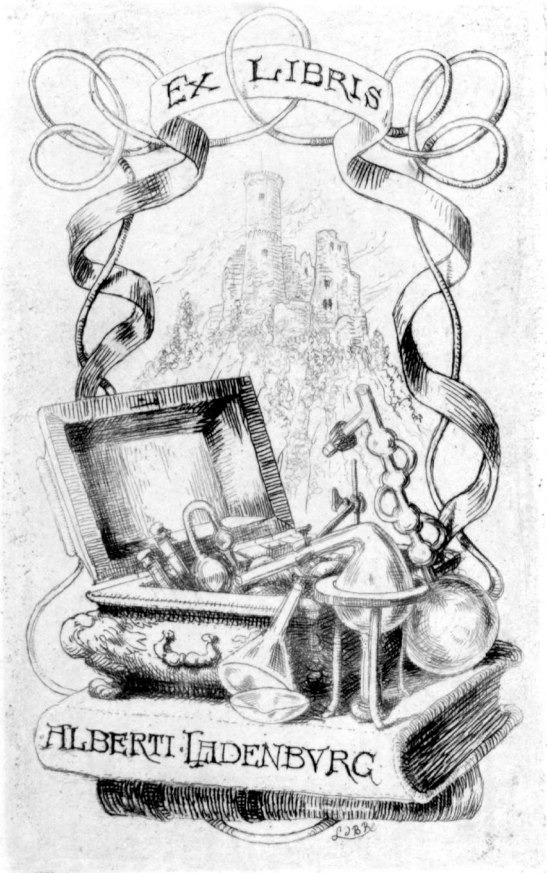


Biblioteka Główna i OINT  
Politechniki Wrocławskiej



100100212008

a







2352a

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

---

# CONFÉRENCES

Faites à la Société chimique de Paris  
en 1883-1884-1885-1886

PAR MM.

WURTZ — PASTEUR — FRIEDEL  
SCHEURER-KESTNER — GRIMAUX — DUCLAUX  
MOISSAN — RAOULT — SCHUTZENBERGER



~~4543~~

PARIS

BUREAU DES DEUX REVUES

111, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1886

~~1017~~

**BIBLIOTEKA**  
Instytutów Chemicznych  
Uniwersytetu i Politechniki  
we WROŚAWIU

*Nr. Lm. 1833.*

# HISTOIRE CHIMIQUE DE L'ALDOL

*Conférence faite le 13 décembre 1883*

PAR **Ad. WURTZ**

MESSIEURS,

Vingt ans se sont écoulés depuis que j'ai pris la parole pour la dernière fois dans cette enceinte, alors dans la force de l'âge mûr et dans la plénitude de l'activité scientifique. Il n'a fallu rien moins que l'insistance amicale de notre cher président et son vif désir d'organiser une reprise de ces leçons qui ont eu tant de succès autrefois, pour me décider à inaugurer cette nouvelle série.

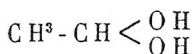
Je ne l'ai pas fait sans hésitation, et c'est à mes risques et périls que je m'y suis décidé, car je ne me dissimule pas les difficultés de ma tâche. Je vais, en effet, vous entretenir d'un sujet ardu, de mes recherches sur l'aldol.

## I.

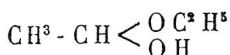
Il y a une quinzaine d'années, j'ai étudié avec mon ami M. Vogt les conditions de formation du chloral qui est l'aldéhyde trichlorée.

Sans entrer dans les détails à cet égard, je me contente de rappeler que ce corps peut prendre naissance directement par l'action du chlore sur l'aldéhyde, à condition qu'on ajoute à cette dernière de l'alcool ou même de l'eau : il se forme sans doute,

dans ces conditions, des dérivés du glycol éthyldénique qui sont attaqués par le chlore, de telle sorte que ce dernier se porte de préférence sur le chaînon  $\text{CH}^3$ , l'autre chaînon ayant été modifié par l'addition de  $\text{H}^2\text{O}$  ou de  $\text{C}^2\text{H}^5$ .  $\text{OH}$  ou de  $\text{HCl}$ . Voici les formules des dérivés dont il s'agit :



Glycol éthyldénique.



Alcoolate éthyldénique.

L'acide chlorhydrique qui se forme dans la réaction peut lui-même former, avec l'aldéhyde, un composé du même genre, sorte de chlorhydrine  $\text{CH}^3 - \text{CH} \begin{array}{l} < \text{O} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$ , qui est attaquée par le chlore de la même façon que les précédents. C'est dans le but d'étudier la formation de ce composé, que j'avais abandonné à lui-même un mélange d'aldéhyde, d'eau et d'acide chlorhydrique.

L'ayant saturé, au bout de quelque temps, par le carbonate de soude, et ayant épuisé la liqueur neutre par l'éther, j'ai été très surpris d'obtenir comme résidu de l'évaporation de la solution étherée un liquide soluble dans l'eau en toutes proportions et que je n'ai pas pu distiller à la pression ordinaire. Cependant une analyse faite sur ce produit qui n'était pas absolument pur m'a donné des chiffres voisins de ceux qu'exige l'aldéhyde elle-même : j'avais donc affaire à un isomère ou plutôt à un polymère de l'aldéhyde.

Cette observation serait peut-être restée stérile, si je n'avais eu l'idée de distiller ce corps dans le vide, opération courante à l'heure actuelle, mais qui à cette époque était assez difficile ; vous vous souvenez qu'on faisait le vide, à force de bras, avec la machine pneumatique, tandis qu'aujourd'hui nous l'obtenons sans peine en nous servant des trompes de nos laboratoires. L'opération m'a réussi et m'a fourni l'aldol.

Je l'ai ainsi nommé pour marquer sa double fonction d'aldéhyde et d'alcool secondaire. A cette époque on ne connaissait pas de corps de ce genre dans la série grasse. On savait que l'aldéhyde salicylique est à la fois aldéhyde et phénol : l'aldol est à la fois aldéhyde et alcool, comme je vais vous le démontrer dans le cours de cette conférence.



Cela dit, je vais entrer dans quelques détails sur la préparation de ce corps : puis je vous en montrerai un échantillon qui vient d'être préparé et qui présente une particularité remarquable

Voici de l'aldéhyde. La quantité en est, comme vous le voyez, assez considérable et peut-être serez-vous surpris d'apprendre que depuis le commencement de mes recherches, j'ai peut-être opéré sur 100 kilogrammes de ce corps. Pour le convertir en aldol, on le mélange avec deux fois son volume d'eau et deux fois son volume d'acide chlorhydrique du commerce, en ayant soin d'entourer le vase dans lequel est faite l'opération d'un mélange réfrigérant, car la réaction donne lieu à un dégagement de chaleur qu'il faut éviter.

Le mélange, parfaitement clair et très peu coloré, est rempli de cristaux, comme vous voyez, une grande partie de l'aldéhyde s'étant transformée pendant l'opération en paraldéhyde. Aussi peut-on substituer la paraldéhyde à l'aldéhyde dans la préparation de l'aldol. Dans cet état, le mélange est abandonné à lui-même pendant cinq ou six jours à la température de l'hiver, pendant deux ou trois jours en été ; et l'on peut favoriser la réaction en plaçant le vase dans un endroit très éclairé.

Au bout du temps indiqué, l'odeur de l'aldéhyde ou de la paraldéhyde a presque disparu et le nouveau corps existe dans le mélange. Il s'agit de l'en extraire. Pour cela, on neutralise par une solution de carbonate de soude. Il se sépare, lorsque l'opération a bien réussi, une petite quantité d'un corps résineux, presque incolore. Voici cette résine. D'ordinaire, dis-je, elle est peu colorée et prend alors du jour au lendemain un aspect cristallin ; quelquefois elle est noire.

Voici un échantillon de cette résine noire : elle se produit quand l'opération a été poussée un peu trop loin ; je reviendrai tout à l'heure sur ce point. Ce corps étant séparé par le filtre, on obtient une liqueur très peu colorée, qui renferme l'aldol en dissolution. Pour l'en extraire, on agite la solution à plusieurs reprises avec de l'éther et l'on distille l'éther au bain-marie : il reste un liquide peu coloré, un peu épais, mélange d'aldol et de paraldéhyde. On les sépare par distillation dans le vide.

Voici un ballon, dans lequel plonge un thermomètre : il est muni d'un récipient que l'on met en communication avec la trompe. Le vide se fait avec une grande facilité, l'excès de paral-

déhyde distille d'abord et la température s'élève ensuite : l'aldol distille entre 90° et 100°. On obtient ainsi un liquide parfaitement incolore et mobile, au moment où il est recueilli dans le récipient bien refroidi par un courant d'eau froide. Mais ce corps ne tarde pas à s'échauffer spontanément : il opère en quelque sorte sur lui-même, et la température, quand les conditions sont favorables, peut s'élever jusqu'à 54 degrés. Après le refroidissement, le corps est devenu visqueux.

Sa densité est égale à 1,1204 à 0°. Il bout à la température de 95 degrés, à 1 centimètre de pression, à 175 degrés, à la pression ordinaire, mais non sans se décomposer.

Et voici à cet égard une particularité digne de remarque. Il y a des échantillons qu'on peut distiller à la pression ordinaire, d'autres qu'on ne peut pas distiller sans décomposition, dans ces conditions. Quoi qu'il en soit, l'aldol pur est miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Mais il ne va pas se maintenir dans cet état. Abandonné à lui-même, il opérera de nouveau sur lui-même et se remplira de cristaux, et cette nouvelle transformation exigera un temps plus ou moins considérable.

Il y a quelque temps, j'ai obtenu un échantillon d'aldol, qui s'est pris en cristaux du jour au lendemain. Celui que je vous montre là s'est maintenu visqueux et liquide pendant deux mois au moins. Je l'avais obtenu dans une expérience où j'avais essayé de combiner l'acétone avec l'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en d'autres termes, d'*aldoliser* l'acétone, tentative qui est demeurée infructueuse.

Voici un autre échantillon en voie de transformation. Il n'est pas absolument incolore, parce qu'il a déjà subi diverses manipulations ; mais il finira par cristalliser jusqu'à la dernière goutte et se prendra en masse.

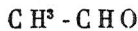
Il est très facile d'en séparer les cristaux formés ; il suffit d'ajouter de l'éther au mélange ; l'aldol y est soluble en toute proportion, tandis que le *paradol solide* ne s'y dissout que très faiblement.

Voilà donc plusieurs transformations que subit l'aldol lorsqu'il est abandonné à lui-même : d'abord liquide, il s'échauffe ; — par le refroidissement il devient visqueux ; — abandonné pendant quelque temps, il se transforme en cristaux qui offrent exactement la composition de l'aldol ; — par distilla-

tion dans le vide, le paraldol solide se convertit de nouveau en aldol.

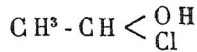
Cela dit, nous devons nous demander de quelle façon l'aldol a pris naissance dans la réaction que je vous ai exposée. Et ici je vous demande la permission de me servir de quelques formules. Je suis obligé de le faire sous peine d'être absolument inintelligible, et je tiens à me faire comprendre, si je le puis, de tout le monde.

La constitution de l'aldéhyde est bien établie; ce corps renferme un groupe  $\text{CH}^3$  uni à un groupe aldéhydique  $\text{CH O}$ .



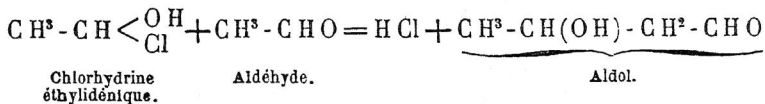
Aldéhyde.

Lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, j'avais pensé qu'il se formerait la combinaison



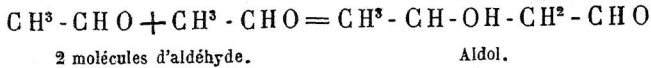
et M. Hanriot a démontré depuis qu'il en est ainsi. Ce corps chloré joue très probablement un rôle dans la génération de l'aldol.

