires des procédés basiques, tels que la déphosphoration de l'acier et la régénération de la strontiane ou de la baryte, en décomposant les carbonates.

Le prix du matériel nécessaire à cette nouvelle fabrication est notablement plus élevé que dans les anciens procédés. D'après M. Pechiney, le matériel nécessaire à l'obtention d'une tonne de chlore revient à 60 000 francs dans l'ancien Weldon ; avec le Weldon-Pechiney, ce prix s'élève à 120 000 francs. Mais il faut tenir compte que l'usure des appareils est presque nulle. Les gaz étant aspirés par la pompe, il n'y a pas trace de chlore ni d'acide chlorhydrique dans l'atelier, et les organes en fer, assez compliqués, d'appareils qui fonctionnent depuis dix mois, sont dans le même état que le premier jour, la poussière de magnésie qui se répand dans l'atelier n'usant pas les organes de métal.

Dans les conférences que M. le professeur Dewar a faites à Londres et Liverpool sur ce procédé, les ingénieurs et fabricants anglais ont été unanimes à l'admirer sans réserve et à féliciter M. Pechiney et M. Boulouvard de leur hardiesse et de leur réussite.

Ils ont été surtout frappés de ce que, dans ce nouveau procédé, le côté mécanique avait une bien plus grande importance que le côté chimique; il en est de

même, du reste, des procédés Hargreaves, Deacon, Mactear.

Ils ont réclamé la création d'écoles supérieures qui, en donnant aux jeunes gens l'instruction chimique, leur donnent en même temps des connaissances sérieuses de la science de l'ingénieur.

Le Conseil municipal de la ville de Paris, qui a créé une école de chimie industrielle, il y a quelques années, a eu une véritable prescience de l'avenir de l'industrie chimique en voulant que, tout en donnant aux élèves une instruction chimique aussi complète qu'on peut l'obtenir dans une école, ils reçussent en même temps une instruction mathématique et physique de premier ordre.

En terminant cette conférence, je dois remercier MM. Pechiney et Boulouvard des renseignements qu'ils m'ont gracieusement fournis et qui m'ont permis d'exposer devant vous ce procédé aussi nouveau qu'important dans ses conséquences. La nouvelle production du chlore par le chlorure de magnésium et la fabrication de la soude à l'ammoniaque auront vraisemblablement pour effet de déplacer un certain nombre d'usines de produits chimiques; il est évident que c'est là une affaire de grande importance. Mais, depuis quelques années, nous avons vu dans d'autres industries des effets analogues.

Dans l'industrie métallurgique, les hauts fourneaux au charbon de bois d'il y a quarante ans ont disparu pour être remplacés ailleurs par les fourneaux au coke. La fabrication des aciers Bessemer et Martin, qui nécessitait au début des minerais purs, avait fait placer les usines de façon à les recevoir facilement. Depuis quelques années, le procédé de déphosphoration Thomas et Gilchrist, en permettant de faire de l'acier avec des minerais inférieurs, a encore amené le déplacement des usines. L'industrie chimique semble ac-

tuellement dans une voie de transformation semblable, à laquelle elle paraît ne pas pouvoir échapper dans un avenir peu éloigné. Mais on ne saurait s'en plaindre, car c'est au profit de la masse des consommateurs qui payeront meilleur marché les matières premières dont ils ont besoin.

SYNTHÈSES

DANS LA SÉRIE GRASSE

AC MOYEN

DU CHLORURE D'ALUMINIUM

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. A. COMBES

MESSIEURS,

Permettez-moi, en commençant, d'adresser au président de la Société chimique, M. Friedel, mes remerciements pour le très grand honneur qu'il m'a fait en me désignant pour continuer devant vous la série des conférences de la Société chimique. Succédant à mes maîtres, je ne me dissimule pas en entrant dans cette salle, pleine encore, pour la plupart d'entre vous, des échos de leur éloquente parole, combien ma tâche est difficile.

Elle m'apparaît plus ardue encore, en songeant que je dois exposer devant vous les principaux résultats des recherches que je poursuis depuis bientôt deux ans, et qui touchent non seulement aux diverses fonctions de la série grasse, mais encore à celles plus compliquées du pyrazol et de la quinoléine.

Vous vous rappelez certainement la belle leçon dans laquelle M. Friedel exposait, devant la Société chimique, les mémorables travaux qu'en commun avec

M. Crafts il a poursuivi pendant plusieurs années ; il vous a montré comment le chlorure d'aluminium est, dans la série aromatique, un agent de synthèse puissant qui permet de reproduire à volonté une foule de composés appartenant à cette série et qui l'a enrichie d'un nombre immense de corps nouveaux.

C'est encore du chlorure d'aluminium que je vais vous entretenir, mais à un tout autre point de vue : il ne s'agit plus du chlorure d'aluminium, servant pour ainsi dire de véhicule à un chlorure gras pour se fixer sur un noyau aromatique, mais de combinaisons moléculaires, de chlorure d'aluminium et d'un chlorure d'acide de la série grasse, combinaisons dont la destruction par des moyens variés, l'eau ou les alcools, provoque la soudure de plusieurs des radicaux unis au chlorure d'aluminium.

La méthode que je vais exposer est applicable aux chlorures de tous les acides gras ; mais je ne m'occuperai que du plus simple d'entre eux, le chlorure d'acétyle



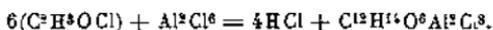
Ce chlorure, préalablement dilué dans un liquide inerte, le chloroforme, est placé dans un ballon et chauffé dans un bain-marie que surmonte un réfrigérant ascendant suivi d'un appareil destiné à l'absorption de l'acide chlorhydrique dégagé ; le ballon est, en outre, muni d'un tube large qui permet l'introduction du chlorure d'aluminium. On maintient le mélange à une température d'environ 40-45°. Si on vient à y projeter une petite quantité de chlorure d'aluminium, comme je le fais ici, on voit une vive ébullition se produire et des torrents d'acide chlorhydrique se dégager.

En même temps il se dépose sur les parois du ballon une matière blanche, qui est formée de petites la-

melles cristallines. On continue ainsi à ajouter du chlorure d'aluminium jusqu'à ce que l'adjonction des dernières parcelles ne provoque plus de dégagement d'acide chlorhydrique. A cet instant l'opération est terminée, le ballon est rempli par une matière blanche qu'on sépare facilement du chloroforme en excès en chauffant au bain-marie.

Si l'on a eu soin de peser les quantités des chlorures d'aluminium et d'acétyle mis en œuvre, on constate que les poids de ces substances sont entre eux comme 1 est à 2, à peu près; ce qui correspond à 1 molécule de chlorure d'aluminium pour 6 de chlorure d'acétyle; d'autre part, le récipient à acide chlorhydrique accuse une augmentation de poids correspondant à 4 molécules d'acide chlorhydrique dégagé.

La réaction qui s'est opérée dans ce ballon peut donc s'exprimer de la manière suivante :



L'analyse de la substance solide, soigneusement débarrassée de chloroforme, confirme cette formule; nous avons donc bien une combinaison de 1 molécule de chlorure d'aluminium avec 6 molécules de chlorure d'acétyle, et élimination de 4 molécules d'acide chlorhydrique.

Quel est le mécanisme de la réaction? Peut-on se faire une idée de la constitution de ce composé d'apparence si complexe?

Je vais vous montrer, messieurs, qu'il est facile de répondre à ces questions.

La substance solide que nous avons ainsi préparée est d'une extrême altérabilité, et il suffit de l'exposer à l'air pour la voir se décomposer et dégager d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Prenons-en quelques fragments et projetons-les dans l'eau : vous voyez qu'ils s'y dissolvent avec une vive effervescence

en même temps que l'eau se colore en rose. Si nous traitons ainsi une grande masse de ce composé, et que nous épuisons à plusieurs reprises la solution aqueuse par le chloroforme, nous verrons que la distillation de ce chloroforme abandonne un liquide limpide qu'il est très facile de purifier par distillation. On obtient ainsi un beau liquide incolore, bouillant à la température de 136° sous la pression normale, et possédant une odeur assez agréable, qui tient à la fois de celle de l'acide acétique et de celle de l'acétone. Soumis à l'analyse, on reconnaît qu'il possède la formule



Je vais d'abord vous montrer comment on peut établir la fonction de ce composé et démontrer sa constitution.

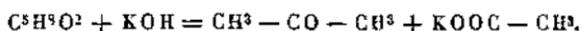
Ce n'est pas un alcool, car il est inattaquable par les réactifs caractéristiques de ces substances, le chlorure d'acétyle et le trichlorure de phosphore; ce n'est pas un aldéhyde, car il ne réduit nullement le réactif cupropotassique non plus que le nitrate d'argent ammoniacal. Une réaction d'une simplicité remarquable va nous donner la clef de sa constitution et la formule que nous en déduirons sera confirmée par une multitude d'expériences qui seront exposées à leur tour,

Traisons, comme je le fais dans ce tube, une petite quantité de notre liquide par de la potasse concentrée, le tout se solidifie immédiatement avec un grand dégagement de chaleur; mais si nous mettons un excès de potasse et que nous chauffions légèrement, il se dégage une vapeur inflammable, d'une odeur caractéristique, et qui, condensée et analysée, se trouve être de l'acétone pure



Quant au résidu, c'est de l'acétate de potasse.

Le dédoublement que je viens de provoquer est donc exprimé par l'équation suivante :



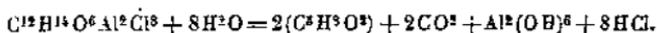
Il en résulte immédiatement que le composé $C^5H^5O^3$ contient le radical de l'acétone réuni à celui de l'acide acétique, et qu'on peut exprimer sa constitution par la formule suivante :



J'ai nommé cette substance l'*acétylacétone* pour en rappeler nettement la constitution. Je vais, tout à l'heure, vous parler de ses propriétés si remarquables; revenons pour un instant au composé organométallique dont nous sommes partis.

La production d'un composé contenant cinq atomes de carbone seulement, en parlant d'un radical organique qui en contient deux, laisse prévoir qu'à un moment de la réaction, un de ces radicaux a été scindé. Je vais vous montrer que c'est au moment où on détruit par l'eau le composé $C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^6$.

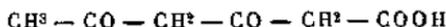
En effet, si je provoque cette destruction dans un appareil complètement clos, de manière à obliger les gaz qui se dégagent à passer dans des flacons laveurs contenant du chlorure de baryum ammoniacal, on voit immédiatement se précipiter dans ces flacons un abondant dépôt de carbonate de baryte, et la quantité qui s'en forme correspond justement à 2 molécules d'acide carbonique, dégagé pour une du composé organométallique détruit, la réaction est la suivante :



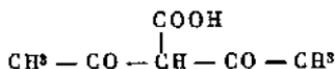
Nous avons maintenant tous les éléments nécessaires pour établir la constitution du composé organométallique et la théorie de la réaction.

L'hypothèse la plus simple est que l'acétylacétone ré-

sulte de la destruction spontanée d'un acide instable à l'état de liberté, comme l'est l'acide acétylacétique, cet acide sera l'acide diacétylacétique



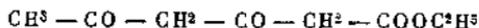
ou



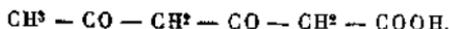
Ces deux acides en effet en perdant une molécule d'anhydride carbonique donnent comme reste l'acétylacétone.

Il est facile de démontrer qu'il en est bien ainsi, si en traitant le composé organométallique par l'eau, on met un acide en liberté, en le traitant par l'alcool absolu, on doit obtenir non plus cet acide, mais son éther éthylique qui peut, lui, être stable dans les conditions où l'acide ne l'est pas; vous savez tous que c'est ce qui arrive pour l'acide acétylacétique dont l'éther a fourni et fournit encore journellement d'innombrables dérivés.

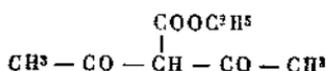
Eh bien, le composé $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^6\text{Al}^2\text{Cl}^6$ projeté dans de l'alcool s'y dissout comme dans l'eau, et si le produit de la réaction est traité par un excès d'eau, pour détruire les combinaisons de chlorure d'aluminium et d'alcool qui se produisent, et qu'on épuise par le chloroforme, on obtient un liquide bouillant dans le vide à la température de 120° à 125° et répondant à la formule brute $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$, c'est l'éther de l'acide diacétylacétique: j'avais d'abord attribué à ce composé la constitution exprimée par la formule suivante :



qui correspond à l'acide diacétylacétique normal



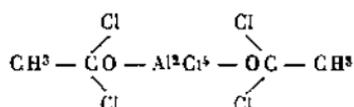
Un savant russe, M. Gustavson, pense qu'on doit lui donner la formule



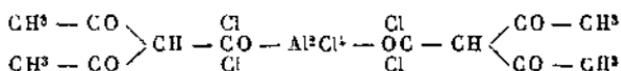
qui répond à l'autre acide diacétylacétique, j'adopterai cette manière de voir, certains dérivés de l'éther préparé comme je l'ai indiqué paraissant identiques aux mêmes dérivés obtenus en partant de ce second éther autrefois préparé par une méthode tout à fait différente, par MM. James et Delion.

Dès lors il ne reste aucun doute sur la constitution du composé organométallique $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^6\text{Al}^3\text{Cl}^6$.

Le chlorure d'aluminium s'additionne de deux molécules de chlorure d'acétyle pour donner au moins temporairement le corps



et quatre molécules de chlorure d'acétyle se soudant à ce composé, avec élimination de quatre molécules d'acide chlorhydrique, on obtient le corps que je vous ai montré



il resterait, pour démontrer complètement la théorie de M. Gustavson, à isoler le composé



Je n'ai pu y parvenir, ni lui non plus.

Tels sont le point de départ et la théorie de la réaction du chlorure d'aluminium dans la série grasse;

cette réaction, comme je vous l'ai dit en commençant, est générale et susceptible de s'appliquer à tous les chlorures d'acides. Je n'insisterai pas sur le nombre et l'intérêt des composés que peut fournir cette méthode, l'étude un peu détaillée des composés fournis par la seule réaction du chlorure d'acétyle sur le chlorure d'aluminium vous en donnera une idée; le temps me manquerait pour en dire davantage sur cette première partie de mon sujet.

II.

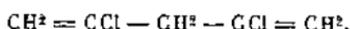
J'ai établi plus haut pour l'acétylacétone la formule



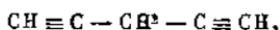
Plusieurs réactions dont je dois vous dire quelques mots viennent confirmer cette constitution et montrer que les deux atomes d'oxygène de la molécule jouent le même rôle : celui d'oxygène acétonique.