Le chlore va s'emparer d'un atome d'hydrogène du chaînon  $\text{CH}^3$  d'une seconde molécule d'aldéhyde, et l'acide chlorhydrique va être régénéré. Le groupe  $\text{CH}^2$ , qui reste dans la seconde, ne sera plus saturé, puisque vous lui avez enlevé un atome d'hydrogène; il va essayer de se rattacher à l'autre reste. Il prendra la place de l'atome de chlore qui est parti dans la chlorhydrine et voilà l'aldol formé. La réaction s'accomplit donc selon l'équation,



d'après laquelle deux molécules d'aldéhyde se sont soudées l'une à l'autre.

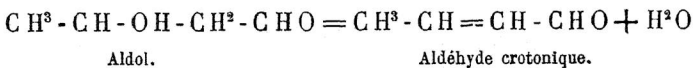
Mais laissons de côté la chlorhydrine et simplifions les choses. Je disais que deux molécules d'aldéhyde se sont soudées; voici comment :



Tel est, selon moi, le mode de formation de l'aldol. Et vous voyez que d'après ce mode de formation il est à la fois aldéhyde et alcool : c'est ce que je vais essayer de prouver en exposant ses propriétés.

D'abord, en voici une des plus importantes et que je vais indiquer par anticipation, car j'aurai à revenir sur ce sujet.

Chauffé vers 150°, l'aldol se dédouble en aldéhyde crotonique et en eau. C'est la réaction principale. L'équation suivante rend compte de ce dédoublement :

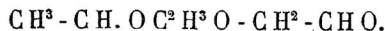


Cela dit, je vais exposer les réactions qui mettent en lumière la fonction alcoolique de l'aldol.

## II.

Lorsqu'on le chauffe avec des acides, il donne des éthers comme l'alcool ; seulement, je me hâte de le dire, ces éthers sont très peu stables.

Ainsi, si je le chauffe avec de l'anhydride acétique, j'obtiens l'éther acétique de l'aldol dont je me contente d'indiquer la constitution exprimée par la formule suivante :

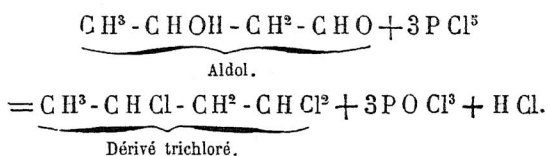


Il faut ajouter que l'acide acétique anhydre est un réactif déshydratant ; en réagissant sur l'aldol, il donne en même temps des produits de condensation. Voici un éther acétique formé par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldol, et qui est l'acétine d'un tel produit de condensation.

Je n'insiste pas sur ces faits ; je dis seulement qu'ils mettent en évidence la fonction alcoolique de l'aldol.

Lorsqu'on sature par le gaz chlorhydrique un mélange fait à

froid et placé dans un mélange réfrigérant d'aldol et d'acide chlorhydrique, il se sépare une couche oléagineuse qui possède la composition du chlorure d'aldol. Avec l'acide iodhydrique, on obtient un composé analogue. Mais ces corps ne sont pas stables ; on ne peut pas les distiller, même dans le vide. Ils noircissent dès qu'on les chauffe, et rien ne prouve qu'ils ne renferment pas, à l'état de mélange, des produits de condensation. J'en dirai autant du produit que l'on obtient, en traitant l'aldol par le perchlorure de phosphore. Il se forme un dérivé chloré, avec un dégagement violent de gaz chlorhydrique, sans que le liquide se colore, si l'on a soin d'opérer à une basse température. Après avoir enlevé l'oxychlorure formé, en jetant dans ce liquide des morceaux de glace, on obtient un liquide dense peu coloré, mais qui noircit en se décomposant dès qu'on le chauffe. Il renferme une quantité de chlore qui répond sensiblement à la formule  $C^4 H^7 Cl^3$ .



Il est à remarquer que les dérivés étherés proprement dits de l'aldol, c'est-à-dire ceux qui résulteraient purement et simplement de la substitution de radicaux acides à l'hydrogène de l'oxhydyle alcoolique, conservent encore le groupe  $\text{C H O}$ , c'est-à-dire le caractère aldéhydique : ils doivent s'altérer facilement, ce que l'expérience confirme.

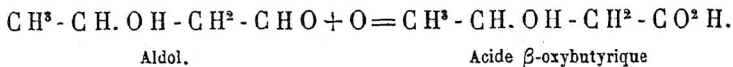
### III.

J'ai maintenant à considérer l'aldol comme aldéhyde, et ici les réactions sont infiniment plus nettes et tout à fait significatives.

En effet, parmi les propriétés caractéristiques de l'aldéhyde, un certain nombre se retrouvent dans l'aldol. L'aldéhyde s'oxyde très facilement de façon à former l'acide acétique ; l'aldol fixe facilement un atome d'oxygène de manière à former un acide : je veux vous montrer par une expérience qu'il en est ainsi.

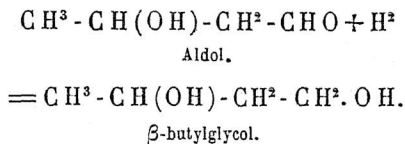
Voilà un petit échantillon d'aldol. Je le dissous dans l'eau ; j'ajoute à la solution du nitrate d'argent et une goutte d'ammoniaque, puis je chauffe. Vous voyez le ballon se revêtir intérieurement d'un beau miroir métallique d'argent, comme si j'avais opéré sur l'aldéhyde-ammoniaque dans les mêmes circonstances.

D'un autre côté, j'ajoute par petites portions, à une autre partie de cette même solution d'aldol, une solution de permanganate de potassium, et vous voyez qu'il se déclare immédiatement, avec formation d'un précipité brun : il est réduit et a cédé un atome d'oxygène à l'aldol qui s'est converti en acide  $\beta$ -oxybutyrique. Voici la réaction.



On avait obtenu antérieurement le même acide en soumettant l'éther acétylacétique à l'action de l'hydrogène naissant : l'aldol est par conséquent l'aldéhyde de l'acide  $\beta$ -oxybutyrique.

D'un autre côté, vous pouvez hydrogéner l'aldol, comme on peut hydrogéner l'aldéhyde. Cette dernière donne l'alcool ordinaire. L'aldol, en fixant de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, se transforme en un alcool bivalent, qui n'est autre chose qu'un des butylglycols connus.

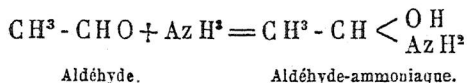


Ce butylglycol n'est pas celui que j'ai découvert il y a vingt-cinq ans, mais celui que M. Kékulé a obtenu comme produit secondaire de l'hydrogénation de l'aldéhyde.

Voilà donc une seconde propriété de l'aldol qui relève de sa nature d'aldéhyde. Il peut fixer de l'hydrogène, le groupe aldéhydique CHO se convertissant en un groupe d'alcool primaire  $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ .

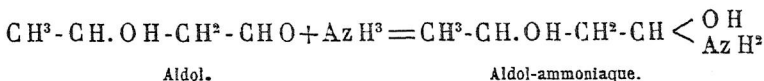
Je passe. Quand on traite de l'aldéhyde par l'ammoniaque, vous savez qu'on obtient un corps caractéristique qui porte le

nom d'aldéhyde-ammoniaque et qui résulte de la fixation pure et simple de l'ammoniaque sur l'aldéhyde.



Ici, nous avons fait dissoudre de l'aldol dans l'éther et nous avons fait passer dans la solution un courant d'ammoniaque ; il s'est séparé, comme vous voyez, une couche épaisse parfaitement incolore qui s'est rassemblée au fond de ce matras : c'est la combinaison de l'aldol avec l'ammoniaque, c'est l'aldol-ammoniaque.

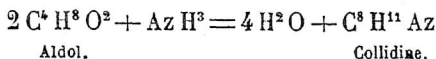
Ce corps se forme par fixation directe de l'ammoniaque sur l'aldol.



Ce corps, peu intéressant par lui-même, peut subir de curieuses transformations. Lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz ammoniaque, opération que nous avons faite hier dans ce ballon — et il faut chauffer à une haute température — l'aldol ammoniaque se décompose : il perd d'abord de l'ammoniaque puis il se colore, et, la température s'élevant de plus en plus, il laisse dégager d'épaisses vapeurs blanches que l'on dirige dans un récipient bien refroidi. Une couche oléagineuse occupe la partie inférieure du ballon récipient. Une couche aqueuse ammoniacale la surnage : elle renferme généralement de l'aldol-ammoniaque qui a échappé à la réaction.

Soumis à un traitement convenable, que je ne peux indiquer ici, le liquide oléagineux fournit trois bases : une base ternaire non oxygénée et deux bases oxygénées.

La base ternaire est ce qu'on nomme la *collidine*. En voici un échantillon peu coloré, comme vous voyez, et qui est enfermé depuis quatre ans dans ce tube. Elle se forme en vertu de la réaction suivante :

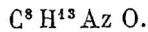


MM. Bæyer et Ador l'avaient obtenue par l'action de la chaleur sur l'aldéhyde ammoniaque et l'avaient nommée *aldéhy-*

*dine*. Elle appartient à cette curieuse série de bases qu'on nomme *pyridiques*, dont M. Körner a indiqué la constitution. D'après son mode de formation, la base dont il s'agit est très probablement une triméthylpyridine. Elle bout de 177 à 179°. Elle est isomérique avec une collidine que M. Oechsner de Coninck a retirée des bases provenant de la distillation de la cinchonine et de la brucine avec la potasse et dont le point d'ébullition est situé vers 198°.

Indépendamment de cette base, il s'en forme deux autres par l'action de la chaleur sur l'aldol-ammoniaque. Elles sont oxygénées l'une et l'autre.

La première, qui bout à 160° dans le vide, renferme



La seconde,  $C^8 H^{15} Az O^2$ , renferme deux atomes d'oxygène et bout vers 180° dans le vide,

Je ne décris pas ici ces bases ; j'ajoute seulement qu'elles forment la série suivante ;

$C^8 H^{11} Az$ , collidine ;

$C^8 H^{13} Az O$ , première base oxygénée ;

$C^8 H^{15} Az O^2$ , deuxième base oxygénée.

Chacun de ces corps diffère du précédent par une molécule d'eau. Et j'ai réussi à déshydrater la base  $C^8 H^{13} Az O$ , en la chauffant à une température élevée, de façon à la convertir en collidine et en son polymère, la paracollidine.

On a rencontré dans l'écorce de racine de grenadier un alcaloïde qui ne jouit pas de propriétés physiques bien remarquables et qu'on a nommé *peltiérine*. Elle renferme pareillement  $C^8 H^{13} Az O$ . Je ne doute pas que cette base ne soit isomérique ou polymérique avec une de celles que je vous signale en ce moment.

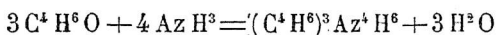
Je viens de rattacher les bases précédemment décrites à l'aldol-ammoniaque : d'autres bases peuvent être dérivées de ce corps. Lorsqu'on chauffe l'aldol à 100° avec de l'ammoniaque aqueuse, l'ammoniaque réagit sur l'aldol. Le résidu, débarrassé par l'évaporation de l'excès d'ammoniaque et de l'eau, se présente sous forme d'une masse amorphe, peu colorée, qui renferme une ou plusieurs bases oxygénées. J'ai essayé de les séparer par précipitation fractionnée des chloroplatinates, qui sont amorphes ; mais ces recherches n'ayant pas abouti à des résultats bien nets,



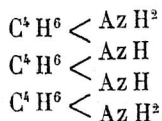
je ne les exposerai pas ici. J'ajoute seulement qu'ayant chauffé dans certaines opérations le mélange d'aldol et d'ammoniaque vers 140°, j'ai vu le liquide se remplir de cristaux. Après les avoir séparés de l'eau mère épaisse où ils étaient empâtés, je les ai purifiés. Ils sont parfaitement incolores et en voici un échantillon magnifique. Mais je n'ai pas tardé à reconnaître que l'on peut préparer cette base d'une autre manière. J'ai dit plus haut que la chaleur dédouble l'aldol, entre autres produits, en aldéhyde crotonique et en eau. La base dont il s'agit résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde crotonique et il suffit pour l'obtenir de chauffer ce corps en tubes scellés à 100°, avec un excès d'une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque. La réaction s'accomplit déjà à froid, car l'aldéhyde crotonique s'échauffe en se dissolvant dans l'ammoniaque.