L'action du perchlorure de phosphore et celle de l'hydrogène fournissent des dérivés particulièrement intéressants. On sait que, quand un composé renferme un groupement CO, ce dernier, sous l'influence du perchlorure de phosphore, est attaqué et transformé en un groupe CCl₂. J'ai donc cherché à voir si on pouvait enlever entièrement l'oxygène de l'acétylacétone par l'action du perchlorure de phosphore. La réaction est extrêmement vive et doit être menée doucement; à mesure que le perchlorure se dissout dans l'acétylacétone, il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique et si, la réaction une fois terminée, on traite le produit brut par l'eau, on obtient un liquide plus dense que l'eau, qui distille à la température

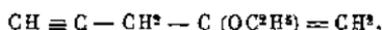
de 145° environ; il a pour formule, C⁵H⁶Cl² : c'est un composé non saturé, qui fixe le brome avec énergie; les deux atomes d'oxygène ont donc été enlevés, et il s'est en même temps éliminé de l'acide chlorhydrique. La constitution de ce composé est



En effet, si on traite à 100° ce bichlorure par la potasse alcoolique, on obtient un carbure diacétylénique



ou du moins son éther éthylique



liquide limpide bouillant à 155°. C'est là le produit principal de la réaction et son existence suffit pour démontrer la formule du composé chloré C⁵H⁶Cl². On voit donc que dans cette action les deux atomes d'oxygène se sont comportés comme le fait celui que renferme l'acétone, et que le groupement central CH³ est resté intact.

Pour la fixation de l'hydrogène, deux procédés ont été employés. J'ai d'abord cherché à reproduire l'hydrocarbure d'où on peut théoriquement dériver l'acétylacétone, l'hydrure d'amyle ou pentane. Pour cela, l'acétylacétone a été traitée par l'acide iodhydrique très concentré et chauffé avec Iu³ à 250°. Dans ces conditions on recueille à l'ouverture des tubes un liquide encore un peu coloré par l'iode, qui surnage la solution d'acide iodhydrique; lavé à la potasse et rectifié, il bout à 37° : c'est du pentane normal pur identique à celui qui préexiste dans les pétroles d'Amérique.

On peut, en modérant l'action de l'acide iodhydrique, obtenir les produits intermédiaires entre l'acétylacé-

tone et le pentane; ce sont l'iodure d'amylo secondaire normal



et le biiodure correspondant au second glycol biseccon-
daire normal;

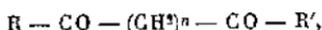


Je n'ai pas cherché à passer de cet iodure difficile à obtenir au glycol correspondant, pensant trouver dans l'hydrogénation directe de l'acétylacétone un moyen plus commode pour préparer ce glycol inconnu.

Pour effectuer cette hydrogénation, j'avais d'abord simplement traité l'acétylacétone en solution dans l'eau par l'amalgame de sodium; mais, à la distillation, je n'ai obtenu que les produits d'hydrogénation de l'acétone: l'alcool isopropylique et la pinacone; c'est que, sous l'influence de la soude formée dans la réaction, l'acétylacétone s'est dédoublée, comme je vous l'ai montré précédemment, en acétone et acétate de soude. L'acétone produite se transforme sous l'action de l'hydrogène naissant en alcool isopropylique et pinacone.

J'ai alors essayé d'hydrogéner en solution acide; et pour cela l'acétylacétone, dissoute dans de l'eau acidulée, est traitée par l'amalgame de sodium; la réaction marche régulièrement, et le liquide ne se colore pas si on a soin de maintenir la solution constamment acide, tandis qu'au contraire elle brunit immédiatement si on vient saturer la totalité de l'acide libre. Quand la réaction est terminée, ce dont on s'aperçoit assez facilement, on épuise la solution par le chloroforme, après l'avoir neutralisée par le carbonate de potasse; en distillant ce chloroforme, on obtient un liquide limpide à saveur douceâtre, bouillant à 180° :

Les diacétones, définies comme je viens de le faire, sont des composés répondant à la formule générale



et comprennent comme cas particulier les doubles radicaux acides :



Ces composés étaient extrêmement rares, la première classe étant, au moment où j'ai découvert l'acétylacétone, représentée, dans la série grasse, par un unique terme, l'acétonylacétone



qui n'a même pas été préparée par synthèse totale.

Quant à la seconde classe, elle comprenait deux termes, le dibutyryle et le divaléryle, dont l'existence est encore aujourd'hui fort contestable. Elles est récemment enrichie du diacétyle préparé par une voie détournée (1). L'acétylacétone est donc le premier exemple d'un composé contenant le groupement fonctionnel $(CO - CH^2 - CO)$ lié à des restes hydrocarbonés. L'étude des propriétés de cette substance devenait donc particulièrement intéressante.

Le nombre des diacétones contenant le groupement fonctionnel

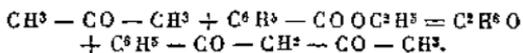


est aujourd'hui considérable; un savant chimiste allemand, M. Claisen, a donné, depuis la découverte de l'acétylacétone, une admirable méthode qui permet de préparer à volonté une diacétone quelconque rentrant dans la formule générale



(1) Depuis cette époque, M. von Pechmann a pu obtenir toute la série des homologues supérieurs du diacétyle.

R étant au reste hydrocarboné quelconque. Le procédé de M. Claisen consiste à faire agir sur un mélange d'acétone et d'un éther, l'éthylate de sodium; par exemple, l'acétone et l'éther benzoïque donneront la benzoylacétone



Je ne puis vous parler de tous ces composés, d'ailleurs cela est inutile, le groupement fonctionnel de ces diacétones étant le même que celui de l'acétylacétone; toutes ses propriétés appartiennent aussi aux corps de M. Claisen.

Ces propriétés dérivent du caractère tout à fait particulier que prennent les atomes d'hydrogène du chaînon central CH_2 compris entre les deux carbonyles, et de la facilité avec laquelle, un ou deux des atomes d'oxygène entrent en réaction, pour s'éliminer sous forme d'eau; il en résulte pour la molécule de l'acétylacétone une étonnante aptitude à subir les transformations les plus diverses. Nous y trouvons un moyen extraordinairement commode pour la formation synthétique de corps très complexes.

Je vais d'abord m'occuper du chaînon CH_2 et vous montrer, par quelques exemples, à quelles singulières réactions donne lieu sa présence.

III.

Le chlore réagit fortement sur l'acétylacétone; il suffit de faire passer à froid un courant de ce métal-loïde dans l'acétylacétone pour constater un abondant dégagement d'acide chlorhydrique; en même temps le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition. Cependant la substitution du chlore à l'hydrogène ne se fait pas

complètement dans ces conditions, et au bout de peu de temps, le dégagement d'acide chlorhydrique s'arrête. J'ai cherché immédiatement à aller le plus loin possible, et, pour cela j'ai fait agir le chlore à chaud et à la lumière solaire.

L'acétylacétone, déjà saturée à froid, est placée dans un appareil à reflux, chauffé à une température élevée et exposé au soleil; le courant de chlore gazeux a été maintenu pendant plusieurs jours dans ces conditions. Quand on constate qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on arrête l'opération.

On obtient ainsi un liquide très dense qui ne se solidifie pas par le refroidissement et est à peine coloré par du chlore dissous. Je l'ai lavé à l'eau pour le débarrasser de l'excès de chlore, et j'ai cherché à le distiller. Cette opération ne peut se faire à la pression ordinaire; mais dans le vide on obtient un liquide limpide, d'une odeur piquante, qui bout à la température de 195° à 200° sous une pression de deux centimètres de mercure. L'analyse de ce composé lui assigne la formule $C^6H^2Cl^6O^2$, ce qui montre que je n'ai pu arriver plus loin que le dérivé hexachloré; il était particulièrement intéressant d'établir la constitution de ce composé, car si la substitution se fait indifféremment dans les deux groupes méthyliques et dans le chaînon central CH^2 , il peut y avoir quatre acétylacétone hexachlorées isomères. Il était à prévoir que le chaînon CH^2 ne pût subir de substitution; en effet, il a été complètement impossible de pousser la chloruration plus loin. Deux des atomes d'hydrogène de la molécule sont donc inattaquables par l'action directe du chlore; il est vraisemblable, par raison de symétrie, que ce sont ceux du chaînon CH^2 : l'acétylacétone hexachlorée aurait alors la constitution suivante :



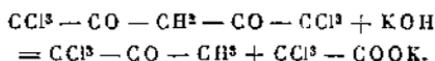
On peut le démontrer; en effet, si on traite l'acétylacétone par une solution alcaline, il se manifeste une violente réaction, et on obtient un liquide plus dense que l'eau, bouillant au-dessous de 180° : c'est l'acétone trichlorée



L'ammoniaque réagit en effet avec une extrême énergie sur ce composé en fournissant de l'acétamide et du chloroforme; on sait que cette réaction est caractéristique de l'acétone trichlorée.

Il n'y a donc aucun doute possible sur la constitution de l'acétylacétone hexachlorée : elle est bien celle que j'ai écrite plus haut.

Et les alcalis la dédoublent comme l'acétylacétone elle-même; il se produit du trichloracétate de soude et de l'acétone trichlorée :



Cette réaction établit donc que les deux atomes d'hydrogène du chaînon central CH^2 , de l'acétylacétone ne peuvent être directement remplacés par du chlore. *Ils se comportent donc exactement comme le font les atomes d'hydrogène des oxydryles acides.*

Le brome se comporte absolument comme le chlore, et l'acétylacétone hexabromée que l'on obtient a pour formule :



C'est là un fait important, qui établit une première analogie entre la fonction acide proprement dite et la fonction caractéristique des diacétones.

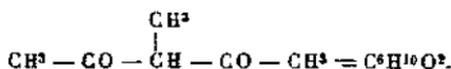
Le sodium réagit avec une grande facilité sur l'acétylacétone. Projetons-nous un fragment de ce métal dans l'acétylacétone pure ou mieux étendue d'éther afin de modérer la réaction : nous voyons un dégagement

tumultueux d'hydrogène se produire, la température s'élève et le sodium fond; en même temps, il se forme un corps solide blanc, pulvérulent, qui se dépose au fond du vase à réaction. Cette substance blanche est insoluble dans l'éther; lavée et séchée, elle répond à la formule



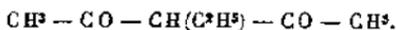
La substitution porte bien sur le chaînon CH^3 ; en effet, si je traite par l'eau ce composé, il suffira de chauffer légèrement pour recueillir de l'acétone, en même temps qu'il se produit de l'acétate de soude qui reste en solution.

Voilà donc une nouvelle analogie entre les réactions de l'acétylacétone et celle d'un acide; elle se poursuit plus loin encore: on sait que si on traite le sel de sodium d'un acide par un iodure alcoolique, on obtient l'éther correspondant. Eh bien, si je prends cet acétylacétonate de sodium, et que je le chauffe en matras scellé avec de l'iodure de méthyle, à la température de 150° , pendant quelques heures, j'obtiens, après séparation du précipité d'iodure de sodium qui s'est formé, et de l'iodure de méthyle en excès, un liquide limpide, d'odeur agréable, bouillant à la température de 165° et répondant à la formule



C'est une diacétone nouvelle, le premier homologue de l'acétylacétone, la méthylacétylacétone.

L'iodure d'éthyle fournit dans les mêmes conditions un liquide bouillant à 180° , l'éthylacétylacétone



L'iodure d'amyle fournit l'amylacétylacétone, bouillant vers 220° .

Tous les iodures alcooliques, en un mot, réagissent de même sur l'acétylacétone, et c'est là le moyen qui permet de dériver de l'acétylacétone une première série d'homologues répondant à la formule générale :



X étant un radical alcoolique quelconque.

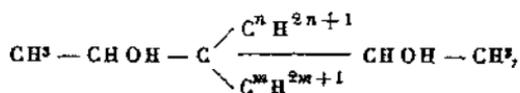
Nous pouvons aller plus loin ; toutes les diacétones dont je viens de vous entretenir contiennent encore, dans le groupement central, un atome d'hydrogène qui jouit de toutes les propriétés, de celui auquel je viens de substituer un radical alcoolique; en particulier, il est remplaçable par du sodium, et les dérivés sodés



réagissant sur un iodure alcoolique IX', permettent la substitution du radical X' au second atome d'hydrogène du groupement CH² de l'acétylacétone. Cette réaction, aussi générale que la précédente, donne le procédé général de préparation d'une seconde série de diacétones répondant à la formule générale



J'ai montré précédemment comment, de l'acétylacétone, on peut dériver un glycol; l'hydrogénation des homologues qui nous fournit cette seule réaction donnera de même la série des glycols bissecondaires symétriques

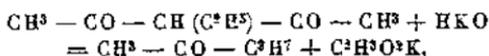


tous inconnus.

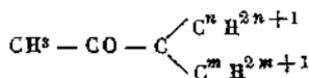
Je puis encore tirer de là une réaction générale qui présente une importance considérable. Prenons une de ces diacétones, l'éthylacétylacétone, par exemple, et traitons-la par un excès de potasse : elle va, comme l'a

tout à l'heure fait l'acétylacétone, se scinder en donnant de l'acétate de potasse et du méthylpropylcarbonyle bouillant de 99 à 101°, identique avec celui que M. Friedel a obtenu en distillant de l'acétate et du butyrate de chaux.

La réaction est identiquement la même que pour l'acétylacétone



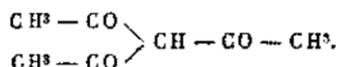
et cette réaction est encore générale; si, par exemple, je prends l'amylacétylacétone, elle donne immédiatement, par distillation sur la potasse aqueuse, de l'acétate de potasse et un liquide bouillant vers 170-171°, identique avec le méthylhexylcarbonyle, dérivé, par M. Béhal, du caprylidène de l'huile de ricin : c'est l'acétone caprylique, dont la constitution se trouve ainsi établie. Le dédoublement d'une manière absolument identique des diacétones que j'ai préparées fournit donc une méthode générale pour la préparation de toutes les acétones grasses répondant à la formule



et cette méthode présente sur la seule méthode connue applicable aux acétones un peu compliquées, la préparation au moyen de l'éther acétylacétique, l'avantage de fournir des rendements théoriques. La molécule des diacétones étant symétrique, quel que soit le groupement attaqué, le résultat reste le même.

Enfin, les iodures des radicaux alcooliques ne sont pas les seuls qui puissent réagir sur les dérivés sodés des diacétones; les chlorures, bromures et iodures des radicaux acides donnent lieu à la même réaction; le

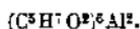
chlorure d'acétyle, par exemple, réagissant sur l'acétylacétone sodée, fournit le triacétylméthane



Il y a là toute une série de composés nouveaux à réactions très intéressantes, mais le temps me presse et je ne puis m'arrêter davantage sur ce sujet; je passe.

IV.