J'ai mêlé hier quelques grammes de cette aldéhyde avec de l'ammoniaque aqueuse, en ayant soin de refroidir le mélange. Puis je l'ai chauffé à 100° dans ce tube, et voici ce que j'ai trouvé ce matin : le liquide demeuré presque incolore est rempli de cristaux. Il suffit de les dissoudre dans l'alcool bouillant pour les obtenir sous cette forme. Ils ne renferment pas d'oxygène et possèdent, d'après les analyses que j'ai faites de la base libre et de ses sels, la composition  $C^{12}H^{24}Az^4$ . La nouvelle base est donc une tétramine. Elle forme de magnifiques sels ; voici le nitrate et le chlorhydrate en beaux prismes.

Le mode de formation de cette base est exprimé par l'équation suivante :



Sa constitution est exprimée par la formule



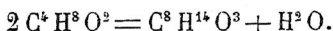
elle est donc à la fois base primaire et base secondaire. Voici la composition de ses sels :

|                 |                                       |
|-----------------|---------------------------------------|
| Chlorhydrate    | $C^{12}H^{24}Az^4, 3 H Cl$            |
| Nitrate         | $C^{12}H^{24}Az^4, 3 Az O^3 H$        |
| Chloroplatinate | $C^{12}H^{24}Az^4, 4 H Cl, 3 Pt Cl^4$ |
| Chloroaurale    | $C^{12}H^{24}Az^4, 4 H Cl, Au Cl^3$   |

## IV

J'arrive maintenant à une autre partie de mon sujet.

Je vous ai dit en commençant que dans la distillation de l'aldol il se séparait des résines. Voilà ces résines, noires ou blondes, suivant la durée de l'opération et suivant le moment où elles se séparent. Elles prennent peu à peu un aspect cristallin, et, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, elles se dissolvent en grande partie et la solution laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux mamelonnés. Du sein de l'alcool ce corps se dépose sous forme de petites lamelles fusibles de 147 — 148°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il est parfaitement défini par sa composition et ses propriétés. Pour lui donner naissance, deux molécules d'aldol se sont condensées en une seule, en perdant une molécule d'eau.



2 molécules d'aldol.      Daldane.

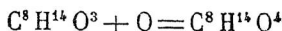
Disons immédiatement que j'ai pu séparer ce corps d'un des nombreux produits qui résultent de l'action de la chaleur sur l'aldol, et dont je vais vous parler tout à l'heure. Je l'ai nommé *daldane*.

Le daldane possède les propriétés d'une aldéhyde.

Voilà une solution de ce corps qui tient quelques cristaux en suspension. J'y ajoute du nitrate d'argent et une goutte d'ammoniaque et je chauffe.

Je vais obtenir le miroir caractéristique que je vous ai montré tout à l'heure.

Dans ces conditions, lorsqu'on oxyde le daldane par l'oxyde d'argent, comme je le fais dans ce moment, ou par le permanganate de potassium, on y fixe un atome d'oxygène, comme on fixe un atome d'oxygène sur l'aldol pour le transformer en acide oxybutyrique.



Daldane.      Acide oxyaldanique

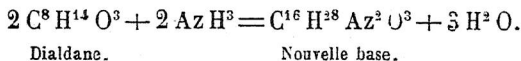
Je vous présente un échantillon de l'acide ainsi formé que je nomme *oxyaldanique*. La beauté de ces cristaux clinorhombi-

ques m'a tellement séduit que j'ai fait l'opération sur une grande échelle, en voici le produit :

L'acide oxyaldanique est isomérique avec l'acide subérique, découvert au siècle dernier par Brugnatelli.

Comme toutes les aldéhydes, le dialdane peut fixer de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium. Il en résulte un alcool que j'ai nommé *dialdanique* et qui renferme  $C^8H^{16}O^3$ . C'est une masse blanche déliquescence, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à  $40^\circ$  et reste longtemps en surfusion. Il distille de  $162$  à  $163^\circ$  sous une pression de 10 millimètres. L'alcool dialdanique est un corps très bien défini, capable de former des éthers.

Je dois mentionner maintenant un autre dérivé du dialdane. Hier, j'ai pris une petite portion de ce corps et je l'ai introduit dans ce tube avec un excès d'ammoniaque concentrée. Il s'y dissout facilement, et lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps au bain-marie, on voit se séparer une huile très épaisse qui se prend par le refroidissement en une masse blanche amorphe : c'est une nouvelle base oxygénée. Elle prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Dialdane.

Nouvelle base.

Cette base présente, comme vous voyez, la composition des bases organiques naturelles. Elle est insoluble dans une solution d'ammoniaque, soluble dans l'eau pure, et sa saveur est amère.

Voici une solution de cette base. Je vais la chauffer et elle va se coaguler exactement comme l'albumine. La voilà qui se trouble, la voilà coagulée. Par le repos, elle va se dissoudre de nouveau. Si on l'abandonne à elle-même, peu à peu elle va devenir insoluble dans l'eau, sans changer de composition. Lorsqu'on la dissout dans l'éther et qu'on dirige dans la solution un courant de gaz chlorhydrique, on en précipite un chlorhydrate amorphe très soluble dans l'eau et qui renferme  $C^{16}H^{28}Az^2O^3$ ,  $2 H Cl$ .

Je n'insiste pas davantage, car le temps me presse, et il me reste, pour terminer cette conférence, à vous entretenir des métamorphoses que subit l'aldol lorsqu'on le chauffe : c'est là un sujet extrêmement complexe, dont l'étude m'a absorbé presque exclusivement depuis deux ans.

## V

Une température de 60° suffit pour modifier certains échantillons d'aldol : il devient insoluble et quelquefois durcit par le refroidissement comme du verre, mais je n'ai pas pu produire ce phénomène à volonté.

J'ai étudié attentivement l'action de la chaleur sur l'aldol, en tubes scellés à 125° et à 175°. Les résultats sont différents, mais complexes dans l'un et l'autre cas. Je vais les exposer brièvement.

Lorsqu'on chauffe de l'aldol pur à 125°, voici ce qui se passe.

Il ne se colore pas, même si l'on prolonge la chauffe pendant plusieurs jours ; il devient seulement plus épais, sans qu'il se sépare de l'eau. Plus tard, il se fluidifie de nouveau.

Si l'on soumet le produit à une distillation dans le vide, on en sépare d'abord une petite quantité d'aldéhyde crotonique et d'eau, et de l'aldol non décomposé. Puis la température s'élève, et au-dessus de 160°, sous la pression de 10 millimètres, il passe un corps beaucoup plus épais que l'aldol. Pendant longtemps, j'ai cru que ce produit renfermait un corps formé par deux molécules d'aldol soudées bout à bout ; mais j'ai dû modifier cette hypothèse, en ce sens que les deux molécules d'aldol se soudent, non par un chaînon aldéhydique CHO et un chaînon méthylique  $\text{CH}_3$ , mais par deux chaînons CHO. Mais je ne dois pas insister sur ce point.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au corps visqueux dont je vous parle, il s'y forme au bout de quelque temps des cristaux ; j'en ai là un très bel échantillon ; ce corps est précieux, car il ne se forme qu'en petite quantité, et quelquefois en proportion insignifiante.

Isomérique avec le dialdane, il renferme  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ . Il fond à 142°, tandis que le dialdane fond à 147°. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente en beaux prismes brillants. Jusqu'à présent je n'ai pu en obtenir qu'une dizaine de grammes, et cette quantité ne m'a pas suffi pour en étudier les réactions et en établir la constitution. Je me borne à vous signaler sa formation et sa beauté, et je passe.

Indépendamment du corps que je viens de décrire, il se forme

par l'action de la chaleur sur l'aldol à 125°, comme produit principal, un corps soluble dans l'eau en toutes proportions, bouillant dans le vide au-dessus de 160° et dont l'étude n'est pas terminée. J'ajoute seulement que sa composition est celle de l'aldol et qu'il peut fournir, en se modifiant, le corps soluble que je vais décrire tout à l'heure, comme un des produits de l'action de la chaleur sur le paraldol à 175°.

Chauffé pendant quatre à six heures à 175°, l'aldol se comporte très différemment suivant les échantillons. Tantôt il noircit au bout d'une heure, en même temps qu'il se sépare de l'eau. Voici un tube où nous avons chauffé de l'aldol pendant six heures à 175°, et voyez le liquide noir mobile qui surnage cette couche aqueuse. Le liquide noir est formé en majeure partie d'aldéhyde crotonique qui a pris naissance en vertu de la réaction indiquée plus haut.

Il renferme, en outre, des produits de condensation insolubles dans l'eau, bouillant à une température élevée et dont l'étude n'est pas terminée.

Voici, d'autre côté, un tube où nous avons chauffé à la même température un autre échantillon d'aldol. Celui-ci n'a pas noirci, comme vous voyez ; et aucune trace d'eau ne s'est séparée. Si maintenant nous soumettons le produit à la distillation fractionnée, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide, nous en séparerons de l'aldéhyde crotonique et de l'eau, mais en quantité moindre que dans le cas précédent ; puis, la distillation étant continuée dans le vide, nous recueillerons entre 160° et 190° un corps soluble dans l'eau isomérique avec l'aldol et que je décrirai tout à l'heure. Mais pourquoi cette différence ? Pourquoi certains échantillons d'aldol fournissent-ils principalement de l'aldéhyde crotonique et de l'eau, sans trace de produits solubles ? pourquoi certains autres fournissent-ils le corps soluble que je viens de mentionner ? J'ai fait beaucoup d'expériences infructueuses pour résoudre ce problème, et je suis arrivé finalement à conclure que c'est une question de pureté de l'aldol, sans que je puisse indiquer de quelle nature est l'impureté qui trouble la réaction, ou plutôt qui en détermine le sens. Voici le fait. Cet aldol qui, chauffé à 175°, noircit avec séparation d'eau, si je l'abandonne à lui-même, se convertira en paraldol. Or il suffit de bien laver ce dernier à l'éther et de le sécher, pour que, chauffé à 175°, il ne noircisse plus et donne, lorsqu'on le soumet

à la distillation fractionnée, le corps soluble que je vais décrire maintenant.

Et d'abord, pour le préparer, voici comment j'opère. Du paraldol pur est chauffé pendant six heures à 175°. Le liquide jaune et un peu épais qu'on obtient ainsi est d'abord distillé à la pression ordinaire. On recueille à part ce qui passe de 260° à 290°. On ajoute deux fois son volume d'eau à cette portion. Généralement on obtient un liquide homogène, quelquefois il se trouble par suite de la séparation de gouttelettes oléagineuses. Dans les deux cas on l'agite avec une petite quantité d'éther qui se colore et qu'on sépare de la couche aqueuse incolore. Celle-ci est évaporée dans le vide, puis distillée à pression réduite. On recueille ce qui passe de 165° à 185° à 1 centimètre. Au besoin on répète une seconde fois ces opérations.

On obtient ainsi un liquide incolore, visqueux, entièrement soluble dans l'eau et qui présente l'apparence d'un glycol.

Il bout de 280° à 283° à la pression ordinaire et vers 175° à 10 millimètres. Sa densité à 0° est égale à 1,0941. On a essayé de prendre sa densité de vapeur à l'aide de la méthode de M. V. Meyer, en le chauffant dans la vapeur de diphénylamine et même dans la vapeur de mercure. Dans ce dernier cas les nombres ont été voisins du chiffre 3, ce qui répondrait à la formule  $C^4H^8O^2$ ; mais les résultats ont été sensiblement plus élevés (4,5 environ) lorsqu'on a opéré dans la vapeur de diphénylamine, dont le point d'ébullition est situé à 310°.

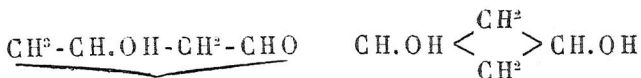
Dans le premier cas on peut craindre qu'une portion du corps n'ait été décomposée, bien que le résidu, entièrement soluble dans l'eau, ne montrât aucun signe de décomposition, et dans le second cas, la faible différence entre les points d'ébullition du corps et de la diphénylamine pouvait inspirer des doutes concernant la correction du résultat. Je n'ai donc pas attaché une grande importance à ces expériences; mais, tout bien considéré, elles m'ont fait pencher du côté de la formule  $C^4H^8O^2$ , qui ferait du corps en question un isomère de l'aldol. J'ai voulu vérifier cette formule par une étude aussi complète que possible des réactions du corps dont il s'agit.

Je l'ai d'abord soumis à l'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique.

Le chlorure d'acétyle en dégage, à froid déjà, des torrents de gaz chlorhydrique, avec formation d'une acétine. Celle-ci se forme

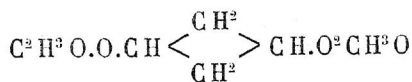
aussi lorsqu'on chauffe le corps dont il s'agit avec de l'anhydride acétique à 100 ou 110°. C'est un liquide insoluble dans l'eau, d'une densité de 1,095 à 0°, et dont le point d'ébullition est situé à 175° à 10<sup>mm</sup>. Il se saponifie facilement par l'action des alcalis et même par l'action prolongée de l'eau chaude en ne fournissant que des corps solubles. De nombreux dosages ont montré que 2 molécules d'acide sont mises en liberté pour une molécule du corps considéré comme glycol. Ce fait m'a fortifié dans la pensée que j'avais affaire à un glycol en C<sup>4</sup>, non saturé. Et comme le glycol présumé n'absorbait pas le brome avec énergie, une formule en C<sup>4</sup> avec double liaison était par cela même exclue. Le point d'ébullition élevé de la substance semblait exclure pareillement cette formule et les autres formules en C<sup>4</sup> avec chaîne ouverte qu'il est facile de construire, mais que je ne veux pas indiquer ici.

Je me suis donc arrêté, pendant quelque temps, à la pensée que j'avais affaire ici à un glycol d'une constitution particulière, engendré par la réaction de l'aldol sur lui-même, ce corps « mordant en quelque sorte sur sa queue », passez-moi l'expression. On conçoit en effet que le procédé qui donne naissance à l'aldol par la soudure de deux molécules d'aldéhyde puisse se répéter sur l'aldol lui-même, les deux extrémités libres de la molécule se soudant de façon à constituer une sorte d'anneau, comme le montrent les formules suivantes :



On connaît d'ailleurs d'autres exemples d'une telle disposition en anneau de quatre atomes de carbone. Je rappelle ici la constitution particulière des lactones et des dérivés du furfurane.

Dans cette hypothèse le glycol présumé devait former un diacétate de la composition



mais je dois dire immédiatement que les analyses de l'acétine ont donné toutes un excès d'hydrogène de 0,8 pour 100 sur le

chiffre qu'exigerait cette formule. En présence de ce résultat, il était impossible de passer outre, et il devenait nécessaire de soumettre l'hypothèse dont il s'agit à une vérification expérimentale très sévère. J'ai donc étudié de près l'acétine en question, je l'ai saponifiée et j'ai analysé les produits de cette opération : d'un autre côté, j'ai oxydé, j'ai hydrogéné le glycol présumé; je l'ai soumis ensuite à l'action du perchlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodhydrique. Je vais exposer brièvement le résultat de ces patientes recherches.

Voici d'abord le fait important qui a été constaté concernant la saponification de l'acétine qui a été réalisée par des méthodes variées, action de l'eau, action des alcalis faibles, action de l'hydrate de magnésie en présence de l'eau. Jamais je n'ai pu retirer des produits de cette saponification le glycol présumé  $C^4 H^8 O^2$ . J'ai toujours obtenu le glycol saturé  $C^4 H^{10} O^2$  dont il a été question plus haut. D'un autre côté, indépendamment de l'acide acétique, on a obtenu de l'acide oxybutyrique ou son dérivé, l'acide crotonique. Ces résultats ont été corroborés par l'étude des autres réactions. Le perchlorure de phosphore qui réagit avec une extrême violence sur le composé dont il s'agit, en dégageant des torrents de gaz chlorhydrique, a fourni deux chlorures, l'un bouillant à  $135^\circ$  à la pression ordinaire et qui présente la composition d'un chlorure de butylène (butylglycol dichlorhydrique)  $C^4 H^8 Cl^2$ , et l'autre celle d'une chlorhydrine  $C^4 H^7 Cl O$ , dont il faudra probablement doubler la formule.

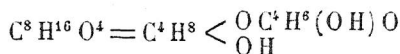
L'acide chlorhydrique très concentré, chauffé pendant longtemps à  $100^\circ$  avec le glycol présumé, donne lieu à la séparation d'une couche huileuse plus légère et dont on a pu retirer deux chlorures, l'un bouillant vers  $135^\circ$  et identique avec le dichlorure  $C^4 H^8 Cl^2$  et l'autre renfermant  $C^8 H^{14} Cl^2 O^2$ . Mais en même temps on a pu retirer du liquide acide séparé de la couche oléagineuse une petite quantité d'acide crotonique.

L'acide iodhydrique très concentré, chauffé pendant quelque temps à  $100^\circ$  avec le glycol présumé, a fourni un liquide oléagineux dont la plus grande partie était formée par l'iode  $C^4 H^8 I^2$ .

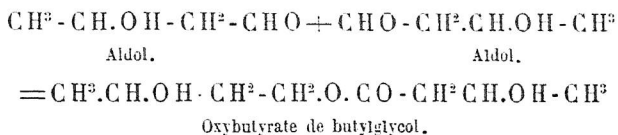
De plus, le liquide acide et assez peu coloré, car la réaction ne donne pas lieu à une réduction de l'acide iodhydrique, renfermait de l'acide crotonique, qu'on en a retiré à l'état solide.



Tous ces faits admettent l'interprétation très simple que voici. Le corps épais soluble dans l'eau dont il s'agit n'est pas un glycol en C<sup>4</sup>, mais un éther composé en C<sup>8</sup> : ce serait l'oxybutyrate de butylglycol



Il est soluble dans l'eau et se comporte comme un glycol, par la raison qu'il renferme deux oxhydryles. Il est d'ailleurs facile de rendre compte de son mode de formation qui est très remarquable. Deux molécules d'aldol se soudent par leur groupe aldéhydique et échangent un atome d'hydrogène contre un atome d'oxygène, qui passent de l'une à l'autre, subissant, par conséquent, l'une une véritable réduction, l'autre une oxydation. L'équation suivante rend compte de cette réaction qui est nouvelle.



Le corps qui se forme en petite quantité par l'action d'une température élevée sur l'aldol est donc un éther composé renfermant deux oxhydryles : il est à la fois éther et glycol, et, comme d'autres corps du même genre, l'éther tartrique par exemple, il est soluble dans l'eau. C'est là l'hypothèse à laquelle je me suis arrêté provisoirement et que je compte vérifier en chauffant l'acide oxybutyrique avec du butylglycol.

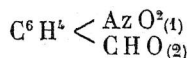
VI

Mais je m'arrête : j'ai fait passer sous vos yeux une multitude de produits divers qui attestent la variété des transformations que peut fournir l'aldol, soit en opérant sur lui-même, soit sous l'influence de réactifs variés. C'est un corps très plastique, en quelque sorte, et c'est à son caractère aldéhydique qu'on doit attribuer la multiplicité de ses métamorphoses. Nul doute que les aldéhydes ne jouent un rôle dans les synthèses naturelles. Dans la première communication que j'ai faite à l'Académie sur ce sujet, j'ai émis l'opinion que le glucose pourrait résulter de

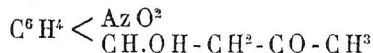
la condensation de six molécules d'aldéhyde formique H.CHO par un procédé analogue à celui qui donne naissance à l'aldol. J'ai même fait quelques expériences pour vérifier ce point de vue; malheureusement la facilité avec laquelle l'aldéhyde formique, d'ailleurs difficile à préparer, se convertit en trioxyméthylène,  $C^3H^6O^3$ , corps très stable découvert par M. Boultrow, est un obstacle à la réaction que j'avais espérée. Il n'en est pas moins vrai que le mode de formation de l'aldol n'est pas un fait isolé dans la science. Un chimiste russe a préparé, il y a quelques années, l'aldol valérique, en soumettant l'aldéhyde valérique à l'action de l'acide sulfurique étendu à une très basse température.

Les acétones elles-mêmes peuvent s'aldoliser. Je n'ai pas réussi, quant à moi, à obtenir un aldol, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et d'acétone. Je n'ai pas été plus heureux en opérant sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde. Dans cette dernière réaction, j'espérais obtenir l'aldol correspondant à l'aldéhyde cinnamique. En soumettant à l'action d'une solution de carbonate potassique un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde ordinaire, j'ai obtenu divers produits de condensation, mais qui ne paraissent renfermer ni l'aldol ni l'aldéhyde cinnamiques. Mais voici une réaction fort curieuse que M. Bæyer vient de découvrir dans cet ordre d'idées.

L'acétone réagit sur l'aldéhyde orthonitrobenzoïque



pour former, au moins transitoirement, le corps



lequel se déshydrate facilement : le produit de déshydratation se dédouble par la soude en acide acétique et en indigo. L'aldol acétone-orthonitrobenzoïque marque donc une étape dans la brillante synthèse de l'indigo effectuée par M. Baeyer.

En résumé, le mode de formation de l'aldol offre l'exemple et le type d'une réaction nouvelle : la synthèse par la soudure de deux molécules, dont une au moins est une aldéhyde, cette soudure s'effectuant par suite de la formation d'un oxhydryle dont

l'oxygène est fourni par le groupe aldéhydique de l'une des molécules et l'hydrogène par un groupe méthylique de l'autre : on pourra caractériser de telles synthèses en disant que les deux molécules se soudent par le carbone en *s'aldolisant*.

C'est là, ce me semble, l'intérêt qui s'attache à ces recherches et qui m'a fait persévérer si longtemps dans l'étude de l'aldol et de ses dérivés.

Me trompai-je en pensant que cette étude a apporté à la science un certain nombre de faits inattendus, et qu'en y travaillant pendant plus de dix ans j'aurai au moins donné à ceux qui m'entourent et qui me suivent un exemple de constance et de fidélité à la science ?

AD. WURTZ,  
de l'Institut.

---

# LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE

*Conférence faite le 22 décembre 1883*

PAR **M. PASTEUR**

**MESSIEURS,**

Dans ces dernières années, nos connaissances sur les composés organiques dissymétriques se sont enrichies de données nouvelles par les intéressants et remarquables travaux de deux savants chimistes français formés par deux de nos grandes écoles de chimie : M. Jungfleisch, élève de M. Berthelot, et M. Lebel, élève de M. Würtz. Toutefois, lorsque j'entends parler de ces études, que je lis les ouvrages qui en rendent compte, il ne me paraît pas que la signification de leurs résultats soit toujours appréciée avec exactitude. Je voudrais essayer d'apporter dans le sujet un peu plus de rigueur et je suis, en vérité, fort reconnaissant au président de la Société chimique, M. Lauth, de m'avoir permis de venir vous en entretenir familièrement.