Le sodium est-il le seul métal capable de se substituer à l'hydrogène de l'acétylacétone? N'est-il pas possible d'obtenir des dérivés métalliques, tout à fait semblables aux sels que les acides donnent avec les oxydes métalliques? Certainement: on trouve dans la préparation de l'acétylacétone une masse amorphe blanche, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en magnifiques cristaux, colorés en beau rouge rubis par une petite quantité de fer. Ce composé contient de l'aluminium, et sa formule est celle d'un acétylacétonate d'aluminium:

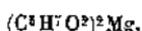


Il est très facile de reproduire artificiellement cette substance, il suffit pour cela de faire bouillir une solution concentrée d'acétate d'alumine et d'acétylacétone; mais, dans ce cas, le sel obtenu est blanc, car il ne contient pas de fer.

Cette expérience montre que, dans certains cas, l'acétylacétone peut déplacer l'acide acétique de ses sels et fixer le métal, en régénérant l'acide.

Prenons un carbonate, celui de magnésie, par exemple, et projettons-le dans une solution d'acétylacétone;

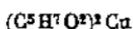
vous voyez une vive effervescence se produire : l'acide carbonique est complètement déplacé, et la masse blanche qui se dépose, reprise par l'alcool, laissera déposer de magnifiques cristaux d'acétylacétonate de magnésium



Tous les carbonates, même celui de potasse, donnent cette réaction; l'acide carbonique est toujours déplacé, et il y a toujours formation d'un acétylacétonate, absolument comme dans le cas où on traite un carbonate par un acide énergique.

Cette propriété remarquable permet de préparer les acétylacétonates de tous les métaux qui donnent un carbonate. Voici ceux de magnésium, de plomb, de cobalt, de nickel.

Prenons maintenant de l'acétate de cuivre et versons-y un peu d'acétylacétonne, vous voyez immédiatement se précipiter de jolies aiguilles d'un bleu lilas, reprises par le chloroforme dans lequel elles se dissolvent avec la plus grande facilité. Nous obtiendrons, par évaporation, de magnifiques cristaux d'un bleu saphir foncé. Ce composé est l'acétylacétonate de cuivre, dont la formule est



Et la tendance qu'a ce sel, complètement insoluble dans l'eau, à se former est si grande que, non seulement l'acide acétique, mais les acides les plus énergiques, comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, sont déplacés; les solutions de chlorure et de sulfate cuivrique sont précipitées par l'acétylacétonne.

Outre l'intérêt théorique considérable de ces singulières réactions, nous allons y trouver le meilleur moyen de caractériser l'acétylacétonne et ses homologues.

Voici une solution très étendue de chlorure ferrique; j'ajoute une trace d'acétylacétone : il se produit immédiatement une coloration rouge, magnifique, qui devient tellement intense qu'elle paraît noire si la quantité d'acétylacétone devient un peu considérable. Les méthyl et éthylacétylacétones donnent également des colorations variant du rouge sang au violet foncé. C'est là une propriété caractéristique du groupement fonctionnel ($\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}$); elle est due à la formation du dérivé ferrique des diacétones, on peut isoler ce sel en épuisant cette solution rouge par un dissolvant approprié.

Une seconde réaction, plus sensible encore peut-être, est celle de l'acétate de cuivre.

Je prends dans ce tube une petite quantité d'acétate de cuivre, et j'y ajoute du chloroforme; si j'agite, ce dernier reste limpide; mais je mets dans ce tube une trace d'acétylacétone : vous voyez immédiatement le chloroforme prendre une jolie couleur bleu lilas, qui se fonce et passe au bleu saphir si j'ajoute un peu plus d'acétylacétone; c'est que l'acétylacétonate de cuivre, qui s'est formé, se dissout dans le chloroforme avec la plus grande facilité. C'est là une réaction d'une exquise sensibilité qui permet, dans une solution extrêmement étendue, de retrouver une trace infinitésimale d'acétylacétone et même de la doser : l'évaporation du chloroforme abandonnant l'acétylacétone de cuivre, qu'on peut alors peser; la totalité de l'acétylacétone est transformée dans ces conditions.

Les autres diacétones qui contiennent encore un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium donnent cette réaction; avec la même facilité, le méthylacétylacétonate de cuivre se dissout en beau vert dans le chloroforme, l'éthylacétylacétonate de cuivre en vert foncé.

Les dérivés métalliques de l'acétylacétone et de ses

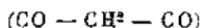
homologues présentent tous les caractères des sels métalliques les plus stables, ils résistent très bien à l'action de la chaleur et ne se décomposent qu'à des températures auxquelles aucun sel organique ne résiste.

Il résulte de ce que je viens de dire que tous les carbonates sont décomposés par l'acétylacétone, et que, à chaud, il en est de même de la plupart des acétates; l'acétylacétone se comporte donc comme un acide énergique. L'étude thermique de sa saturation par les bases confirme cette analogie, car la chaleur de formation de l'acétylacétonate de potassium est supérieure à celle des alcoolates, phénates et carbonates, mais inférieure à celle de l'acétate; la formation de l'acétylacétonate de cuivre, solide, dégage presque autant de chaleur que celle du sulfure; l'acétylacétone vient donc, au point de vue thermique, prendre place immédiatement après l'acide acétique. La chaleur de saturation de l'acétylacétone par la potasse est de + 11 calories.

La formation du carbonate de potasse ne dégage que + 10 calories environ.

Cette remarque permet d'employer, pour la préparation des dérivés sodiques et potassiques de l'acétylacétone, un moyen infiniment plus commode que la dissolution directe du métal: il consiste à précipiter par l'acétylacétone les solutions concentrées de soude ou de potasse dans l'alcool absolu. On obtient aussi les sels bien cristallisés et tout à fait blancs.

Le groupement fonctionnel des diacétones



se présente donc à nous comme doué de toutes les propriétés du groupement fonctionnel des acides monobasiques (COO H); il en diffère en ce que, l'un de ses hydrogènes étant remplacé par un radical alcoolique, l'autre manifeste à son tour les mêmes propriétés.

Mais dans le cas des diacétones monosubstituées, il n'y a plus aucune différence, puisqu'un seul atome d'hydrogène entre en réaction, comme pour les acides monobasiques. La formation synthétique, qui nous a servi à les construire de toutes pièces, et le dédoublement par les alcalis à chaud nous avertissent seuls que ce ne sont pas des acides proprement dits.

C'est maintenant un fait définitivement entré dans la science, et auquel les propriétés des diacétones viennent donner son expression la plus nette et la plus saisissante : le voisinage d'un groupement CH^2 et d'un des groupements qu'on appelait autrefois électro-négatifs $(\text{CO})''$ $(\text{C Az.})'$ ($\text{G} = \text{Az. H}$)'' prête aux atomes d'hydrogène de ce chaînon (CH^2) des aptitudes réactionnelles tout à fait particulières.

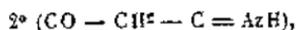
Nous avons vu dans l'éther acétique le groupement CH^3 facilement attaqué par le sodium, et un des atomes d'hydrogène de ce chaînon se remplacer par un atome de sodium, puis l'éther acétylacétique s'unir aux bases métalliques pour donner des dérivés qui sont de véritables sels et font la double décomposition avec les sels des acides minéraux.

Nous voyons maintenant les diacétones déplacer ces mêmes acides de leurs combinaisons et s'emparer du métal pour céder leur hydrogène au radical acide. Parmi tous les groupements électro-négatifs, celui dont l'action est la plus énergique est, comme le montre l'étude que je viens de faire des dérivés métalliques des diacétones, le groupement carbonyle (CO) .

Et si, nous fondant sur l'étude thermique de tous ces composés, en même temps que sur les réactions chimiques que je viens de vous énumérer, nous cherchons à établir une classification de ces groupements à réaction acide, nous devons les ranger dans l'ordre suivant :



qui agit avec autant d'énergie qu'un acide proprement dit,



groupement particulier que nous rencontrerons plus loin, qui précipite encore à froid l'acétate de cuivre



qui précipitent les alcoolates, et enfin $(\text{C H}^2 - \text{CAz})$, le plus faible d'entre eux, mais dans lequel cependant l'hydrogène est encore remplaçable par du sodium, comme l'a montré M. Hanriot.

En résumé, nous pouvons formuler cet énoncé très général : toutes les fois qu'un groupement hydrocarboné CH^2 est lié à un ou à plusieurs groupements électro-négatifs, ses atomes d'hydrogène acquièrent des propriétés qui les rapprochent des atomes d'hydrogène typique des acides, et ces propriétés acquièrent leur plus grande intensité quand le groupement CH^2 est compris entre des groupements carbonyles.

V.

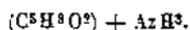
Les réactions qui m'ont occupé jusqu'ici n'ont mis en jeu que l'hydrogène du chaînon central des diacétones; l'oxygène est resté, dans les différentes réactions que j'ai énumérées, tout à fait inactif.

La présence de deux groupements carbonyles prête cependant à la molécule des diacétones une aptitude particulière à réagir sur un grand nombre de compo-

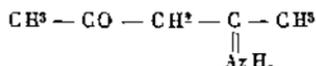
sés. Je vais examiner successivement ces réactions sur l'ammoniaque, la phénylhydrazine et les amines primaires aromatiques, l'aniline et ses homologues; nous y trouverons la source d'une foule de réactions synthétiques intéressantes.

Voici d'abord l'ammoniaque; nous avons, M. Ch. Combes et moi, étudié son action sur l'acétylacétone et son premier homologue, la méthylacétylacétone.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac sec sur de l'acétylacétone, on voit immédiatement celle-ci se transformer en un corps solide blanc, très facilement sublimable, qui résulte de l'addition d'une molécule d'ammoniaque à une d'acétylacétone.



Mais cette substance est très instable, et si on la chauffe légèrement, elle se réduit en un liquide incristallisable. Distillé, ce liquide se sépare en deux portions; la première est de l'eau et la seconde, qui bout à 215°, se prend par le refroidissement en une belle masse cristallisée blanche fondant à 43°. Le composé ainsi obtenu résulte de l'élimination d'une molécule d'eau, entre l'acétylacétone et l'ammoniaque; sa formule brute est C^5H^9AzO , et sa constitution est exprimée, comme nous allons le voir, par la formule :

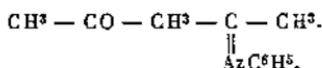


Ce composé azoté n'est pas une base, il ne se combine à aucun acide; bien au contraire, chauffé légèrement avec l'un d'eux, il régénère par fixation d'eau l'acétylacétone et l'ammoniaque. Il présente à un haut degré les réactions acides de l'acétylacétone et, comme elle, précipite l'acétate de cuivre à froid en, donnant

la phénylhydrazine sur l'éther méthylacétylacétique, composé bien voisin de l'acétylacétone, rendent intéressante l'étude des mêmes propriétés des dérivés obtenus au moyen des diacétone; il y a peut-être là une source nouvelle de substances dont la médecine pourra s'emparer.

Je vais maintenant, et ce sera le terme de ce rapide exposé, vous montrer comment on peut tirer des propriétés des diacétone une nouvelle méthode générale de synthèse des bases de la série quinoléique.

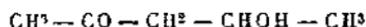
Lorsqu'on mélange de l'aniline et de l'acétylacétone, molécule à molécule, les deux liquides se dissolvent, et le mélange restelimpide; mais si l'on vient à chauffer légèrement au bain-marie, il se trouble brusquement et on voit se séparer de l'eau. La substance qui prend naissance dans ces conditions est un solide blanc, fusible à la température de 48°, et qui distille à 288°, sans décomposition. Il possède une odeur agréable, et sa formule est : C¹¹ H¹³ Az O; il résulte donc de l'union d'une molécule d'aniline et d'une molécule d'acétylacétone avec élimination d'une molécule d'eau. Sa constitution est exprimée par la formule suivante :



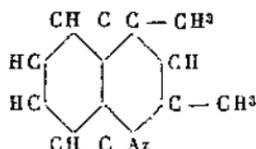
Si l'on traite cet anilide par l'acide sulfurique concentré en excès, et qu'on chauffe pendant quelques instants au bain-marie, on constate qu'il se dissout entièrement, et qu'en y ajoutant de l'eau on ne précipite plus rien. En saturant l'acide sulfurique au moyen d'un excès d'ammoniaque, on voit se séparer une huile transparente, plus légère que l'eau, à odeur très désagréable, qui, rectifiée, bout à la température de 264° et qui ne cristallise pas par le refroidissement.

La substance ainsi isolée a pour formule C¹¹ H¹¹ Az. C'est l'α γ diméthyl-quinoléine, préparée déjà il y a

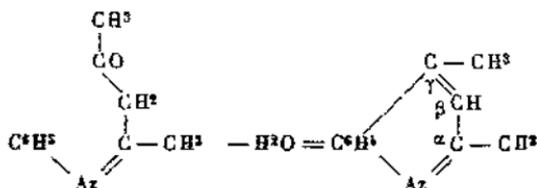
quelque temps par M. Beyer, au moyen d'une réaction qui se rattache directement à celle qui nous occupe. M. Beyer a chauffé un mélange d'aniline, d'acétone et d'aldéhyde, saturé d'acide chlorhydrique, en tubes scellés à 250°. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il se forme vraisemblablement l'aldol de l'acétylacétone



qui, réagissant sur l'aniline, fournit la diméthylquinoléine. La constitution de cette base est établie d'une façon certaine; elle est exprimée par le schéma suivant :



et sa formation, au moyen de l'anilide de l'acétylacétone, montre que l'atome d'oxygène contenu dans la molécule de cet anilide s'élimine sous forme d'eau, en empruntant un atome d'hydrogène au chaînon central de l'acétylacétone, et l'autre au noyau benzénique, et cela dans la position ortho par rapport à l'azote de l'aniline.

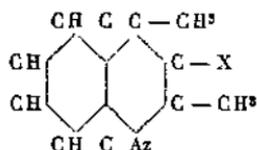


Cette réaction est générale; d'une part, on peut remplacer l'acétylacétone par un quelconque de ses homologues, par conséquent substituer, à l'hydrogène β du noyau pyridique de la quinoléine, un radical al-

coolique X, et obtenir ainsi une série de quinoléines tri-substitués; il n'existait encore aucun moyen d'introduire régulièrement une chaîne latérale dans la position β .

En partant de la méthylacétylacétone, j'ai pu préparer l' $\alpha\beta\gamma$ triméthylquinoléine; sa préparation se fait absolument, comme je l'ai dit tout à l'heure pour l' $\alpha\gamma$ diméthylquinoléine; l'aniline réagit immédiatement sur la méthylacétylacétone, et l'action de l'acide sulfurique est presque instantanée. Cette nouvelle triméthylquinoléine est un composé solide, fusible à 65° et distillant sans décomposition à 285° ; les sels de cette base sont bien cristallisés, son chloroplatinate fond à 215° .