Les fondements de ce chapitre de chimie moléculaire, désigné sous le nom de *dissymétrie*, sont déjà d'une date un peu éloignée. Peut-être ne sont-ils pas présents à la mémoire de cette jeune réunion de chimistes, que je me plaisais à considérer l'autre jour à la brillante leçon de M. Wurtz. Permettez-moi donc de rafraîchir un peu les idées sur ces principes en vous disant quelques mots de l'acide tartrique gauche. Aussi bien ce sont mes premières joies de chercheur. Celles qu'inspire la science n'ont pas moins de poésie que les autres. Souffrez que je m'y arrête un instant.

J'étais élève à l'École normale supérieure, de 1843 à 1846. Le hasard me fit lire à la bibliothèque de l'École une note du savant chimiste cristallographe Mitscherlich, relative à deux combinaisons salines, le tartrate et le paratartrate de soude et d'ammoniaque. Dans ces deux substances, concluait Mitscherlich, à la suite de l'étude approfondie de toutes leurs propriétés, « la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances sont les mêmes. Cependant le tartrate dévie le plan de la lumière polarisée et le paratartrate est indifférent. » Je méditai longtemps cette note ; elle troublait toutes mes idées d'étudiant ; je ne pouvais comprendre que deux substances fussent aussi semblables que le disait Mitscherlich, sans être tout à fait identiques. Savoir s'étonner à propos est le premier mouvement de l'esprit vers la découverte.

Ce n'est pas à vous que je rappellerai tout ce que nous devons à nos maîtres, combien est grande leur influence sur la direction donnée à nos travaux, à vous qui avez le bonheur d'avoir des professeurs embrasés du feu sacré comme nous en donnait l'autre jour un exemple si particulier mon très éminent confrère M. Wurtz. A l'époque dont je vous parle, M. Dumas et M. Balard enflammaient notre ardeur pour la chimie. Un autre de nos maîtres à l'École normale, aussi modeste que savant, M. Delafosse, nous passionnait pour l'étude des cristaux.

A peine sorti de l'École normale, je formai le projet de préparer une longue série de cristaux, afin d'en déterminer les formes. Je pensai à l'acide tartrique et à ses combinaisons salines, ainsi qu'à celles de l'acide paratartrique par ces deux motifs que les cristaux de tous ces corps sont aussi beaux que faciles à obtenir et d'autre part, que je pouvais à chaque instant contrôler l'exactitude de mes déterminations en me référant à un mémoire d'un habile et très précis physicien, M. de Laprovostaye, qui avait publié une étude cristallographique étendue sur l'acide tartrique et l'acide paratartrique et les combinaisons salines de ces acides.

A peine engagé dans ce travail, je vis, à n'en pas douter, et après avoir levé toutes les difficultés de détail, que l'acide tartrique et toutes ses combinaisons avaient des formes dissymétriques. Cette observation avait échappé à M. de Laprovostaye. Toutes ces formes tartriques avait individuellement une image dans une glace qui ne leur était pas superposable. Je vis, au

contraire, que rien de semblable n'existait pour les formes de l'acide paratartrique et de ses combinaisons. Tout à coup, je fus pris d'une grande émotion. J'avais toujours gardé la surprise profonde que m'avait causée la note de Mitscherlich sur le tartrate et le paratartrate de soude et d'ammoniaque. Malgré le soin extrême de son étude, me disais-je, au sujet de ces deux combinaisons, Mitscherlich, pas plus que M. de Laprovostaye, n'aura vu que le tartrate était dissymétrique, car il doit l'être; il n'aura pas vu davantage que le paratartrate ne l'est pas. ce qui est très probable également. Aussitôt, avec une ardeur fiévreuse, je préparai le tartrate double de soude et d'ammoniaque et le paratartrate correspondant et je me mis en devoir de comparer leurs formes cristallines, avec cette idée préconçue que j'allais trouver la dissymétrie dans la forme du tartrate et l'absence de dissymétrie dans celle du paratartrate. Alors, pensais-je, tout sera expliqué; la note de Mitscherlich n'aura plus de mystère, la dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à l'inactivité de ce sel sur le plan de la lumière polarisée, à son indifférence optique. En effet, je vis que le tartrate de soude et d'ammoniaque portait les petites facettes accusatrices de la dissymétrie; mais quand je passai à l'examen de la forme des cristaux du paratartrate, j'eus un instant un serrement de cœur; tous ces cristaux portaient les facettes de la dissymétrie. L'idée heureuse me vint d'orienter mes cristaux par rapport à un plan perpendiculaire à l'observateur, et alors je vis que dans cette masse confuse des cristaux du paratartrate il y en avait de deux sortes sous le rapport de la disposition des facettes de dissymétrie. Chez les uns, la facette de dissymétrie la plus rapprochée de mon corps s'inclinait à ma droite, relativement au plan d'orientation dont je viens de parler, tandis que, chez les autres, la facette dissymétrique s'inclinait à ma gauche. En d'autres termes, le paratartrate se présentait comme formé de deux sortes de cristaux, les uns dissymétriques à droite, les autres dissymétriques à gauche.

Une nouvelle idée toute naturelle se présenta bientôt à mon esprit. Ces cristaux, dissymétriques à droite, que je pouvais séparer manuellement des autres, offraient, eux, une identité absolue de formes avec ceux du tartrate droit. Poursuivant, dans toute la logique de ses déductions, mon idée préconçue, je séparai du paratartrate cristallisé ces cristaux droits; je fis le

sel de plomb et j'isolai l'acide. Cet acide se montra absolument identique à l'acide tartrique du raisin et jouissant, comme lui, de l'action sur la lumière polarisée. Je fus plus heureux encore le jour où, prenant à leur tour les cristaux à forme gauche du paratartrate et isolant leur acide, j'obtins un acide tartrique absolument pareil à l'acide tartrique du raisin, mais d'une dissymétrie de forme inverse de l'autre, et d'une action optique inverse. Sa forme était identique à celle de l'image de l'acide tartrique droit placé devant une glace et, toutes choses égales, il déviait à gauche de la même quantité que l'acide droit en valeur absolue.

Enfin, mettant en présence des solutions de ces deux acides à poids égaux, le mélange se résolut en une masse cristalline d'acide paratartrique, identique à l'acide paratartrique connu.

Les principes de la dissymétrie moléculaire étaient fondés. Il existe des substances dont le groupement atomique est dissymétrique et par une action de déviation sur le plan de la lumière polarisée; bien plus ces groupements atomiques ont leurs inverses possibles dont les formes sont identiques à celles de leurs images et qui ont une action inverse sur la lumière polarisée.

A vrai dire, messieurs, on comprend que les choses soient telles. Vous n'avez peut-être jamais fait une remarque qui vous paraîtra bien simple quand je vous l'aurai signalée une première fois. Considérez un objet quelconque, naturel ou artificiel, du règne minéral ou du règne organique, vivant ou mort, fait par la vie, ou disposé par l'homme, un minéral, une plante, cette table, une chaise, le ciel, la terre, enfin un objet quelconque. A n'envisager que la forme de tous ces objets, que leur aspect extérieur et la répétition de leurs parties semblables, s'ils en possèdent, vous trouverez que tous peuvent se partager en deux grandes catégories : la première catégorie comprendra tous les objets qui ont un plan de symétrie, la seconde catégorie comprendra tous ceux qui n'ont pas de plan de symétrie. Avoir un plan de symétrie — il peut y en avoir plusieurs pour un même objet — c'est pouvoir être partagé par un plan de telle sorte que vous retrouviez à gauche ce qui est à droite. Cette table a un plan de symétrie, car si j' imagine un plan

vertical passant par ses deux bords opposés, je trouve à droite exactement ce qui est à gauche ; la chaise sur laquelle vous êtes assis a un plan de symétrie — elle n'en a qu'un, la table en a deux ; elle eût été ronde qu'elle en aurait eu une infinité — faites passer un plan vertical par le milieu du dos de votre chaise et par le milieu de son siège et vous laisserez à droite ce que vous retrouverez fidèlement à gauche. Au contraire, il y a des corps qui n'ont pas de plan de symétrie. Coupez une main par un plan quelconque, jamais vous ne laisserez à droite ce qui sera à gauche. Il en est de même d'un œil, d'une oreille, d'un escalier tournant, d'une hélice, d'une coquille spiralee. Tous ces objets et bien d'autres n'ont pas de plan de symétrie ; ils sont tels que, si vous les placez devant une glace, leur image ne leur est pas superposable. La main droite placée devant une glace vous donne pour image la main gauche. Un escalier tournant placé devant une glace vous donne l'escalier tournant en sens inverse. Or les groupements atomiques qui composent les molécules de toutes les espèces chimiques sont des objets et des assemblages comme tous les objets et tous les assemblages que nous trouvons autour de nous. *A priori* donc, on peut croire qu'eux également doivent se partager en nos deux catégories : les groupements d'atomes qui ont un plan de symétrie et une image qui leur est superposable, et les groupements d'atomes qui n'ont pas de plan de symétrie et une image qui ne leur est pas superposable. En d'autres termes, il doit y avoir des groupes d'atomes symétriques et d'autres dissymétriques, c'est-à-dire des groupes droits et gauches, des groupes inverses les uns des autres. Ceux-ci, nous les connaissons ; c'est par exemple le groupe tartrique droit et le groupe tartrique gauche. Il existe une foule de groupes d'atomes dissymétriques qui attendent encore la production artificielle ou naturelle de leurs inverses. Nous avons le sucre droit ; nous ignorons l'existence du sucre gauche. Nous avons l'albumine gauche ; nous ignorons l'albumine droite. Nous avons la quinine gauche ; nous ignorons la quinine droite...

Je veux que vous fassiez tout de suite une remarque : elle consiste en ce que, dans les corps qui ont un plan de symétrie, très souvent les parties que le plan de symétrie laisse à sa droite et à sa gauche n'ont pas, elles, de plan de symétrie. La chaise sur laquelle vous êtes assis a un plan de symétrie, comme



Je le disais tout à l'heure ; c'est le plan vertical qui passe par le milieu du dos et le milieu du siège. Mais les deux moitiés de la chaise séparées par ce plan n'ont pas de plan de symétrie. Songez-y un instant : vous reconnaitrez que la moitié droite n'est pas superposable à la moitié gauche. En d'autres termes, si vous me permettez cette assimilation, la chaise peut être considérée comme un paratartrique. Le corps humain est dans le même cas. C'est également un paratartrique ; il a un plan de symétrie qui passe par le milieu du front et le nombril. Or toutes les parties qui sont à droite ne peuvent être superposées à celles qui sont à gauche. Les unes et les autres n'ont pas de plan de symétrie. En d'autres termes, la symétrie est compatible avec une dissymétrie double et inverse, tandis que la symétrie est absolument incompatible avec une dissymétrie simple. Disons tout de suite, quoique cela sera plus clair tout à l'heure, que si la dissymétrie simple est le produit d'actions et de forces dissymétriques, la dissymétrie double est le produit de forces symétriques.

Messieurs, une particularité singulière concerne la dissymétrie moléculaire. On trouve la dissymétrie établie dans un très grand nombre de principes immédiats des animaux et des végétaux, notamment dans les principes immédiats essentiels à la vie. Tous les produits, pour ainsi dire, de l'œuf et de la graine sont dissymétriques.

Il existe, sans doute, chez les animaux et les végétaux des principes immédiats, tels que l'urée et l'acide oxalique qui ne sont pas dissymétriques ; mais ce sont des produits de seconde main, en quelque sorte, comparables à nos produits des laboratoires chez lesquels la dissymétrie est absente.

En d'autres termes, lorsque le rayon de lumière solaire vient à frapper une feuille verte et que le carbone de l'acide carbonique, l'hydrogène de l'eau, l'azote de l'ammoniaque et l'oxygène de cet acide carbonique et de cette eau forment des composés chimiques et que la plante grandit, ce sont des corps dissymétriques qui prennent naissance. Vous, au contraire, tout habiles chimistes que vous êtes, quand vous unissez par mille manières diverses ces mêmes éléments, vous faites toujours des produits dépourvus de dissymétrie moléculaire. Il n'existe pas, à ma connaissance, un seul produit de synthèse chimique, né sous l'influence des causes qu'on peut considérer comme propres

à la vie végétale qui ne soit dissymétrique, qui n'ait, en d'autres termes, la forme générale d'une hélice, d'un escalier tournant, d'un tétraèdre irrégulier, d'une main, d'un œil.....

Par opposition, il n'existe pas un seul produit de synthèse, préparé dans les laboratoires ou dans la nature minérale morte, qui ne soit de la forme d'un octaèdre, d'un escalier droit.

On a annoncé souvent la production directe de substances dissymétriques. M. Dessaignes a cru avoir fait l'acide aspartique de l'asparagine naturelle à l'aide des acides malique et fumarique inactifs. M. Loir, le premier, a vu que la nitromannite était active. M. Bichat, reprenant alors, à ma sollicitation, l'étude du pouvoir rotatoire de la mannite, a reconnu que cette substance n'était pas inactive, comme on le croyait auparavant. MM. Perkin et Duppa ont annoncé avoir fait l'acide tartrique du raisin en partant de l'acide succinique inactif tiré du succin. J'ai fait voir que l'acide aspartique de M. Dessaignes était un isomère de l'acide aspartique et inactif, que l'acide tartrique de MM. Perkin et Duppa était de l'acide paratartrique et de l'acide tartrique inactif.

J'ai dédoublé, il est vrai, cet acide paratartrique du succin en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche et M. Jungfleisch a fait davantage. Il a reproduit ce dédoublement avec l'acide paratartrique dérivé de l'acide succinique de synthèse totale, que M. Maxwell Simpson nous avait appris à préparer. M. Lebel, en outre, découvrant, devinant plutôt, par des vues théoriques ingénieuses, l'existence de divers paratartriques dans certains produits organiques de synthèse ayant dans leurs formules ce qu'il appelle du carbone asymétrique, le propylglycol de M. Wurtz, par exemple, a dédoublé également ces paratartriques en corps droits et en corps gauches inverses. Dès lors, on a dit : il n'y a donc pas que la vie végétale qui fasse des dissymétriques et la ligne de démarcation signalée par M. Pasteur entre la chimie chez les végétaux et chez les minéraux n'existe pas (1). C'est ici qu'est l'erreur d'appréciation. J'ai la prétention de vous montrer que cette séparation, cette barrière est au contraire affirmée

(1) Voici comment s'est exprimé M. Schutzenberger : « Ainsi tombe la barrière que M. Pasteur avait posée entre les produits artificiels et les produits naturels. Cet exemple montre combien il faut être réservé dans les distinc-

par les résultats observés par moi d'abord, ensuite par M. Jungfleisch et par M. Lebel.

On peut exprimer les faits qui concernent la dissymétrie moléculaire de la manière suivante : quand les principes immédiats essentiels à la vie prennent naissance, c'est sous l'influence de forces dissymétriques et c'est pourquoi la vie fait des substances dissymétriques. Quand le chimiste dans son laboratoire combine les éléments ou des produits nés de ces éléments, il ne met en jeu que des forces non dissymétriques. Voilà pourquoi toutes les synthèses qu'il détermine n'ont jamais la dissymétrie.

Me demanderez-vous : quelles sont donc les forces dissymétriques qui président à l'élaboration des principes immédiats naturels ? Il me serait difficile de répondre avec précision ; mais la dissymétrie, je la vois partout dans l'univers. L'univers est dissymétrique. Imaginez le système solaire placé devant une glace, avec le mouvement propre de ses astres, vous aurez dans la glace une image, non superposable à la réalité. Placez devant une glace la terre avec les courants électriques en solénoïdes qu'imaginait Ampère pour rendre compte du magnétisme terrestre et de ses pôles, vous aurez une image non superposable à la réalité, et surtout, placez devant une glace la plante verte avec le rayon solaire qui la frappe, rayon qui ne la frappe jamais qu'étant en mouvement, vous aurez une image non superposable à la réalité. Sans nul doute, je le répète, si les principes immédiats de la vie sont dissymétriques, c'est que, à leur élaboration, président des forces cosmiques dissymétriques ; c'est là, suivant moi, un des liens entre la vie à la surface de la terre et le cosmos, c'est-à-dire l'ensemble des forces répandues dans l'univers. Vous, dans vos laboratoires, avec vos dissolvants, vos actions de froid et de chaleur, vous n'avez à votre service que des forces symétriques. Est-ce à dire qu'il y ait là une séparation absolue ? Non certes. Loin que je l'aie jamais dit ou

tions que l'on croit pouvoir établir entre les réactions chimiques de l'organisme vivant et ceux du laboratoire. »

Dans une leçon récente de M. Jungfleisch (voir *Moniteur scientifique*, septembre 1883), l'auteur dit : « Jusqu'à ces dernières années, on regardait les phénomènes de la vie comme étant seuls susceptibles de communiquer à la matière l'action sur la lumière polarisée..... Cette barrière a été renversée. Voici des échantillons d'acide tartrique et de tartrates préparés par synthèse complète. »

pensé, j'ai le premier indiqué les moyens de la faire disparaître. Que faut-il faire pour imiter la nature ? Il faut rompre avec vos méthodes qui sont à ce point de vue surannées et impuissantes. Il faut chercher à faire agir des forces dissymétriques, recourir à des actions de solénoïde, de magnétisme, de mouvement dissymétrique lumineux, à des actions de substances, elles-mêmes dissymétriques. Lorsque, entraîné, enchaîné devrais-je dire, par une logique presque inflexible de mes études, j'ai passé des recherches de cristallographie et de chimie moléculaire à l'étude des ferments, j'étais tout entier à la pensée d'introduire la dissymétrie dans les phénomènes chimiques. A Strasbourg déjà, j'avais fait construire par Rhumkorff de puissants aimants ; à Lille, j'avais eu recours à des mouvements tournants, provoqués par des mécanismes d'horlogerie. J'allais essayer de faire vivre une plante, dès sa germination, sous l'influence des rayons solaires renversés, à l'aide d'un miroir conduit par un héliostat.

Je ne vous dirai rien de ces tentatives dont quelques-unes me semblent aujourd'hui grossières. Pourtant les efforts que j'ai faits dans le but d'introduire la dissymétrie dans les actions chimiques des laboratoires n'ont pas été stériles.

En combinant la cinchonine, substance active dissymétrique, avec l'acide paratartrique, j'ai vu se déposer du tartrate gauche de cinchonine et le tartrate droit rester dans la liqueur. Avec un corps inactif, l'acide paratartrique, j'ai donc fait des inactifs simples séparés, l'acide tartrique gauche et l'acide tartrique droit. Quoique, à vrai dire, j'aie le premier imité la nature dans ses méthodes et établi une harmonie de fait entre les produits naturels et artificiels, je me garde bien d'en conclure que la barrière entre les deux chimies soit renversée. J'en conclus, au contraire, que l'expérience dont je vous parle consacre cette proposition, savoir que les forces mises en jeu dans nos laboratoires diffèrent de celles auxquelles la nature végétale est soumise.

J'ai introduit d'une autre manière, et d'une manière beaucoup plus intéressante, la dissymétrie dans les actions chimiques. J'ai montré que le paratartrate d'ammoniaque peut fermenter sous l'influence de petits champignons microscopiques et que l'acide tartrique gauche apparaissait. Le tartrate droit d'ammoniaque se décompose, le tartrate gauche reste intact. Avec un

inactif paratartrique j'ai donc fait apparaître la dissymétrie simple, mais pourquoi? C'est parce que le petit ferment est un corps vivant formé, comme tous les grands êtres, d'un ensemble de produits dissymétriques et que, pour sa nutrition, ce petit être s'accommode mieux du groupe tartrique droit que du groupe tartrique gauche.

J'ai fait plus encore : j'ai fait vivre de petites graines de *penicillium glaucum*, de cette moisissure qu'on trouve partout, à la surface de cendres et d'acide paratartrique et j'ai vu l'acide tartrique gauche apparaître. C'est encore la dissymétrie simple obtenue avec un corps inactif ; mais toujours également, pour arriver à ce résultat, il a fallu, vous le voyez, faire intervenir des actions de dissymétrie, la dissymétrie des produits immédiats naturels qui composent la graine de la moisissure.

Telles sont précisément les méthodes auxquelles M. Lebel a eu recours lorsqu'il a voulu extraire de ses paratartriques des actifs simples, des dissymétriques. Il a eu recours à l'emploi d'un dissymétrique ou à l'emploi d'une moisissure ou d'un microbe.

Encore une fois, ces expériences accusent la ligne de démarcation profonde entre le règne minéral et le règne organique, puisque pour imiter ce que fait la nature, c'est-à-dire préparer un corps droit ou un corps gauche, nous sommes contraints de faire intervenir des actions toutes particulières, des actions de dissymétrie. La ligne de démarcation dont nous parlons n'est pas une question de chimie pure et d'obtention de produits tels ou tels, c'est une question de forces ; la vie est dominée par des actions dissymétriques dont nous pressentons l'existence enveloppante et cosmique (1). Je pressens même que toutes les espèces vivantes sont primordialement, dans leur structure, dans leurs formes extérieures, des fonctions de la dissymétrie cosmique. La vie c'est le germe, et le germe c'est la vie. Or qui pourrait dire ce que seraient les *devenir* des germes, si l'on

(1) Je suis persuadé que le paratartrate double de soude et d'ammoniaque ne se dédouble lui-même, à l'ordinaire, dans sa cristallisation, que parce qu'une force dissymétrique est présente, et si ce n'est pas une action de lumière ou de magnétisme, je crois volontiers que cette force est due à quelque poussière organique dissymétrique à la surface des vases de cristallisation. Rien ne serait plus facile que de faire cristalliser une solution de paratartrate de soude et d'ammoniaque en dehors de toute poussière organique. On devrait obtenir le paratartrate non dédoublé.

pouvait remplacer dans ces germes les principes immédiats, albumine, cellulose, etc., etc., par leurs principes dissymétriques inverses? La solution consisterait, d'une part, dans la découverte de la génération spontanée, si tant est qu'elle soit en notre pouvoir; d'autre part, dans la formation de produits dissymétriques à l'aide des éléments carbone, hydrogène, azote, soufre, phosphore, si, dans leurs mouvements, ces corps simples pouvaient être dominés, au moment de leurs combinaisons par des forces dissymétriques.

Voudrais-je tenter des combinaisons dissymétriques de corps simples? je ferais réagir ces derniers sous l'influence d'aimants, de solénoïdes, de lumière polarisée elliptique,... enfin de tout ce que je pourrais imaginer d'actions dissymétriques.

Si je me suis fait comprendre, vous devez vous dire : oui, il y a une séparation profonde entre le règne organique et le règne minéral. Cette ligne de démarcation a deux expressions : d'une part, on n'a jamais fait un produit de synthèse, minéral ou organique, ayant d'emblée la dissymétrie moléculaire. On fait des paratartriques, mais les paratartriques sont des résultantes de forces symétriques. C'est se tromper entièrement que de croire qu'on fait de la dissymétrie quand on produit des paratartriques. D'autre part, la dissymétrie préside aux actions chimiques qui donnent lieu aux principes immédiats essentiels de la vie végétale et tout le prouve, en effet. De toute nécessité, nous devons chercher à mettre en jeu des forces dissymétriques, ce qu'on ne fait pas dans nos laboratoires actuels.

Permettez-moi de terminer cette exposition par des considérations d'un autre ordre qui me paraissent également très dignes d'attirer votre attention.