Voilà donc le moyen de préparer les quinoléines tri-substituées, correspondant à la formule :



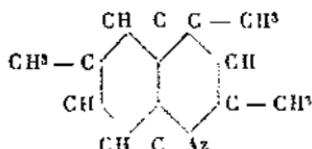
Je puis encore généraliser d'une autre manière, et, remplaçant l'aniline par une amine primaire aromatique quelconque, obtenir des dérivés quinoléiniques qui porteront des chaînes latérales dans le noyau benzénique.

Si je prends, par exemple, la paratoluidine,



et que je lui fasse subir les mêmes opérations qu'à l'aniline, avec l'acétylacétone, j'obtiendrai une substance cristallisant en belles aiguilles blanches fusibles à

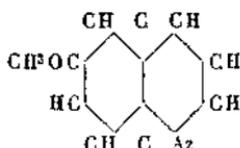
39°-40° et bouillant à 281°-282. Sa formule $C^{13}H^{13}Az$ nous montre que c'est une triméthylquinoléine quant à sa constitution; son mode de formation ne peut laisser aucun doute, c'est bien :



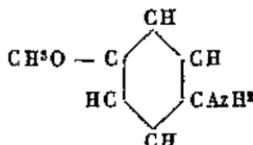
Avec l'orthotoluidine on obtient une troisième triméthylquinoléine, isomérique avec les précédentes, liquide celle-là, et bouillant à 280°; elle ne diffère de celle dont je viens de parler qu'en ce que le groupement CH^3 , fixé sur le noyau benzénique, est en position ortho par rapport au carbone lié à l'azote.

Je veux encore vous signaler une application intéressante de cette réaction générale, qui nous permet, en variant la diacétone et l'amine employées, de construire un dérivé presque quelconque de la quinoléine.

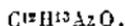
Vous savez que certains alcaloïdes naturels, tels que la quinine, renferment certainement comme noyau principal le groupement



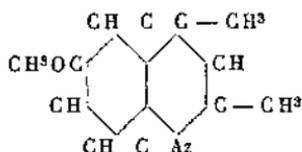
qui est une méthoxyquinoléine, la thalline. On peut, en partant de l'acétylacétone, reproduire facilement des dérivés de ce groupement; si nous traitons, en effet, la para-anisidine



par l'acétylacétone, comme je l'ai fait pour l'aniline, la même réaction va se passer et nous obtenons une base qui répondra à la formule :



tout à fait semblable à la thalline et se dissolvant comme elle en beau vert dans l'acide sulfurique. Sa constitution est la suivante :



c'est l' $\alpha\gamma$ diméthylthalline.

Ces bases sont par elles-mêmes peu actives; mais on sait que leurs hydrures sont doués de propriétés physiologiques énergiques et plusieurs d'entre elles ont été appliquées en médecine.

Les diacétones donnent donc un moyen extrêmement commode, et surtout donnent des rendements très avantageux pour passer directement de l'aniline à la série des dérivés de la quinoléine.

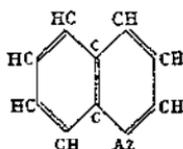
Je vous ai montré, par les exemples qui précèdent, qu'il est maintenant facile de faire la série complète des quinoléines méthylées.

L'oxydation de ces substances fournit d'ailleurs facilement les acides carboquinoléiques correspondants.

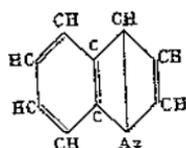
Un fait digne de remarque, c'est que la présence d'un groupement (AzH^2) est nécessaire pour qu'une amine puisse réagir sur les diacétones. J'ai vainement essayé de faire réagir, sur l'acétylacétone, les amines secondaires aromatiques; la diphenylamine, chauffée en tubes scellés à 300°, avec l'acétylacétone reste inaltérée.

La monométhylaniline ne réagit pas non plus, même à haute température.

Cela nous montre bien que dans la formation des anilides les deux atomes d'hydrogène éliminés à l'état d'eau sont pris au groupement AzH^2 et non pas un seulement. Nous avons là la preuve que les diverses quinoléines que nous préparons au moyen des diacétones ont bien la constitution suivante :

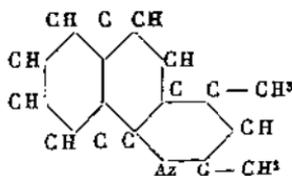


et non pas



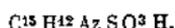
qui appartient à une autre série.

On peut encore, au moyen de l'acétylacétone, reproduire des groupements plus complexes et appartenant à la série des naphthoquinoléines ; il suffit pour cela de traiter l' α -naphtylamine par l'acétylacétone dans les mêmes conditions, il s'élimine de l'eau et on obtient une base $C^{15}H^{13}Az$, corps solide fondant à 44° et bouillant à la température de 365° , sans décomposition. C'est une diméthyl-naphthoquinoléine, dont la constitution est représentée par la formule suivante :



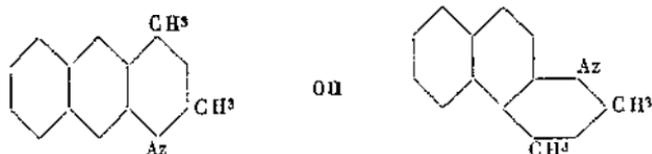
Avec la β naphthylamine, on obtient un isomère de cette diméthylnaphtoquinoléine, isomère fondant à 65° - 66° et bouillant vers 380° , mais en se colorant fortement.

En même temps que cette dernière base, on obtient, si on prolonge un peu l'action de l'acide sulfurique, un corps jaune, bien cristallisé, insoluble dans tout, sauf dans les alcalis; c'est un dérivé sulfoconjugué de cette nouvelle diméthylnaphtoquinoléine,



C'est une belle matière jaune qui teint facilement la soie en jaune brillant.

En la fondant avec la potasse, on doit obtenir un oxydiméthylnaphtoquinoléine $C^{15}H^{13}AzO$, dont la constitution m'est encore inconnue, car celle de la base elle-même peut être



Il y aurait un certain intérêt à éclaircir cette question, l'oxynaphtoquinoléine, analogue au phénantrène, étant probablement le noyau principal d'un alcaloïde naturel, la morphine.

Me voici, messieurs, arrivé au terme de ce rapide exposé des propriétés principales des diacétones. Certes, je n'ai pu tout vous dire, et d'ailleurs, malgré le grand nombre des réactions différentes que je vous ai énumérées, bien des tentatives diverses sont encore restées à l'état de projet. J'espère seulement vous avoir montré, par quelques exemples saisissants, de quelle merveilleuse plasticité est douée la molécule des diacétones, avec quelle facilité nous pouvons les façon-

ner, pour ainsi dire, et leur faire subir les transformations les plus diverses.

En terminant, messieurs, je vous rappellerai qu'en définitive, les méthodes générales que je vous ai exposées, tous les composés dont je vous ai parlé, et ceux plus nombreux encore qu'on peut prévoir, sont sortis de la seule réaction du chlorure d'acétyle sur le chlorure d'aluminium. Si donc vous pensez qu'il y a là quelque chose d'intéressant, et que j'ai pu apporter une contribution, si modeste qu'elle soit, à la science chimique, vous en ferez remonter tout l'honneur à MM. Friedel et Crafts, aux savants chimistes qui, les premiers, ont doté la chimie d'un de ses plus précieux agents de synthèse, le chlorure d'aluminium.

LA
CONSTITUTION DES SUCRES

CONFÉRENCE FAITE A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Par M. MAQUENNE

Messieurs,

C'est un grand honneur pour moi que d'avoir été appelé à prendre la parole ici; je le dois au Conseil de la Société chimique, auquel j'adresserai d'abord mes plus sincères remerciements, et en particulier à M. Friedel, dont la bienveillance et les encouragements ne m'ont jamais fait défaut. Je suis heureux d'avoir aujourd'hui l'occasion de lui en exprimer toute ma gratitude.

Les limites que m'impose la durée de cet entretien ne me permettent pas de faire en commençant, ainsi qu'on en a l'habitude, l'historique de la question qui doit nous occuper ensemble. Je ne puis m'empêcher cependant de rappeler que, il y a vingt-six ans, le même sujet était traité par l'un de nos maîtres les plus illustres : M. Berthelot venait alors, par une série de découvertes devenues classiques, d'établir la fonction alcoolique de la glycérine et des sucres, et, en deux leçons professées devant la Société chimique, sous la présidence de M. Dumas, il exposait, avec une clarté et une justesse de vue admirables, le résultat de ses travaux et la théorie nouvelle qui en découlait.

Ces deux leçons sont restées, jusque dans ces derniers temps, le résumé presque complet encore de nos connaissances théoriques sur les sucres : c'est qu'en effet, les travaux qui ont succédé à ceux de M. Berthelot étaient d'ordre descriptif plus que d'ordre spéculatif, et, la plupart du temps, les auteurs ne s'inquiétaient que fort peu de la structure moléculaire des corps qu'ils avaient étudiés; aussi peut-on dire que l'on ne savait encore rien de précis relativement à la constitution des sucres au moment où Kiliani vint à s'occuper de la question.

Différentes formules avaient été proposées avant cet auteur pour représenter la mannite et le dextrose; mais toutes étaient insuffisamment établies, et s'il s'est trouvé que l'une d'elles, la formule de Fittig, qui considérait le dextrose comme l'aldéhyde de l'hexaoxyhexane normal, s'est trouvée exacte, je crois qu'il faut voir là l'effet d'une sorte d'intuition heureuse plutôt que le résultat d'une recherche méthodiquement poursuivie; je n'en puis donner de meilleure preuve qu'en rappelant les formules admises par Zincke, Tollens ou Meyer, et reproduites simultanément par les ouvrages les plus accrédités, sans doute parce qu'elles présentaient, il y a bien peu de temps encore, le même degré de vraisemblance.

Avec Kiliani donc, en 1882, la question entre dans une phase nouvelle : cet auteur commence par établir la constitution de la saccharine de Péligot, de l'isosaccharine de Cuisinier; il donne des indications intéressantes, quoique incomplètes, sur la métrasaccharine qu'il vient de découvrir, en traitant le sucre de lait par la chaux, à côté de l'isosaccharine; il étudie les acides gluconique et galactonique de Barth et Hlasiwetz, les acides formogluco-siques de Schützenberger; il arrive à conclure de ces dernières recherches à la constitution du dextrose et du lévulose, puis il établit l'individua-

lité de l'arabinose, jusqu'alors mise en doute, détermine aussi sa formule de structure et finalement la transforme en mannite. Le dernier travail de Kiliani est relatif à l'acide galactose carbonique dont je m'occupais en même temps que lui.

Telle est, en quelques mots, l'œuvre de Kiliani.

Pendant ce temps, Fischer découvrait une réaction nouvelle et fort intéressante des sucres, fondée sur l'emploi de la phénylhydrazine ; Lœw préparait avec la paraldéhyde formique un isomère des glucoses qu'il a nommé formose ; M. Grimaux réalisait une synthèse partielle du maltose en polymérisant le dextrose et constatait que l'aldéhyde glycérique est susceptible, comme les sucres, de subir la fermentation alcoolique au contact de la levure ; de mon côté, j'étudiais l'inosite ou dambose, dont j'ai déterminé la formule de structure ; enfin, c'est là le dernier travail que je puisse signaler, Fischer et Tafel effectuaient la synthèse totale d'un nouveau sucre, inactif et non fermentescible, l'acrose, en polymérisant, je devrais dire en aldolisant l'aldéhyde glycérique ou, ce qui revient au même, l'acroléine.

On conçoit que toutes ces indications réunies puissent maintenant former la base d'un véritable corps de doctrine et permettent de se faire une idée assez exacte des groupements moléculaires qui caractérisent les sucres. C'est dans l'espoir qu'un exposé rapide de tous ces nouveaux résultats et des théories qu'ils suggèrent pourra peut-être faciliter les recherches ultérieures que j'ai accepté la tâche qu'il me reste à remplir.

L'étude de la constitution des sucres présente, d'ailleurs, un intérêt biologique en même temps que chimique ; il semble, en effet, que les sucres soient les premiers composés organiques bien définis qui se produisent dans la cellule à chlorophylle insolée, aux dépens de l'acide carbonique aérien, et d'où découlent,

par un processus de synthèse encore inconnu, tous les autres principes immédiats. La connaissance de la constitution des sucres est donc une nouvelle conquête faite sur la chimie des corps organisés, et à ce point de vue, l'étude des sucres est du même ordre que celle des albuminoïdes, dont l'histoire a été si magistralement traitée ici même par M. Schützenberger.

Permettez-moi maintenant une simple définition : je voudrais préciser d'abord ce que nous devons entendre par cette expression un peu vague en elle-même de matières sucrées. A mon sens, je crois qu'il faut ranger parmi les sucres tous les alcools polyatomiques dont la saveur se rapproche, à un degré quelconque, de celle du saccharose. Cette manière de voir a sans doute un inconvénient, celui de faire intervenir une propriété organoleptique dont on ne connaît ni l'origine ni les causes ; il me semble néanmoins que c'est la seule qui présente une assez grande généralité. La faculté de subir ou non la fermentation alcoolique ne peut être prise ici en considération, car la fermentescibilité est une exception chez les sucres, et, fût-elle même générale, cette propriété n'est encore que le résultat d'une fonction physiologique, propre à la levure, et inexplicée comme la sensation des saveurs.

D'après la définition que je viens d'adopter, la série des sucres s'étendrait jusqu'aux glycols, en comprenant les glycérides et l'érythrite ; je supposerai ici tous ces corps suffisamment connus pour qu'il soit inutile d'y revenir ; nous sommes donc conduits naturellement à nous occuper d'abord des sucres en C⁵.

Pendant longtemps on a enseigné que, dans la série des alcools polyatomiques saturés, il existait une lacune, une solution de continuité, entre l'érythrite C⁴H¹⁰O⁴ et la mannite C⁶H¹⁴O⁶. Cette lacune est aujourd'hui comblée, et on connaît avec certitude deux sucres en C⁵, ce sont l'arabite et son aldéhyde l'arabinose.

L'arabinose est connue depuis longtemps déjà; mais, jusqu'à l'année dernière, sa constitution et même sa formule n'avaient pu être établies exactement. Découverte en 1868 par Scheibler en traitant la gomme arabique par l'acide sulfurique étendu, à l'ébullition, l'arabinose avait été considérée par cet auteur comme un isomère des glucoses $C^6H^{12}O^6$; comme les glucoses, en effet, ce corps réduit le tartrate cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal; comme eux aussi, il se combine à la phénylhydrazine et donne à l'analyse des nombres qui concordent avec la formule $(CH^2O)^n$ des hydrates de carbone sucrés, mais il n'y avait là qu'une analogie apparente, et Kiliani a fait voir que l'arabinose ne renferme en réalité que cinq atomes de carbone, qu'elle constitue, par conséquent, un homologue et non un isomère des glucoses. Il y a réussi en montrant: 1° que l'arabinose se transforme, quand on l'oxyde, en un acide monobasique, l'acide arabinique, dont les sels ont pour formule $C^5H^9O^6M$; 2° que, sous l'action successive de l'acide cyanhydrique et des agents d'hydratation, l'arabinose donne un autre acide monobasique, l'acide arabinose carbonique, qui a pour formule $C^6H^{12}O^7$. Ce corps, qui renferme nécessairement un atome de carbone de plus que l'arabinose, celui qui a été fourni par l'acide cyanhydrique, se transforme par réduction en acide caproïque normal $C^6H^{12}O^2$; il résulte de là que l'arabinose est à chaîne linéaire et qu'elle dérive du pentane normal.

Enfin l'arabinose est aldéhyde: 1° parce que, comme je viens de le dire, elle donne, en fixant les éléments de l'acide cyanhydrique, un dérivé à chaîne linéaire; 2° parce qu'elle se change par hydrogénation en un alcool saturé et par oxydation en un acide dénué de propriétés réductrices; 3° parce que, comme les aldéhydes, elle se combine à la phénylhydrazine et réduit à chaud les sels des métaux lourds.

Kiliani termine son travail en proposant pour l'arabinose et ses principaux dérivés les formules de constitution suivantes :

Arabinose	$\text{CH}^2\text{OH-CHOH-CHOH-CHOH-COH}$
Acide arabinique. . .	$\text{CH}^3\text{OH-CHOH-CHOH-CHOH-CO}^3\text{H}$
Acide arabinose carbonique	$\text{CH}^2\text{OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CO}^2\text{H}$
Acide métasaccharique	$\text{CO}^3\text{H-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CO}^2\text{H}$
Arabite	$\text{CH}^2\text{OH-CHOH-CHOH-CHOH-CH}^2\text{OH}$

L'acide métasaccharique, dont je n'ai pas encore eu occasion de parler, s'obtient en oxydant l'acide arabinose carbonique ; il se déshydrate aisément et donne ainsi une dilactone $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ qui, au contact de l'amalgame de sodium, se transforme en acide adipique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$ et en mannite $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$. C'est là le premier exemple connu du passage d'un alcool polyatomique saturé à son homologue immédiatement supérieur.

Quant à l'arabite $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^5$, elle présente avec l'arabinose les mêmes rapports que la mannite avec le dextrose ; c'est un corps solide, cristallisé, fusible à 102° et que Scheibler a obtenu le premier en hydrogénant l'arabinose par l'amalgame de sodium.

Tous les faits que je viens d'exposer paraissent s'enchaîner régulièrement et donner une démonstration complète des formules que propose Kiliani. Je ne puis cependant m'empêcher d'exprimer ici quelques doutes. Les formules que Kiliani attribue à l'acide arabinose carbonique et à l'acide métasaccharique sont les mêmes qui représentent l'acide gluconique et l'acide saccharique ordinaire, tous deux dérivés du dextrose et connus avec toute la certitude que comportent nos doctrines chimiques actuelles. Kiliani signale cette coïncidence, et il cherche à l'expliquer en disant qu'il existe entre ces divers corps des relations analogues à

celles qu'on observe entre l'acide mésotartrique et l'acide racémique; mais cette explication est insuffisante, car on ignore encore aujourd'hui la cause de l'isomérisie des deux acides tartriques inactifs. La difficulté subsiste donc tout entière; peut-être pourrait-on la lever en admettant dans la molécule de l'arabinose, ainsi que nous le ferons bientôt en étudiant la dulcité, la présence d'un groupe $C(OH)^2$; mais je ne fais qu'exprimer cette idée et je ne prolongerai pas davantage cette discussion. J'ai voulu simplement faire voir que la constitution de l'arabinose nécessite encore de nouvelles recherches, au point de vue surtout de la distribution des oxyhydriles dans sa molécule, et je passe immédiatement à l'étude des sucres en C^6 , qui sont de beaucoup les plus importants, par leur nombre, par leur abondance dans le règne végétal, et aussi parfois par leurs applications.

On a l'habitude de classer les sucres en C^6 en deux grands groupes: les mannites et les glucoses. Les mannites sont des alcools à fonction simple, hexavalents; on les reconnaît à leur stabilité, à l'absence de propriétés réductrices, enfin et surtout à ce qu'elles donnent, avec les chlorures d'acides ou les anhydrides des éthers à six molécules d'acide. C'est là la propriété fondamentale des mannites, qui a été si bien mise en évidence par M. Berthelot. Le point de fusion des mannites et celui de leurs hexacétines permet de les caractériser avec la plus grande certitude (1).

Quant aux glucoses, qui ont tous pour formule $C^6H^{12}O^6$, ce sont les aldéhydes des mannites, et je prends ici le mot aldéhyde dans son sens le plus géné-

(1) Les hexacétines mannitiques s'obtiennent rapidement et presque quantitativement en faisant bouillir pendant quelques minutes la mannite essayée avec un excès d'anhydride acétique, en présence de chlorure de zinc, et précipitant ensuite par l'eau.

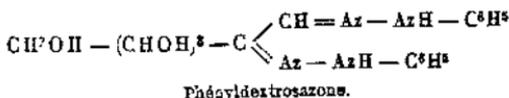
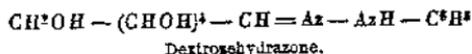
ral, en lui faisant comprendre la fonction acétone. La nature aldéhydique des glucoses me paraît être aujourd'hui parfaitement démontrée, mais elle est encore mise en doute par quelques personnes, entre autres par Tollens, et je crois indispensable de rappeler ici en quelques mots les raisons qui nous portent à l'admettre.

Je dis que les glucoses sont des aldéhydes parce qu'ils peuvent, sous l'influence de l'amalgame de sodium, fixer deux atomes d'hydrogène et se transformer ainsi en mannites; parce que, lorsqu'on les oxyde, ils se changent, par fixation directe d'oxygène, en un acide monobasique dont la production caractérise les aldéhydes primaires, ou bien se dédoublent en un mélange de deux acides renfermant ensemble autant de carbone que le glucose primitif, réaction qui est propre aux corps acétoniques; parce qu'aussi ils se transforment au contact de l'acide cyanhydrique en un nitrile d'acide monobasique à sept atomes de carbone; parce que, comme les aldéhydes et les acétones, ils s'unissent à certaines amines aromatiques et notamment à la phénylhydrazine; parce que, enfin, les glucoses sont des corps éminemment réducteurs, qui précipitent le tartrate cupro-potassique et les sels de métaux lourds, qui s'altèrent au contact des alcalis comme les aldéhydes.

Toutes ces propriétés sont données partout comme caractéristiques des aldéhydes, je ne vois donc aucune raison pour écarter les glucoses de ces corps. Tollens objecte que, si les glucoses étaient de véritables aldéhydes, ils ne devraient pas se conserver sans altération au contact de l'air; mais c'est précisément le cas d'un grand nombre d'aldéhydes qui ne peuvent être acidifiées que par des réactifs oxydants. Meyer a cru voir un autre argument dans ce fait que les glucoses ne donnent pas la réaction de Schiff avec la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux; mais c'est en-

core une objection qui n'a aucune valeur, car la réaction de Schiff n'est pas générale, et, ainsi que Fischer le faisait remarquer récemment, on ne l'a jamais essayée sur les aldéhydes présentant la constitution COH-CHOH-X , qui est celle des glucoses. Il n'y a donc à signaler aucune objection sérieuse contre la manière de voir que je viens d'exposer; à mon avis, refuser aux glucoses la fonction aldéhydique parce que, peut-être, ils ne donnent pas exactement toutes les réactions des aldéhydes, serait faire une faute comparable à celle qu'on commettrait en disant, par exemple, que le méthylbutylcarbinol de Wanklin et Erlenmeyer n'est pas un véritable alcool parce que son iodure ne donne pas la réaction des acides nitroliques secondaires avec l'azotite d'argent.

J'ai dit tout à l'heure que les glucoses s'unissent aisément à la phénylhydrazine: c'est la réaction de Fischer; elle est devenue classique, et je dois en dire ici quelques mots. La phénylhydrazine donne avec les glucoses deux sortes de composés; les uns, que l'on obtient simplement en mettant la base en présence d'une solution froide et concentrée de glucose, sont incolores et extrêmement solubles dans l'eau; ce sont les *glucosephénylhydrazines* ou *glucosehydrazones* $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}^2$; les autres, presque insolubles et fortement colorés en jaune, se forment quand on chauffe au bain-marie un mélange de glucose, de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium en excès; ils répondent à la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{Az}^4\text{O}^4$. Fischer les nomme *azonés* ou *osazonés*. Toutes les azonés ont la



même apparence ; elles sont constituées par un amas d'aiguilles microscopiques groupées en faisceaux ou autour d'un centre, en général difficiles à distinguer les unes des autres. Fischer leur a assigné des points de fusion particuliers et d'après lui caractéristiques, mais ce ne sont là que des données très approximatives et sur lesquelles on ne peut fonder aucune détermination sérieuse ; en réalité, les azones n'ont pas de point de fusion parce qu'elles ne fondent pas sans se décomposer, et comme la rapidité de cette décomposition est fonction du temps, il en résulte que l'on peut trouver toutes les températures de fusion possibles, entre des limites distantes de 20° à 30°. J'ai tenu à signaler ce fait qui, s'il restait ignoré, pourrait, dans certains cas, conduire à des erreurs graves.

Mais je reviens aux mannites, et je vais chercher d'abord, par les seules ressources de la théorie, à déterminer leur nombre et leur constitution probables.

Jusqu'à ces derniers temps on considérait les mannites comme des corps nécessairement saturés, répondant tous à la formule $C^6H^{14}O^6$; dans cette hypothèse, les mannites sont des hexaoxyhexanes, et comme, sur les cinq hexanes théoriquement possibles, il en est un, le triméthyléthylméthane $(CH^3)^3 \equiv C-C^2H^5$, qui ne peut fixer que cinq atomes d'oxygène, si toutefois on s'astreint à ne mettre qu'un oxydride sur chaque atome de carbone, il doit y avoir quatre mannites isomères, et pas davantage. Comparons ces prévisions à la réalité ; on connaît actuellement cinq mannites de formule $C^6H^{14}O^6$: ce sont la mannite ordinaire, la dulcité, la perséite, la sorbite et l'isodulcité ; cette dernière pourrait peut-être, comme l'ont proposé Fischer et Rayman, être mise à l'écart ; ce serait à tort suivant moi, mais il resterait encore, après cette élimination, une difficulté des plus sérieuses : c'est que la mannite et la dulcité dérivent l'une et l'autre du même hexane, qui

est l'hexane normal. Ce seul fait est en contradiction absolue avec la théorie précédente, car, d'après celle-ci, un hexane quelconque ne peut donner qu'une seule mannite.

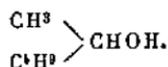
D'autre part, il est impossible de ne pas ranger parmi les mannites deux corps récemment étudiés, l'inosite et la quercine, qui n'ont pas, il est vrai, la même formule brute que les mannites, mais qui en possèdent toutes les propriétés fondamentales. Nous comptons donc actuellement six ou sept corps répondant à la définition des mannites, et j'ajouterai que cette énumération ne peut conduire qu'à un minimum, car toujours, lorsqu'il s'agit de substances à poids moléculaire élevé, le nombre des isomères connus est inférieur à celui des isomères possibles.

La théorie admise autrefois est donc devenue insuffisante, il nous faut chercher à l'étendre davantage. Je crois qu'on y peut réussir à l'aide de deux hypothèses simples que je développerai successivement; j'admets : 1° que certaines mannites, celles qui renferment le moins d'hydrogène, dérivent de carbones polyméthyléniques à chaîne fermée; 2° que d'autres mannites, cycliques ou non, peu importe, renferment dans leur molécule un groupe dioxyméthylène $C(OH)_2$ stable ou instable. La première de ces deux hypothèses a reçu la sanction de l'expérience, la seconde me paraît probable et je la discuterai bientôt.

Occupons-nous d'abord, pour vérifier toutes ces théories, de la mannite ordinaire de la manne, qui est la plus simple et la mieux connue de toutes les substances de ce groupe. Je vais essayer d'établir sa formule de constitution avec toute la rigueur désirable parce qu'il importe de faire voir, dès le début, jusqu'à quel degré de précision on peut prétendre dans l'étude des sucres. J'aurai, dans le cours de cette démonstration, à faire passer devant vous bien des formules et

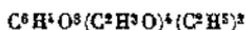
bien des corps peu connus ; je vous en demande pardon à l'avance et j'espère que vous voudrez bien rejeter sur mon sujet la difficulté de tout ce qui va suivre.

Lorsqu'on traite, comme l'ont fait les premiers Wanklin et Erlenmeyer, la mannite par l'acide iodhydrique concentré et bouillant, on obtient un iodure d'hexyle $C^6H^{13}I$ qui, par saponification, se change en un alcool secondaire, le méthylnormalbutylcarbinol



Je n'insisterai pas sur ce corps dont la formule est parfaitement établie, je ferai remarquer seulement que sa production à l'aide de la mannite prouve que celle-ci est à chaîne linéaire et dérive par conséquent du dinormalpropyle. Cherchons maintenant à déterminer la forme des six groupes θ , α , β , θ' , α' , β' de sa molécule.

Quand on l'oxyde jusqu'au maximum, au moyen de l'acide azotique, la mannite se change en un acide bibasique et tétraalcool, l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$; cette double fonction de l'acide saccharique est évidente dans le tétracétylsaccharate d'éthyle

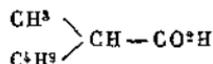


qui a été décrit par Baltzer ; il en résulte nécessairement que la mannite est alcool biprimaire et que ses positions θ et θ' sont hydroxylées.

Oxydée plus modérément, à l'aide du noir de platine ou du permanganate de potassium, la mannite donne du lévulose ou sucre d'inuline $C^6H^{12}O^6$ (mannitose de Gorup Besanez) qui lui-même, par une oxydation plus énergique, se dédouble en acides glycolique CH^2OH-CO^2H et trioxybutyrique $CO^2H-CHOH-CHOH-CH^2OH$; la

production de ce dernier acide implique nécessairement la présence, dans le lévulose et par conséquent aussi dans la mannite, de trois oxhydriles voisins dans les positions 0, α et β .