Combinons un corps dissymétrique avec un corps ayant un plan de symétrie. Supposons, par exemple, que de ma main droite je tiens ce livre. Il en résulte un assemblage tout pareil, et non superposable à l'assemblage que nous obtiendrions si je tenais ce même livre et de la même manière, avec ma main gauche. Par exemple, le tartrate droit de potasse (la potasse est un corps sans action sur la lumière polarisée, non dissymétrique) réalise un tel assemblage. Le tartrate gauche de potasse sera l'inverse de ce tartrate droit. Si ces tartrates cristallisent et ils cristallisent, leurs formes seront identiques et non superpo-

sables ; l'une sera l'image de l'autre dans une glace, ces formes possèdent l'hémiédrie que j'ai appelée non superposable. C'est là un fait absolument général. Tous les tartrates droits de bases inactives ont leurs dissymétriques inverses dans les tartrates gauches de ces mêmes bases. Mais supposons l'assemblage d'un corps dissymétrique avec un corps dissymétrique ; supposons, par exemple, que je prenne de ma main droite un pied humain. Cet assemblage n'aura plus une dissymétrie simple, mais double et très différente, au total, de la dissymétrie de l'assemblage de ma main gauche avec le même pied. Dans un cas, la dissymétrie droite de ma main droite s'ajoutera à la dissymétrie droite du pied, si c'est le pied droit, tandis que ma main gauche étant associée à ce pied droit, les deux dissymétries se contrarieront. Et comme il y a une main droite et une main gauche, un pied droit et un pied gauche, quatre assemblages seront possibles ; main droite, pied droit ; main gauche, pied gauche ; main droite, pied gauche ; main gauche, pied droit.

Les formes extérieures de ces quatre assemblages renfermeront toutes les mêmes parties, mais autrement distribuées. Combinons, pour plus de précision, l'acide tartrique avec l'acide malique, ou plutôt le tartrate d'ammoniaque avec le malate d'ammoniaque. L'acide malique est dissymétrique comme l'acide tartrique. Ce tartromalate d'ammoniaque donne une idée d'un des quatre groupes dont nous venons de parler. Que sera sa forme ? Elle sera telle qu'elle en comportera trois autres semblables, mais ces quatre formes ne seront pas superposables les unes aux autres, c'est la tétartoédrie. Voici ces quatre formes. — J'ai étudié et préparé deux d'entre elles. Continuons : au lieu de deux corps dissymétriques prenons en trois ; supposez, par exemple, que tenant de ma main droite ce pied droit, j'y associe, en outre, ce corps qui est lui-même dissymétrique, parce que c'est une pyramide à quatre faces irrégulières. En considérant chacun des inverses de ces trois corps dissymétriques, j'aurai huit assemblages pareils, mais non superposables. Supposons que j'unisse l'acide tartrique à l'acide malique et à la quinine (à la morphine, à la cinchonine...), j'aurai trois groupes actifs réunis. Or la forme cristalline de l'assemblage en comportera sept autres pareils non superposables. Au lieu de trois groupes dissymétriques réunis ensemble, prenez-en quatre et en les combinant avec leurs inverses, quatre à quatre, vous aurez

seize assemblages possibles et par conséquent chaque forme en comporterait quinze autres pareilles. — La combinaison de cinq groupes dissymétriques comporterait trente-deux assemblages, et ainsi de suite. Eh bien, messieurs, il y a ici une impossibilité cristallographique. La dissymétrie simple correspond à une dissymétrie inverse. Au droit répond le gauche. Une dissymétrie double peut donner lieu à quatre combinaisons. Dans le premier cas, c'est l'hémiédrie ; dans l'autre cas, c'est la téтартоédrie ; mais étant données les lois de la cristallographie, il n'est pas possible d'imaginer l'octoédrie ; ce mot même n'a jamais été employé et encore moins a-t-on imaginé toutes les dissymétries plus élevées suivantes. Les plus habiles cristallographes, praticiens ou mathématiciens, je le répète, non seulement n'ont pas rencontré, mais encore n'ont pas supposé l'existence possible de l'octoédrie. Ici se présente une des propositions, à mon avis, les plus curieuses. Vous savez que les molécules les plus complexes de la chimie végétale sont les albumines. Vous savez, en outre, que ces principes immédiats n'ont jamais été obtenus à l'état cristallin. Ne peut-on ajouter que, vraisemblablement, ils ne peuvent pas cristalliser. Pour comprendre l'impossibilité de leur cristallisation, d'après ce qui vient d'être dit, il suffit d'imaginer qu'ils sont constitués par trois groupes moléculaires dissymétriques ; à plus forte raison, s'ils l'étaient par quatre, par cinq, etc., etc. S'il en est qui cristallisent, comme l'hémoglobine, on peut croire que ces produits ne sont pas dissymétriques ou qu'ils ne contiennent que deux groupes dissymétriques, non trois, non quatre, etc. Il serait fort intéressant d'établir expérimentalement cette proposition. La chose est facile. — On pourrait tenter, par exemple, de faire le tartromalate de quinine ou de toute autre base active. La cristallisation de telles combinaisons n'est-elle pas impossible (1) ? En d'autres termes, pour faire les produits essentiels de la vie, les principes immédiats de nos tissus, de notre sang, principes qui doivent être mous, flexibles, glissants, non cristallins, la nature, pour faire ces produits de la vie, n'aurait qu'à unir un nombre minimum de trois groupes dissymétriques.

(1) Dans le cas contraire, il faudrait imaginer qu'un des groupes dissymétriques serait placé dans l'assemblage total de façon que son influence ne se fit pas sentir au pourtour du groupement général, ce qui, vraisemblablement, n'est pas possible.



Vous jugerez sans doute avec moi, messieurs, que cette limitation d'une part de la puissance de la nature par les lois de la cristallographie et cette extension de ses ressources au contraire dans la formation des principes immédiats de la vie, avec leurs caractères propres, sont bien dans l'harmonie générale des lois de l'univers où l'on retrouve tout à la fois la simplicité des moyens et la fécondité des résultats !

L. PASTEUR,

De l'Institut.

---

UNE MÉTHODE GÉNÉRALE  
DE  
SYNTHÈSE DES COMBINAISONS AROMATIQUES

*Conférence faite à Paris le 26 avril 1884*

PAR **M. C. FRIEDEL**

MESSIEURS,

Pour continuer la série de nos conférences, trop longtemps interrompues et reprises par l'initiative de mon ami M. Lauth, je viens à mon tour prendre la parole devant vous après mes maîtres.

C'est pour moi une occasion bienvenue de témoigner à ceux-ci toute ma gratitude et mon affectueuse admiration.

En suivant à Strasbourg le cours de M. Pasteur, bien jeune professeur alors, mais entouré déjà de l'auréole d'une grande découverte, j'ai appris à aimer la chimie.

M. Wurtz a bien voulu me recevoir pendant plus de onze ans dans son laboratoire, me faire participer à quelques-uns de ses travaux, me permettre de suivre les autres, m'aider de ses conseils et de ses encouragements et m'initier ainsi à l'art des recherches expérimentales.

Mon vif désir est que, dans le rapide exposé d'expériences qui nous ont occupés depuis sept ans, mon excellent ami M. Crafts et moi, vous puissiez trouver quelque chose qui soit digne de vous rappeler ceux qui ont guidé mes pas dans la carrière scientifique.

Permettez-moi, messieurs, de joindre l'hommage de mes pro-

fonds regrets et des vôtres à ceux qui ont été déjà rendus à la mémoire de notre illustre président d'honneur.

M. Dumas a présidé en 1859 à la transformation de la Société chimique qui en a fait ce qu'elle est maintenant. Il a depuis lors suivi et encouragé ses travaux, et c'est à lui que nous devons de nous réunir dans cette salle.

Sa mort n'est pas seulement un deuil pour la Société à laquelle elle ravit sa plus grande illustration. Elle est en même temps une perte irréparable; celui qui nous a été enlevé si inopinément malgré son grand âge, par la hauteur de son intelligence, la bienveillance de son caractère et par sa situation élevée entre les savants du monde entier, rendait journellement à la science française des services que nul autre n'aurait pu égaler.

La plus ingénieuse des hypothèses, si elle reste confinée dans l'interprétation des faits déjà connus et qui par conséquent ont servi à l'établir, ne saurait prendre pied d'une manière définitive dans la science. Pour conquérir le rang de théorie, il faut encore qu'elle se montre féconde et qu'elle permette de prévoir des conséquences que l'expérience vérifie. Plus ces conséquences sont nombreuses et lointaines, plus la théorie prend de poids.

C'est ce qui est arrivé pour l'hypothèse de M. Kekulé sur la constitution des combinaisons aromatiques.

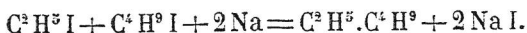
Après que M. Kekulé eut établi la tétratomicité du carbone, découverte et exprimée presque simultanément sous une forme un peu différente par l'infortuné Couper, il eut une de ces divinations du génie qui vont parfois bien loin en avant des lenteurs de l'expérience, à laquelle pourtant il appartient toujours de prononcer en dernière instance entre ces vues fécondes et les stériles fantômes de l'imagination.

Il fit remarquer qu'un grand nombre de composés organiques pouvaient être considérés comme formés d'un noyau benzénique dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène seraient remplacés par des éléments ou par des radicaux organiques.

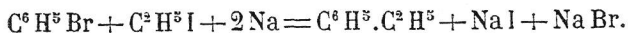
M. Fittig vint donner corps à cette brillante hypothèse, en se servant d'une réaction employée pour la première fois par M. Wurtz pour faire la synthèse de ce qu'on appelait alors les radicaux mixtes, c'est-à-dire les hydrocarbures résultant de l'union de deux radicaux alcooliques.

M. Wurtz avait fait réagir le sodium sur un mélange d'iodure

d'éthyle et d'iodure de butyle, par exemple ; il avait obtenu ainsi l'éthyle-butyle :



M. Fittig eut l'idée d'opérer de même avec la benzine bromée et l'iodure d'éthyle ; le produit de la réaction fut l'éthylbenzine,



Il prépara de même nombre de dérivés de la benzine, et le procédé de synthèse imaginé par lui vint donner à la théorie de M. Kekulé un appui inébranlable.

C'est aussi une méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques, que nous avons eu la bonne fortune de découvrir, mon ami M. Crafts et moi. Si celle de M. Fittig a l'avantage d'avoir été voulue et prévue, et encore de fournir, en partant du dérivé bromé connu d'un hydrocarbure aromatique, un carbure plus complexe, dont la structure répond à celle du bromure, la nôtre, par contre, est beaucoup plus rapide, plus facile, applicable dans un plus grand nombre de cas. Elle fournit non seulement des hydrocarbures, mais des acétones, des aldéhydes, des nitriles, des acides, et permet pour ainsi dire de construire à volonté tel composé aromatique que l'on demandera.

C'est en cherchant à transformer un chlorure organique en iodure par un procédé dû à M. Gustavson, que nous avons observé les faits qui, poursuivis et généralisés, nous ont conduits à notre méthode de synthèse.

Le procédé de M. Gustavson consiste à chauffer le chlorure organique avec de l'iodure d'aluminium ; il se fait, dans des conditions convenables, un échange entre les deux composés, avec production d'un iodure organique et de chlorure d'aluminium.

Nous avons essayé de modifier ce procédé en ajoutant au chlorure organique de l'aluminium en limaille et de l'iode. Ayant observé qu'il se produisait un vif dégagement d'acide chlorhydrique, nous avons d'abord diminué la proportion d'iode, puis

supprimé entièrement ce métalloïde. Il ne s'en est pas moins produit une vive réaction avec dégagement d'acide chlorhydrique.

En étudiant avec soin cette réaction, nous avons remarqué qu'elle était lente au commencement, et qu'elle devenait de plus en plus rapide, à mesure qu'une plus forte proportion d'aluminium était transformée en chlorure. Ceci nous a fait supposer qu'elle était due au chlorure plutôt qu'au métal lui-même, et nous a conduits à essayer l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur les chlorures organiques.

*Chlorure d'amyle.* — Nous constatâmes immédiatement que cette action était fort vive et que le chlorure d'amyle, par exemple, est décomposé avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique accompagné de la formation de nombreux carbures d'hydrogène, dont les uns sont gazeux et les autres liquides et bouillent à des température qui vont jusqu'au-dessus du point d'ébullition du mercure.