D'autre part, si on combine le lévulose à l'acide cyanhydrique, on obtient un nitrile cristallisé en fines aiguilles qu'il est facile de transformer en un acide hexaoxyœnanthylique, l'acide lévulose carbonique $C^7H^{14}O^8$. Ce corps, signalé d'abord par M. Schützenberger, en faveur duquel je réclamerai ici la priorité, un peu méconnue dans les mémoires allemands, a été transformé par Killiani, au moyen de l'acide iodhydrique, en un acide heptylique qui a été identifié à l'acide méthylnormalbutylacétique

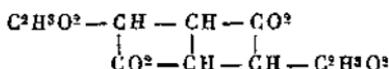


de Hecht (1). Le groupement formique $H - CO^2H$ étant ici d'origine cyanhydrique, le lévulose doit être une oxyméthylbutylkétone, et comme il reproduit la mannite par hydrogénation (Krusemann), évidemment par fixation d'hydrogène sur son groupe CO , la mannite elle-même doit être hydroxylée dans la position α' .

Reste à déterminer la forme du groupe β' ; rien dans les propriétés connues de la mannite ne permettait jusqu'ici de le faire et on se contentait ordinairement d'admettre dans cette position la présence d'un sixième hydroxyle, sans preuves et simplement par raison de symétrie. Je crois avoir le premier fourni un argument en faveur de cette hypothèse en reprenant l'étude d'un dérivé peu connu de la mannite.

(1) Cet acide a été obtenu synthétiquement en traitant l'iode de n-hexyle secondaire de la mannite par le cyanure de potassium et azouifiant le nitrile ainsi formé.

J'ai dit qu'en oxydant la mannite on obtient l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$; ce corps présente certainement, entre ses deux carboxyles extrêmes, la même structure moléculaire que la mannite elle-même; or, si on le traite par l'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, on le transforme en un anhydride diacétylsaccharique $C^{10}H^{10}O^8$ déjà décrit par Baltzer. J'ai reconnu que ce corps présente tous les caractères des lactones; si alors on admet qu'il en possède aussi la constitution, nous devons l'écrire



formule qui exige, dans l'acide saccharique libre et, ce qui revient au même, dans la mannite, la présence d'oxyhydriles dans les deux positions β et β' , comptées à partir des extrémités les plus proches.

La constitution de la mannite se trouve être ainsi établie, sans la moindre contradiction et jusque dans ses plus petits détails, ainsi que celle de son acétone, le lévulose.

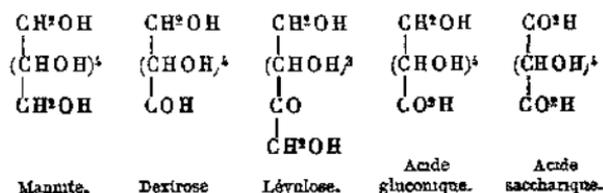
Un mot maintenant sur le dextrose ou sucre d'amidon: le dextrose est la monaldéhyde primaire de la mannite; en effet, il régénère la mannite par l'hydrogénation (Bouchardat) et donne avec l'acide cyanhydrique un acide hexaoxyheptylique, découvert encore par M. Schützenberger et que l'acide iodhydrique transforme en acide œnanthylique normal.

Plus facilement cristallisable que son isomère le lévulose, le dextrose paraît être moins stable que celui-ci; en effet, lorsqu'on oxyde la mannite avec ménagement, on la transforme en lévulose et non en dextrose; de plus, le dextrose peut être changé en lévulose, tandis que l'inverse semble être impossible. Cette transformation s'effectue très probablement dans l'action de

la chaux sur le dextrose qui donne, comme on le sait, la saccharine de Péligot (V. note I); elle a été en outre effectuée directement par Fischer, en passant par la phénylglucosazone $C^{18}H^{22}Az^4O^4$. Ce corps, qui s'obtient indifféremment avec le dextrose ou le lévulose, régénère uniquement ce dernier quand on le traite par l'acide acétique et la poudre de zinc, ce qui le change en isoglucosamine $C^6H^{12}AzO^5$, puis par l'azotite de sodium.

Il est probable d'après cela que la chaleur de formation du lévulose est supérieure à celle du dextrose; mais, de même que dans beaucoup d'autres cas d'isomérisie, la différence est sans doute très faible et ne peut être appréciée par les méthodes actuelles de la thermochimie.

En résumé, la mannite et ses principaux dérivés présentent les formules de constitution suivantes :



L'acide gluconique, que je ne ferai que signaler, s'obtient en oxydant le dextrose par le brome en présence de l'eau; il perd aisément une molécule d'eau et donne ainsi une lactone qui enfin, par réduction, se change en acide caproïque normal et en γ caprolactone.

Tout ce qui précède est, comme on le voit, basé sur des considérations théoriques indiscutables et toutes nos conclusions ont été vérifiées directement par l'expérience. Existe-t-il d'autres mannites régulièrement constituées comme la précédente et dérivant d'hexanes à chaînes bifurquées? Je ne saurais le dire; on n'en

connait encore aucune, et je me vois obligé d'abandonner cette première partie de mon sujet pour passer à l'étude des sucres qui ne rentrent pas dans l'ancienne théorie.

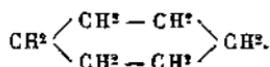
J'ai dit qu'il existe des sucres à chaînes fermées, polyméthyléniques; il en est un qui présente cette constitution avec la plus grande netteté; c'est l'inosite, dont je vous demanderai la permission de vous entretenir pendant quelques instants.

Découverte en 1850 par Scherer dans les eaux mères d'une préparation de créatine, retrouvée depuis dans une foule d'organes végétaux ou animaux, mais seulement en très petite quantité, l'inosite était considérée, à l'époque où j'ai entrepris cette étude, comme une substance rare et particulièrement difficile à préparer; aussi ne savait-on rien encore sur sa constitution ni même sur sa véritable fonction chimique. M. Berthelot, en se fondant sur l'existence d'une inosite hexanitrée décrite par Vohl, avait admis, dès 1860, que l'inosite est un alcool hexatomique; mais sa formule $C^6H^{12}O^6$ l'écartait des mannites, que l'on supposait devoir renfermer toutes 14 atomes d'hydrogène, et la plupart des auteurs continuaient à la ranger parmi les glucoses auxquels, d'ailleurs, elle ne ressemble en rien.

Ayant réussi, par une méthode que j'ai décrite en détail dans mon mémoire, à préparer près d'un demi-kilogramme d'inosite, il m'a été facile de reconnaître, dès le début de mes recherches, que ce corps est une véritable mannite; en effet, elle n'est attaquée ni par les acides ni par les alcalis; elle ne se combine pas au brome ni à l'hydrogène naissant, elle ne réduit pas les sels des métaux lourds, ne donne pas de combinaison hydrazinique, mais s'unit aux acides organiques dans les mêmes conditions que la mannite en formant comme celle-ci des éthers hexacides. La seule différence notable que l'on puisse signaler entre la man-

nite ordinaire et l'inosite, c'est que cette dernière ne donne ni glucose ni acide à l'oxydation, tandis que la mannite fournit successivement l'un et l'autre; nous verrons bientôt l'explication de ce fait.

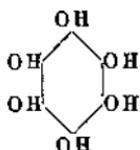
De ce que l'inosite se comporte comme un corps saturé, on peut déjà conclure qu'elle dérive d'un carbure cyclique, et comme elle est incapable d'être acidifiée par oxydation, ce carbure ne peut être que l'hexaméthylène



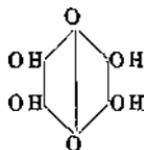
Cette prévision a été exactement vérifiée par l'expérience : chauffée à 150° avec de l'acide iodhydrique fumant et un peu de phosphore rouge, l'inosite se change en effet en triiodophénol symétrique $\text{C}^6\text{H}_3\text{OI}^3$ facile à caractériser par son point de fusion, par sa richesse en iode et par sa transformation en acide picrique au contact de l'acide azotique fumant. L'étude des produits d'oxydation de l'inosite a conduit à des résultats semblables : si on chauffe l'inosite, à la température du bain-marie, avec de l'acide azotique, jusqu'à siccité, on obtient un résidu, produit de la destruction des inosites nitrées qui prennent naissance au début de l'attaque, qui, en présence des alcalis et de l'air, se change presque immédiatement en tétraoxyquinone $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^4$.

Cette tétraoxyquinone a été transformée en acide rhodizonique $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^6$, en perquinone $\text{C}^6\text{O}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$, en hexaphénol $\text{C}^6(\text{OH})^6$, enfin en acide croconique $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^8$ qui est le terme ultime de l'oxydation de tous les corps précédents; enfin, pour éviter toute confusion, on a comparé tous ces dérivés de l'inosite, après analyse, à des produits de synthèse obtenus par l'action du potassium sur l'oxyde de carbone; les corps qui précèdent ont donc été déterminés avec une rigou-

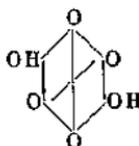
reuse exactitude. Or ils présentent, d'après Nietzki et Benckiser, les formules de constitution suivantes :



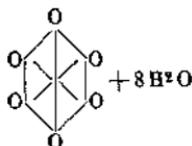
Hexaphénol.



Tétraoxyquinone.

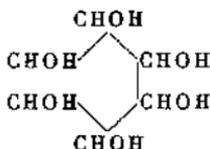


Acide rhodizonique.



Perquinone.

L'inosite est donc elle-même hexagonale, et comme tous ses dérivés sont symétriques, elle ne peut avoir d'autre formule que celle de l'hexaoxyhexaméthylène normal



Sous cette forme on voit immédiatement que l'inosite est inactive, puisqu'elle ne renferme pas de carbone asymétrique et qu'elle ne peut donner d'acide à l'oxydation, ce qui est conforme aux données de l'expérience.

On voit en outre que l'inosite ne doit pas former de glucoses, car, aussitôt que l'on touche à l'une des mailles de sa chaîne, il tend à s'établir une double liaison entre deux atomes de carbone voisins; l'équilibre moléculaire est alors rompu et on obtient un corps aromatique dont la stabilité, ainsi que l'a re-

connu M. Berthelot, est supérieure à celle de tous les autres groupements; avant d'avoir subi cette transformation, l'inosite est, par sa chaleur de combustion et par ses propriétés essentielles, plus voisine de la série grasse que de la série aromatique; mais, en réalité, elle n'appartient ni à l'une ni à l'autre, c'est un dérivé de l'hexaméthylène, une véritable mannite à chaîne fermée dont l'existence démontre l'une des hypothèses que j'avais émises en commençant l'étude des mannites.

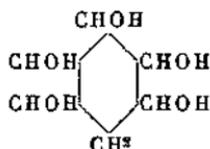
Quant au corps que M. Aimé Girard a extrait de la dambonite ou sucre de caoutchouc et auquel il a donné le nom de dambose, il est identique à l'inosite; j'ai établi cette identité par l'examen des formes cristallines et des constantes physiques de l'inosite et du dambose, par la comparaison de leurs hexacétines, enfin par leur transformation en tétraoxyquinone facile à reconnaître. La dambonite elle-même est la diméthylène de l'inosite $C^6H^{10}O^6 (CH^3)^2$; elle fonctionne comme alcool tétratomique et donne des éthers à quatre molécules d'acide dont j'ai l'honneur de présenter ici quelques échantillons.

Il conviendrait sans doute de rapprocher de l'inosite le phénose de Carius, qui est vraisemblablement à structure hexagonale, la quercine que MM. Vincent et Delachanal ont rencontrée dans les eaux mères d'une préparation de quercite, et peut-être aussi le bornéodambose et le matézodambose de M. Aimé Girard; mais tous ces corps, difficiles à obtenir, sont à peine étudiés; on sait seulement que la quercine donne la même réaction que l'inosite avec l'acide azotique et qu'elle est capable de former aussi des éthers hexacides, je ne m'y arrêterai pas davantage.

Tout près de l'inosite, et comme celle-ci dans la classe des sucres cycliques, nous rencontrons une substance qui n'est plus une mannite, car elle ne ren-

ferme que cinq atomes d'oxygène et par conséquent ne peut trouver place dans la classification que nous avons adoptée, c'est la quercite du gland de chêne.

Découverte par Braconnot, étudiée surtout par M. Prunier, la quercite a pour formule $C^6 H^{12} O^5$; elle fonctionne comme alcool pentatomique, se transforme en corps aromatiques tels que phénols ou quinones par oxydation ou réduction, enfin possède le pouvoir rotatoire. Se basant sur les propriétés connues de la quercite, et aussi sur des considérations optiques qu'il serait trop long de rapporter ici, Kanonnikow a proposé pour ce corps la formule



qui rend compte de toutes ses propriétés, y compris le pouvoir rotatoire, puisqu'elle renferme deux atomes de carbone asymétriques en α et en α' . La quercite est donc encore un dérivé de l'hexaméthylène.

J'ai terminé ce que je pourrais appeler la partie exacte de mon sujet; les sucres qu'il nous reste à étudier sont en effet bien peu connus encore, au point de vue surtout de leur constitution moléculaire; mais précisément à cause de l'obscurité qui règne autour d'eux, ils me semblent devoir exciter davantage encore notre intérêt, et nous allons essayer, si vous voulez bien me le permettre, de les rattacher aux théories que j'exposais au début de cette étude. Quelques personnes pensent que dans aucun cas la théorie ne doit devancer l'expérience et qu'il faut bien se garder de toute hypothèse anticipée. Évidemment il y aurait danger à le faire si l'on mettait en jeu quelque doctrine fondamentale; je n'y vois, au contraire, aucun incon-

vénient quand il s'agit de simples formules de constitution, qui n'ont rien d'absolu et dans lesquelles nous cherchons seulement à grouper d'une manière rationnelle les données de l'expérience. A ce point de vue particulier, toute théorie peut rendre des services en donnant une marche à suivre dans les recherches, et il est bien rare que si elle est d'accord avec quelques faits connus elle ne puisse en prévoir d'autres; c'est ce qui m'engage à exposer ici les idées que je me suis faites relativement à ces sucres dont je parlais tout à l'heure et dont la constitution est encore aujourd'hui douteuse.

J'ai dit que l'on peut admettre chez certains sucres la présence d'un groupe dioxyméthylène $C(OH)^2$; cherchons d'abord à concilier cette hypothèse avec les idées régnautes actuellement.

On a enseigné pendant longtemps que le groupe $C(OH)^2$ est trop instable pour subsister dans une molécule organique, et que, dans tous les cas où l'on cherche à le produire, en saponifiant par exemple un CCl^2 ou un $CHCl^2$, il y a déshydratation immédiate et formation d'une aldéhyde ou d'une acétone. Je comprends parfaitement le mécanisme de cette déshydratation lorsque le dioxyméthylène se trouve à l'extrémité de la chaîne, car il est alors lié à un atome d'hydrogène, et le voisinage de cet hydrogène et des oxhydriles doit fatalement conduire à une élimination d'eau; je ne le vois plus aussi bien quand le dioxyméthylène est uni à deux groupes carbonés, et, de fait, on ne connaît aucun corps ainsi constitué qui, en se décomposant, donne une acétone. Ni l'acide mésoxalique $CO^2H - C(OH)^2 - CO^2H$, ni l'acide dioxytartrique $CO^2H - C(OH)^2 - C(OH)^2 - CO^2H$ n'en fournissent, et s'il est vrai qu'ils se combinent l'un et l'autre à la phénylhydrazine comme les acétones, on peut très bien admettre que c'est la seule présence du réactif

qui a déterminé la déshydratation dans les groupes dihydroxylés, évidemment moins stables que les carboxyles.

Je ferai remarquer de plus que le groupe $C(OH)_2$ se rencontre de préférence dans les corps doués de propriétés électro-négatives; c'est précisément le cas des sucres, qui donnent des dérivés métalliques avec le plomb, le cuivre et même les métaux alcalins; enfin la stabilité du dioxyméthylène paraît croître quand la molécule se complique; j'en vois une preuve dans l'existence de l'acide dioxytartrique, fort instable, il est vrai, mais qui renferme deux fois ce groupe réputé impossible, et cela dans des conditions particulièrement désavantageuses, en voisinage immédiat.

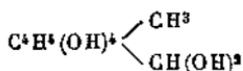
J'admets donc que, dans certains sucres, on peut rencontrer le groupe $CH(OH)_2$, peu stable et susceptible de se transformer aisément en un COH aldéhydique, ou le groupe divalent $C(OH)_2$, dont je suppose la stabilité égale à celle de la molécule tout entière; d'ailleurs, la tendance que peut avoir le dioxyméthylène à se déshydrater doit être, chez les sucres, amplement compensée par cette autre tendance que présentent les groupes en situation $O\gamma$ à réagir les uns sur les autres.

Si j'examine maintenant les différents sucres auxquels cette théorie peut être appliquée, je rencontre d'abord l'isodulcite, qui présente certainement la constitution d'un hydrate d'aldéhyde. En effet, l'isodulcite, découverte par Hlasiwetz et Pfaundler dans les produits de saponification du quercitrin par l'acide sulfurique étendu, répond, lorsqu'elle est cristallisée, à la formule $C^6H^{14}O^6$ des mannites; mais elle se déshydrate avec une extrême facilité, au voisinage de 100° , se combine alors à la phénylhydrazine et possède toutes les propriétés réductrices des glucoses, c'est-à-dire des aldéhydes. Ce seul fait suffirait déjà à distinguer l'iso-

dulcité des autres mannites, car celles-ci ne se déshydratent qu'au-dessus de 200°, et les mannitanes qu'elles fournissent ne réduisent pas la liqueur cupropotasique et ne donnent pas d'azones; en outre, l'isodulcité ne forme pas d'éthers hexacides, et Rayman, à qui nous devons quelques indications intéressantes sur ce corps, n'a pu obtenir, en le traitant par l'anhydride acétique, qu'une isodulcité tétracétique. Ce fait me paraît être une simple conséquence de la facilité avec laquelle l'isodulcité se déshydrate, et la mannite elle-même, éthérifiée au-dessus de 200°, température à laquelle elle se change en mannitane, donne aussi des dérivés tétracides. Il n'y a donc, entre l'isodulcité et la mannite ordinaire, qu'une simple différence de stabilité, et les faits annoncés par Fischer et Rayman ne me paraissent pas de nature à écarter définitivement, ainsi que ces auteurs le proposent, l'isodulcité de la classe des mannites. Pour moi, la molécule d'eau que l'isodulcité perd à 100° n'est pas de l'eau d'hydratation, mais bien de l'eau combinée, et ce qui m'engage à préférer cette manière de voir, c'est qu'à l'état anhydre l'isodulcité a des propriétés physiques toutes différentes de celles qu'elle possédait avant sa déshydratation, tandis que les glucoses, qui cristallisent aussi quelquefois avec une molécule d'eau, ne changent guère d'aspect quand on les déshydrate. Enfin, d'après une observation inédite de M. Tanret, l'alcool absolu est sans action sur l'isodulcité, et on peut faire cristalliser ce corps à plusieurs reprises dans l'alcool sans le rendre anhydre, ce qui arrive, comme on le sait, pour le dextrose ordinaire.

L'isodulcité est donc un véritable isomère de la mannite, et comme la plupart de ses propriétés se retrouvent dans l'acide glyoxylique et dans l'hydrate de chloral, il me paraît naturel d'admettre qu'elle renferme comme eux le groupe hydrate d'aldéhyde $\text{CH}(\text{OH})^2$.

Elle contient aussi certainement un méthyle, car Herzig, en oxydant l'isodulcité par l'oxyde d'argent, a obtenu de l'aldéhyde et de l'acide acétique; on peut donc finalement représenter cette substance par la formule



sans rien préjuger d'ailleurs sur la structure du noyau butylénique central, qui n'a pas encore été déterminée.

Je suis conduit maintenant à m'occuper de la dulcité, qui paraît être un hydrate d'acétone stable.

Extraite pour la première fois par Laurent d'une manne provenant de Madagascar, retrouvée depuis dans plusieurs espèces de plantes indigènes, la dulcité a été étudiée surtout par M. Bouchardat. Très voisine de la mannite par l'ensemble de ses caractères, la dulcité s'en distingue surtout en ce qu'elle donne par oxydation de l'acide mucique peu soluble, tandis que la mannite fournit dans les mêmes circonstances de l'acide saccharique sirupeux. Comme la mannite, elle donne des dérivés définis avec l'acide iodhydrique, le perchlore de phosphore et les oxydants; elle se déshydrate vers 200° et se change alors en dulcitane isomérique de la mannitane; enfin, à la dulcité correspond un glucose qui paraît être son aldéhyde primaire, c'est le galactose qui se prépare ordinairement par hydratation du sucre de lait.

Ces dérivés de la dulcité sont tantôt isomères, tantôt identiques à ceux de la mannite, et je ne puis mieux faire, pour faciliter leur comparaison, que de les inscrire tous dans un tableau d'ensemble.

Principaux dérivés de la mannite et de la dulcité.

Origine des dérivés.	Mannite $C^6H^{14}O^4$.	Dulcité $C^6H^{14}O^4$.	
Oxydation de l'alcool primitif.	Dextrose,	$C^6H^{12}O^4$ Galactose,	$C^6H^{12}O^6$
	Lévulose,	$C^6H^{12}O^6$ "	
	Acide gluconique,	$C^6H^{12}O^7$ Acide galactonique,	$C^6H^{12}O^7$
	Acide saccharique,	$C^6H^{10}O^8$ Acide mucique,	$C^6H^{10}O^8$
	Acide lévulose carbonique,	$C^7H^{11}O^8$ Acide galacton. carbonique,	$C^7H^{11}O^8$
Action de CAz II sur les glucoses,	Acide lévulose carbonique,	$C^7H^{11}O^8$	
Déshydratation de $C^6H^{14}O^4$.	Mannitane,	$C^6H^{12}O^6$	
Réduction de $C^6H^{14}O^6$.	Hexane normal α iodé,	$C^6H^{12}I$	
Réduction de $C^6H^{12}O^7$.	Acide caproïque normal,	$C^6H^{12}O^8$	
Réduction de $C^6H^{10}O^8$.	Acide adipique normal,	$C^6H^{10}O^4$	
Action de PCl ₃ sur $C^6H^{14}O^6$.	Tétrachlorhexane,	$C^6H^2Cl^4$	
Action de PCl ₅ sur $C^6H^{10}O^8$.	Acide dichloromuconique,	$C^6H^2Cl^2O^4$	
Réduction de $C^7H^{14}O^8$.	Acide heptylique normal,	$C^7H^{14}O^4$	

Isomères
dans les
deux séries.

Identiques
dans les
deux séries.

Je ne m'arrêterai pas à discuter l'isomérisie des corps qui figurent en tête de ce tableau; personne, je crois, ne songe à la mettre en doute, mais je dois insister quelque peu sur l'identité des produits obtenus par réduction ou par chloruration de la mannite et de la dulcité. La transformation de ces substances en hexane

α iodé $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^4\text{H}^3 \end{matrix} \rangle \text{CHI}$ a été effectuée d'abord par Wan-

klin et Erlenmeyer, reproduite plus tard par M. Boucharlat, puis par MM. Le Bel et Wassermann. Tous ces auteurs étant d'accord sur l'identité des iodures d'hexyle qu'ils ont obtenus, nous nous trouvons déjà en présence d'un premier fait qui me semble absolument établi; il en est de même pour les produits de réduction des acides gluconique et galactonique qui ont été identifiés par Kiliani. La transformation des acides saccharique et mucique en acide adipique est peut-être moins sûre, mais elle semble fort probable.

L'identité des deux chlorhexines dérivés de la mannite et de la dulcité a été annoncée par Bell, en 1879, dans un même travail; j'ai vérifié expressément que les deux acides dichloromuconiques dérivés de l'acide saccharique et de l'acide mucique possèdent bien les mêmes caractères; ils semblent d'ailleurs être en rapport étroit avec le tétrachlorhexine de Bell, celui-ci étant vraisemblablement la chlorhydrine



du glycol correspondant à l'acide dichloromuconique



(ou analogue).

Quant à l'acide heptylique normal, il avait été obtenu, il y a quelques années, par Kiliani, en réduisant l'acide dextrose carbonique par l'acide iodhydrique concentré, et on se rappelle que ce fait a permis d'éta-

blir avec certitude la formule du dextrose. Je me proposais de rechercher de la même manière la constitution du galactose, mais je n'ai pu effectuer que la première partie de ce travail, la préparation de l'acide galactose-carbonique. Kiliani, qui s'occupait à mon insu de la même question, m'a devancé et a obtenu avec ce produit le même acide heptylique (ou plutôt la même lactone γ oxyheptylique) que lui avait déjà donné l'acide dextrose-carbonique.

Observons enfin, pour préciser davantage, que tous les acides dont je viens de parler sont des corps réellement carboxylés, et non des pseudo-acides comparables à l'éther acétylacétique ou à l'acétylacétone.

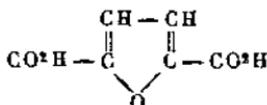
Il résulte d'abord de cet examen que, tous les dérivés de la dulcité étant à chaîne normale, il doit en être de même de cette substance, et que, par conséquent, elle dérive comme la mannite de l'hexane normal du pétrole. Si, de plus, on observe avec quelque attention les dérivés que j'ai réunis dans le tableau précédent, on est frappé de voir qu'il y a isomérisation tant que ces dérivés renferment encore, en partie ou en totalité, les oxhydriles alcooliques secondaires de la molécule primitive; en effet, cette isomérisation fait place à l'identité aussitôt que, par réduction, on a détruit ces oxhydriles, ou que, par l'action du perchlorure de phosphore, on a fait disparaître leur position même en la remplaçant par des doubles liaisons. L'isomérisation de la mannite et de la dulcité tient donc uniquement à la situation respective de leurs oxhydriles, et seulement de leurs oxhydriles secondaires, puisqu'elle subsiste encore entre l'acide saccharique et l'acide muçique.

Dans l'état actuel de notre science, il n'y a que deux manières d'interpréter ces faits: ou bien l'isomérisation en question est due à quelque différence d'arrangement des atomes dans l'espace, ou bien elle tient à ce que

l'un des corps considérés renferme un groupe divalent $C(OH)_2$, de même que l'acide mésoxalique. La première de ces deux hypothèses me paraît peu probable, d'abord parce que les considérations d'isométrie géométrique, récemment remises en honneur par Wislicenus, ne sont pas encore assez solidement établies pour qu'il soit permis de les généraliser, ensuite parce que, très probablement, on devrait, si cette supposition était exacte, pouvoir transformer quelques-uns des dérivés de la dulcité en leurs isomères manniques, ce qui est impossible.

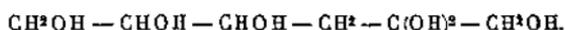
J'admettrai donc la seconde hypothèse : la dulcité renferme un dioxyméthylène, et un seul, car si elle en contenait deux, elle serait géométriquement symétrique, et, conformément à la première règle de Le Bel et Van't Hoff, elle ne devrait fournir que des dérivés inactifs; il ne reste plus alors qu'à chercher jusqu'à quel point cette manière de voir s'accorde avec l'expérience et à déterminer la position du groupe $C(OH)_2$ dans la molécule de la dulcité.

Lorsqu'on oxyde la dulcité par l'acide azotique, on la transforme, ainsi que l'a montré Laurent, en acide mucique $C^6H^{10}O^8$, puis, d'après Carlet, en acide oxalique et en acide tartrique; on peut d'ailleurs obtenir ce dernier en partant directement de l'acide mucique. Il résulte évidemment de là que les positions θ , α , β et θ' sont hydroxylées; il est vraisemblable que la position α' l'est aussi, car autrement on ne comprendrait pas la production, aux dépens de l'acide mucique, et par simple perte d'eau, de l'acide furfurane-dicarbonique (déhydromucique)



qui renferme un atome d'oxygène anhydridique entre les groupes α et α' .

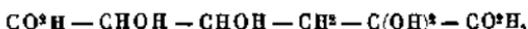
Pour ce qui est de la position β' ou γ , rien jusqu'ici n'y démontre la présence d'un oxhydrile; au contraire, il y a quelque raison de croire qu'elle n'en renferme pas, car, si l'on traite l'acide mucique par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, on obtient un acide tétracétylmucique parfaitement cristallisé $C^6H^8O^8$ (C^2H^3O)⁴, et non une lactone, ainsi qu'il arrive avec l'acide saccharique; il est alors permis de supposer que l'une des deux positions γ, γ' propres aux lactones n'est pas hydroxylée, et, d'après ce qui précède, ce ne peut être que la première. Si nous mettons le dioxyméthylène en α' , et on verra bientôt pourquoi je choisis cette place de préférence, la formule de la dulcite devient



L'acide galactonique qui, d'après les recherches de Killiani, donne aisément une γ lactone, s'écrira



l'acide mucique



enfin l'acide galactose-carbonique



La transformation annoncée par Killiani de l'acide galactose-carbonique en lactone γ -oxyheptylique ne me paraît pas infirmer cette formule, car, d'après Killiani lui-même, l'acide galactose-carbonique perd, lorsqu'on le chauffe, deux molécules d'eau, c'est-à-dire le double de ce qui est nécessaire à la production d'une simple lactone; il subit donc alors une modification profonde, vraisemblablement quelque transposition moléculaire, parfaitement explicable d'ailleurs, quoi-

qu'il soit impossible d'en préciser la nature. Pour moi, ce fait que l'acide galactose-carbonique doit perdre $2\text{H}^2\text{O}$ pour devenir neutre est une sorte de preuve indirecte que le chaînon γ , complété à partir du carboxyle qui termine sa molécule, ne possède pas de fonction alcoolique (voir note 2).

La production d'un composé heptylique normal par l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose montre que ce dernier est aldéhyde primaire; la formule du galactose sera donc, en poursuivant la même hypothèse :

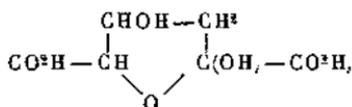


Ces formules font de la dulcité et de ses dérivés de véritables hydrates d'acétones; mais, la déshydratation s'effectuant presque toujours, dans les molécules complexes comme celles-ci, entre des groupes éloignés, on conçoit aisément que la fonction acétone ne s'y manifeste que rarement; on ne la voit guère apparaître ici que dans l'action de l'acide azotique qui, ainsi que je l'ai déjà rappelé, dédouble la dulcité, le galactose ou l'acide mucique en un mélange d'acide oxalique et d'acide racémique. Cette réaction est, du reste, conforme à la règle que Popoff a donnée relativement à l'oxydation des acétones.

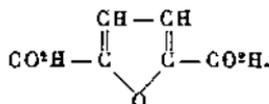
L'acide mucique se combine à la phénylhydrazine dans les mêmes circonstances que les sucres réducteurs, mais le composé qui se forme ainsi n'a rien de commun avec les osazones de Fischer, c'est la diphenylhydrazide mucique $\text{C}^4\text{H}^4(\text{O H})^4(\text{C O. Az}^2\text{H}^2.\text{C}^6\text{H}^5)^2$, donnant la réaction de Bulow (coloration rouge) avec l'acide sulfurique et le perchlorure de fer. L'acide saccharique possède, d'ailleurs, à ce point de vue, les mêmes propriétés que l'acide mucique, et j'ai décrit récemment la diphenylhydrazide saccharique, qui est extrêmement voisine de la combinaison hydrazinique que Kiliani a

obtenue avec son acide métasaccharique. Il se pourrait même que ces deux corps fussent identiques, car, ainsi que je l'ai déjà dit, l'acide métasaccharique se change par réduction en mannite ordinaire, ce qui prouve une grande analogie de constitution entre ces différents corps.

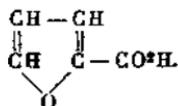
Je ferai remarquer enfin, pour terminer ce sujet, que la formule que j'attribue à l'acide mucique explique mieux que toute autre sa transformation en dérivés du furfure, du pyrrol ou du thiophène; on comprend, en effet, que le groupe $C(OH)^2$, à cause de la singularité de sa structure, réagisse aisément sur le $CHOH$ en position γ et donne un anhydride



qui, par suite de la stabilité particulière au groupement furfurane, se change aussitôt en acide déhydromucique



Ce dernier donne finalement, par élimination d'acide carbonique, l'acide pyromucique ou furfure carbonique



Il me resterait encore à examiner deux substances isomériques de la mannite ordinaire, la sorbite et la perséite; mais, jusqu'à présent, on ne sait rien sur leur constitution moléculaire; la sorbite est particulièrement difficile à obtenir et elle n'a été que signalée par

M. J. Boussingault; quant à la perséite, extraite par MM. Müntz et Marcano du *Laurus persea*, elle est actuellement à l'étude. Grâce à l'obligeance de M. Lochert, auquel j'adresserai de nouveau mes plus vifs remerciements, j'ai pu réunir une centaine de kilogrammes de graines d'avocatier, dont le traitement est encore en cours d'exécution; j'ai seulement observé que la perséite est une mannite vraie, donnant des éthers hexacides dont j'ai ici quelques échantillons; la méthode cryoscopique de M. Raoult a donné des résultats qui concordent avec la formule des mannites $C^6H^{14}O^6$, mais je n'ai encore aucune indication sur la nature de sa chaîne et je n'insisterai pas.

Pour ce qui est des autres sucres en C^6 signalés par les auteurs, ils ne présentent généralement pas de caractères assez nets pour qu'il soit possible de les rattacher à quelque mannite ou à quelque hexane connus; l'existence même de certains d'entre eux est plus que douteuse; c'est ainsi que, tout récemment, Fischer annonçait que le phlorose extrait par Hesse de la phloridzine et le crocose ou sucre de safran donnent des combinaisons hydraziniques identiques à la phénylglucosazone et doivent, par conséquent, être considérés comme du dextrose impur.

En leur qualité d'alcools polyatomiques et quelquefois d'aldéhydes, les sucres en C^6 sont capables de se combiner entre eux, avec élimination d'eau, par un mécanisme qui peut être, dans certains cas, comparé à la production des glycols polyéthyléniques ou à celle de l'aldol. Ces combinaisons complexes sont encore des alcools polyatomiques et parfois elles conservent une fonction aldéhydique qui se manifeste par des propriétés réductrices: ce sont les saccharoses, les dextrines, les amidons et les celluloses, toutes substances difficiles à étudier, à cause de leur complication moléculaire et souvent aussi de l'impossibilité où l'on se

trouve de les obtenir pures. Les mieux connues sont les saccharoses, qui, par hydratation, se dédoublent en deux molécules de glucoses, identiques ou différents; il résulte de cette propriété que les saccharoses sont en C^{12} et doivent s'écrire $C^{12}H^{22}O^{11}$: cette formule a été vérifiée par M. Raoult sur le sucre de canne et par moi-même sur le lactose, à l'aide de la méthode de congélation. Le mélitose et le raffinose, qui n'ont pas encore été étudiés à cet égard, ont vraisemblablement un poids moléculaire supérieur à celui des saccharoses; c'est au moins l'opinion la plus répandue actuellement, mais je n'en puis fournir aucune démonstration rigoureuse.

Il m'est impossible de donner ici une formule quelconque qui représente avec quelque probabilité la structure d'un saccharose; rien, en effet, ne nous permet de préjuger la manière dont les deux molécules de glucose qui s'y trouvent sont unies; je dirai même que, très probablement, et j'exprime ici une opinion déjà émise par M. Berthelot, les saccharoses ne se produisent pas par la combinaison pure et simple des glucoses qu'on en tire par l'interversion; c'est peut-être le cas du maltose, ce n'est certainement pas celui du sucre de canne, et j'en vois une preuve dans l'impossibilité où nous sommes de former du sucre avec du lévulose et du dextrose, et aussi dans la disparition complète de toute propriété réductrice dans la saccharose ordinaire. Je crois que les saccharoses sont des corps à chaîne fermée, dont l'anneau s'ouvre, quand on les intervertit, en des points différents de ceux où la jonction s'était faite.

On s'expliquerait ainsi la stabilité relative des saccharoses, en même temps que les transpositions moléculaires que subissent certains sucres, le maltose, par exemple, lorsqu'au moyen de la chaux on les transforme en saccharines (voir note 1).

Après les saccharoses viennent les dextrines, corps solubles dans l'eau, comme les précédents, mais gommeux et incristallisables, généralement impossibles à purifier et surtout à séparer les uns des autres. La facilité avec laquelle les dextrines se transforment en glucoses, par simple fixation d'eau, montre, ainsi que M. Berthelot l'a fait remarquer depuis longtemps, que ce sont encore des polysaccharides; mais leur poids moléculaire réel est inconnu et nous ne pouvons les écrire que sous la forme indéterminée $(C^6 H^{10} O^5)^n$.

J'ai essayé récemment de déterminer la température de congélation de quelques solutions de dextrines, dans l'espoir d'en déduire au moins une formule approchée; je ne suis arrivé à aucun résultat net, mais j'ai été frappé de l'excessive variabilité des nombres obtenus. C'est ainsi qu'une achroodextrine (maltodextrine) provenant de l'action du malt sur l'empois d'amidon à 70° a paru être en C^{18} ; un autre échantillon, préparé de la même manière, mais réduisant environ moitié moins le réactif cupro-potassique, montrait un poids moléculaire double du précédent; une érythroextrine préparée par l'amidon et l'acide sulfurique a donné des chiffres conduisant à une formule en C^{60} , enfin un léiocomme commercial, purifié par plusieurs précipitations successives par l'alcool, et absolument dénué de pouvoir réducteur, a semblé avoir une molécule encore plus complexe. Il semble donc qu'il y ait un grand nombre de dextrines différentes, généralement à poids moléculaire élevé, ce qui explique les contradictions des auteurs qui se sont occupés de ces substances.

Quant aux amidons et aux celluloses, ce ne sont plus à proprement parler des sucres, et leur molécule est tellement compliquée que nous sommes forcés de reconnaître notre ignorance absolue sur leur constitution.

Je n'ai plus maintenant qu'une seule question à examiner; ce devrait être la plus intéressante, ce sera malheureusement la plus courte : je veux parler de la synthèse des sucres. Aucune des substances que nous venons d'étudier n'a encore été reproduite artificiellement; mais on a réussi, par différents moyens, à préparer dans le laboratoire quelques isomères du dextrose, quelques glucoses synthétiques qu'il est indispensable de signaler. C'est ainsi que, en combinant la benzine à l'acide hypochloreux, Carius a vu se former une chlorhydrine fort instable qui, par saponification, a donné un corps sirupeux, franchement sucré et très analogue aux glucoses; c'est le phénose $C^6 H^{12} O^6$.

D'après son mode de formation, le phénose devrait être voisin de l'inosite; mais son étude est trop incomplète pour qu'il soit possible de le rapprocher d'aucun corps défini, et à ce point de vue il serait fort intéressant de répéter l'expérience de Carius, que je ne puis que rappeler, sans appréciation.

Plus récemment, Lœw, en traitant la paraldéhyde formique $C^3 H^6 O^3$ par la chaux, a obtenu un véritable isomère des glucoses qu'il a nommé formose. Ce corps, déjà entrevu par Boutlerow, est inactif et non fermentescible; mais il possède les propriétés réductrices des glucoses et se combine comme eux à la phénylhydrazine.

D'un autre côté, Fischer et Tafel, en traitant par un alcali, à froid, le dibromure d'acroléine



ou, comme ils l'ont reconnu plus tard, l'aldéhyde glycérique $CH^2 OH - CHOH - COH$, ont réussi à polymériser ces corps et à les transformer, par une véritable aldolisation, en un mélange de deux sucres $C^6 H^{12} O^6$ qu'ils appellent α et β acrose. L'un de ces

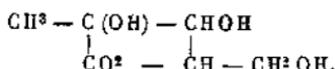
sucres a été isolé de sa combinaison hydrazinique ; il ressemble au dextrose, mais il est inactif au polarimètre et ne fermente probablement pas au contact de la levure.

Quelques synthèses partielles ont été aussi effectuées dans la série des polysaccharides : M. Schützenberger a réussi, par exemple, à préparer un diglucose en partant du dextrose ; M. Gautier, en traitant le glucose ordinaire par l'acide chlorhydrique faible, est arrivé à un résultat analogue ; M. Grimaux croit qu'il se forme dans cette réaction du maltose en même temps que des dextrines. Enfin le dextrose se change en dextrine sous l'influence déshydratante de l'acide sulfurique (Musculus), mais aucun de ces composés synthétiques n'a reçu encore de formule de constitution, et il serait prématuré de leur en assigner une. Nous avons ainsi atteint les limites de nos connaissances théoriques actuelles ; de nouvelles expériences pourront seules faire progresser la question. Je m'arrête.

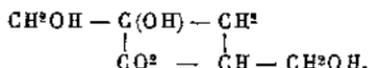
Vous voyez qu'il reste encore beaucoup à faire pour compléter cette étude ; en face de l'inconnu j'ai dû bien souvent avoir recours à des hypothèses discutables et qu'il m'est impossible de démontrer ; mais, grâce à quelques données exactes que je crois avoir suffisamment mises en lumière, la voie est ouverte aux recherches et celles-ci ne peuvent manquer d'être bientôt fructueuses.

J'espère qu'en faveur de cette seule considération, vous voudrez bien excuser la longueur de cet entretien et l'aridité du sujet que, en terminant, je vous remercie de nouveau d'avoir bien voulu me confier.

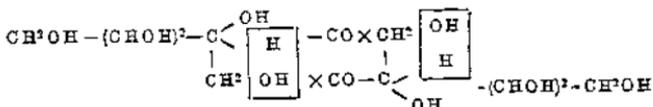
NOTE 1. — La saccharine présente, d'après Kiliani, la constitution d'une lactone



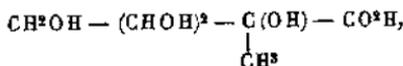
Cette formule, qui fait de la saccharine un corps à chaîne bifurquée, paraît être déjà en désaccord avec celles du dextrose ou du lévulose, qui sont linéaires. En outre, le maltose qui doit dans toutes ses réactions fonctionner comme le dextrose seul, donne un autre produit, l'isosaccharine, qui serait, encore d'après Kiliani,



On peut expliquer ces contradictions apparentes en admettant, dans le premier cas, une transformation préalable du dextrose en lévulose; on sait d'ailleurs que la saccharine de Péligot s'obtient plus facilement avec le lévulose qu'avec le dextrose: si on suppose de plus que, comme dans la synthèse de l'acrose ou du formose, la chaux provoque en même temps une polymérisation de la molécule du glucose, l'apparition des chaînes latérales s'explique aisément. La formule schématique suivante montre comment on peut concevoir, dans le cas actuel, la réunion de deux molécules de lévulose, avec perte de deux molécules d'eau.



Si ce corps hypothétique vient ensuite à se détruire, avec rupture aux points marqués d'une croix et fixation de deux molécules d'eau, il donne forcément l'acide saccharinique



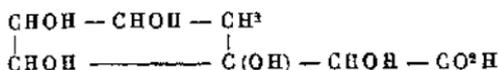
générateur de la saccharine.

Une formule semblable à la précédente permettrait de se rendre

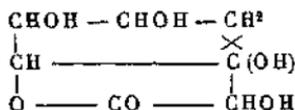
compte de la production de l'isosaccharine en partant du dextrose, c'est-à-dire du maltose.

On peut donc admettre que la saccharine est un dérivé du lévulose et l'isosaccharine un dérivé du dextrose.

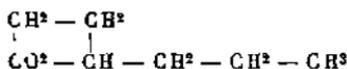
NOTE 2. — Il est à présumer que l'acide galactose carbonique commence, en perdant une molécule d'eau, par se transformer en un anhydride



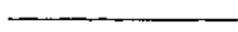
qui, ultérieurement, donne la lactone



Cette lactone, au contact des bases, reproduirait évidemment l'acide galactose-carbonique primitif; mais, par réduction, elle pourrait aussi rompre sa chaîne au point marqué, tout en conservant sa fonction lactonique, ordinairement inattaquable par l'hydrogène naissant, et donner ainsi la lactone γ oxyheptylique normale



obtenue par Kiliani en traitant l'acide galactose-carbonique par l'acide iodhydrique bouillant.







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

343872 L/W