Il y avait là évidemment, en même temps que des réactions aboutissant à la décomposition du groupe amyle, des réactions synthétiques fort compliquées donnant lieu à la formation d'hydrocarbures renfermant un nombre d'atomes de carbone bien supérieur à celui de l'hydrure d'amyle. Il ne s'agissait pas d'une simple décomposition du chlorure d'amyle en acide chlorhydrique et amylène, puisque la plupart des carbures produits étaient saturés.

Nous nous demandâmes alors si nous ne pourrions pas arriver à une réaction plus simple en mettant en présence du chlorure d'amyle un hydrocarbure aromatique.

M. Zincke avait en effet découvert quelque temps auparavant ce fait remarquable, qu'en mettant en contact avec du zinc en poudre un mélange de benzine et de chlorure de benzyle, on obtient un dérivé, non pas du chlorure de benzyle seul, mais à la fois de celui-ci et de la benzine. Le métal agissant par sa présence, semblait-il, provoquait un dégagement d'acide chlorhydrique; et le chlore étant enlevé au chlorure de benzyle, comme l'hydrogène à la benzine, les deux résidus benzyle et phényle se soudent pour former le diphénylméthane.

CHLORURES ALCOOLIQUES. — *Chlorure d'amyle et de benzine.* — Nos espérances ne furent pas déçues. En mélangeant de la benzine et du chlorure d'amyle, ajoutant du chlorure d'alumi-

nium et chauffant doucement, nous vîmes bientôt se produire un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Celui-ci n'était pas accompagné, comme dans l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle seul, d'hydrocarbures gazeux. La quantité d'acide chlorhydrique dégagée répondait sensiblement à la proportion de chlore contenu dans le chlorure d'amyle, et, après la fin de la réaction, ayant traité par l'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium restant et ayant distillé le liquide huileux qui nageait sur l'eau, nous avons isolé facilement et en notable proportion un liquide bouillant entre 185° et 190°, et ayant la composition et les propriétés de l'*amylbenzine*.

La réaction se passe donc entre une molécule de benzine et une molécule de chlorure d'amyle, avec élimination d'acide chlorhydrique comme dans celle découverte par M. Zincke, et le chlorure d'aluminium semble servir seulement à la déterminer. Il se retrouve à la fin de l'opération et peut être isolé, par exemple, en chauffant la cornue dans un courant d'un gaz inerte, bien séché. On voit alors le col se tapisser d'abondants cristaux hexagonaux de chlorure.

Faisant abstraction de celui-ci, pour le moment, nous pouvons formuler la réaction qui s'est passée entre la benzine et le chlorure d'amyle :



Le chlorure d'amyle n'est pas le seul à se prêter à cette transformation. Ceux de butyle, de propyle, d'isopropyle, d'éthyle, de méthyle, réagissent également bien.

Les iodures et les bromures alcooliques fonctionnent d'ailleurs comme les chlorures, et dans certaines circonstances doivent leur être préférés ; c'est ce qui arrive par exemple pour les corps bouillant à une température trop basse et qu'il vaut mieux remplacer par d'autres ayant un point d'ébullition plus élevé.

Nous avons constaté d'ailleurs que le bromure et l'iodure d'aluminium agissent comme le chlorure sur les mélanges de chlorures, de bromures et d'iodures alcooliques avec les carbures aromatiques.

Il est intéressant de remarquer au point de vue thermique que la réaction marche avec les iodures comme avec les chlorures.

En effet, le chlorure d'aluminium se retrouvant intact, au moins sensiblement, à la fin de l'opération, n'entre pas en ligne de compte pour les chaleurs dégagées. Ce qui détermine la réaction ne peut être que la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique lorsqu'il s'agit d'un chlorure. Quand on emploie un iodure, ce devrait être de même la chaleur de formation de l'acide iodhydrique; mais on sait que celle-ci est très faible et négative.

*Chlorure de méthyle.* — Une même molécule de benzine peut subir plusieurs substitutions successives. Pour le montrer, nous allons nous arrêter pendant quelques instants sur la réaction du chlorure de méthyle sur la benzine.

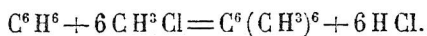
Le chlorure préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool méthylique additionné de chlorure de zinc, ou mieux encore le chlorure de méthyle condensé, tel que l'industrie le livre, depuis les belles recherches de M. Camille Vincent sur la décomposition des résidus de distillation de la betterave, passe, comme vous le voyez, dans de la benzine doucement chauffée dans un ballon à long col et additionnée de chlorure d'aluminium. A l'extrémité de l'appareil, au lieu de chlorure de méthyle, c'est de l'acide chlorhydrique que l'on voit s'échapper. On peut le condenser pour se rendre compte des progrès de l'opération et, lorsqu'on juge celle-ci assez avancée, on traite par l'eau, on distille le liquide qui surnage, et par des fractionnements successifs, on isole d'abord du toluène, facile à caractériser par son point d'ébullition et par sa transformation en chlorure de benzyle sous l'action du chlore à l'ébullition.

Si l'opération a été prolongée pendant un temps suffisant, on constate qu'il s'est formé toute une série de produits qui ne sont autre chose que de la benzine ayant plusieurs ou même tous ses atomes d'hydrogène remplacés par autant de groupes méthyle.

Par des distillations fractionnées, suffisamment répétées, on arrive à séparer ces produits, et l'on trouve les xylènes vers 140°; les triméthylbenzines vers 160-170°; aux environs de 190-200°, un carbure cristallisé que l'on sépare de l'huile qui l'accompagne par filtration et par pression entre des doubles de papier joseph. Le carbure solide est le durol ou tétraméthylbenzine symétrique; le liquide est l'isodurool. Vers 230°, on obtient encore un carbure cristallisable, plus fusible que le durol,

la pentaméthylbenzine, qui n'avait pas encore été obtenue. Enfin plus haut, le dernier terme de la réaction, l'hexaméthylbenzine, qui bout à 263° et fond à 164°.

La formation de ce dernier, en laissant de côté les termes intermédiaires, est exprimée par l'équation :



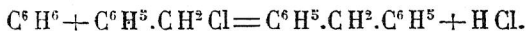
Ce qui le rend particulièrement intéressant, c'est qu'il est le carbure correspondant à l'acide mellique. Cela ressortait des relations découvertes par M. Baeyer entre la benzine et cet acide et d'après lesquelles celui-ci est l'acide hexacarbonique de la benzine.

Les expériences d'oxydation que nous avons faites, en laissant en contact, pendant deux ou trois mois, une solution de permanganate de potassium avec l'hexaméthylbenzine pulvérisée, ont montré le bien fondé de ces prévisions.

En achevant de décolorer le permanganate avec un peu d'alcool, filtrant, évaporant, reprenant par l'alcool pour dissoudre la petite quantité d'acétate de potassium formée, et faisant cristalliser, on obtient une belle et abondante cristallisation de mellate de potassium.

Nous avons obtenu d'une manière analogue, avec la pentaméthylbenzine, l'acide benzinopentacarbonique, le seul des acides benzinocarboniques qui ne fût pas connu. Son sel de potassium est très difficilement cristallisable. Ses propriétés se rapprochent d'ailleurs beaucoup de celles de l'acide mellique.

Pour terminer ce qui concerne les chlorures des alcools monatomiques, je ne citerai plus que le *chlorure de benzyle*, qui réagit avec la plus grande facilité sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner le diphenylméthane :



Nous ajouterons que nous avons comparé cette réaction avec celle de M. Zincke, et que nous avons fait voir que cette dernière est due, non pas à une action de présence du zinc métallique, mais bien au chlorure de zinc. Ce dernier agent transforme le mélange de benzine et de chlorure de benzyle en diphenylmé-



thane beaucoup plus avantageusement que le zinc métallique, qui doit d'abord se convertir en chlorure aux dépens du chlorure de benzyle, et n'agit pour ainsi dire qu'en proportion de la quantité de ce dernier chlorure qui est décomposée.

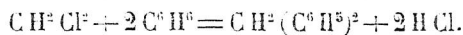
Le chlorure de zinc réagit d'ailleurs bien plus lentement que le chlorure d'aluminium; dans certains cas, néanmoins, son emploi peut être avantageux, parce qu'il exerce sur les corps en présence ou sur les produits de la réaction une action décomposante moins énergique que le chlorure d'aluminium. C'est ce que M. L. Roux a trouvé par exemple pour la préparation de la benzyle-naphtaline.

Nous avons constaté que le chlorure ferreux, le chlorure ferrique et le chlorure de zirconium se comportent également à la façon du chlorure d'aluminium.

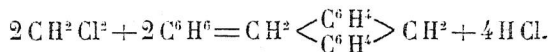
CHLORURES A PLUSIEURS ATOMES DE CHLORE. — Nous venons de voir comment se comportent vis-à-vis de la benzine, et l'on peut dire tout de suite, d'une manière générale, vis-à-vis des carbures aromatiques, les chlorures alcooliques. Comment se comporteront les chlorures de la série grasse renfermant plusieurs atomes de chlore ?

Prenons d'abord le plus simple, le *chlorure de méthylène*.

Il renferme deux atomes de chlore, qui, dans sa réaction sur la benzine, vont se trouver remplacés chacun par une fois le groupe phényle, comme dans le chlorure de méthyle l'atome unique de chlore est remplacé par le phényle pour former le toluène :



C'est là la réaction principale, surtout si la benzine est en grand excès; mais, en même temps, il s'en passe une autre dans laquelle entrent en jeu deux molécules de chacun des corps en présence :

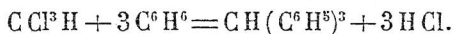


Ce n'est pas, à la vérité, ce carbure-là que l'on obtient, mais bien l'anthracène qui en dérive par perte de deux atomes d'hydrogène, et cet hydrogène manifeste sa présence en réduisant une partie du chlorure de méthylène en chlorure de méthyle.

On retrouve ce dernier, non en nature, mais à l'état de toluène, par suite de son action sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. Avant la réaction, la benzine était pure et bouillait dans l'intervalle d'un degré; ce qui en restait après la réaction fournissait à la distillation une quantité notable de toluène.

D'autres chlorures renfermant deux atomes de chlore ont été mis en réaction avec la benzine par mon ami M. Silva. Il a employé, entre autres, le *chlorure de propylène*, dans lequel les deux atomes de chlore sont attachés à des atomes de carbone différents, et le *méthylchloracétol*, dans lequel il sont liés au même atome. Dans les deux cas, il a obtenu des diphénylpropanes, et les deux corps obtenus sont isomériques.

Le *chloroforme* se comporte d'une façon tout à fait analogue. Il réagit facilement à une douce température, avec l'aide du chlorure d'aluminium, sur trois molécules de benzine, et donne le triphénylméthane



On a là un moyen très commode de préparer ce carbure devenu si important depuis que MM. E. et O. Fischer ont montré qu'il est le carbure correspondant aux rosanilines, ou plutôt à l'une des rosanilines.

MM. Fischer, en se servant de notre procédé pour la préparation du triphénylméthane, mais en employant des proportions moins avantageuses, ont reconnu que la production du triphénylméthane est accompagnée de celle d'une certaine quantité de diphénylméthane. Ils ont admis que le chlorure d'aluminium, en présence de la benzine, exerce une action réductrice qui transformerait en diphénylméthane le produit intermédiaire  $\text{C}^6 \text{H Cl} (\text{C}^6 \text{H}^5)^2$  qui doit être formé à un moment de la réaction.

Nous sommes beaucoup plutôt portés à attribuer la production du diphénylméthane à l'action décomposante que le chlorure d'aluminium exerce sur le triphénylméthane, action que nous avons constatée directement, en chauffant du triphénylméthane dissous dans la benzine avec une petite quantité de chlorure d'aluminium, et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

Prenons maintenant le *tétrachlorure de carbone*. Ici l'analogie

s'arrête. Nous avons pensé d'abord avoir obtenu un tétraphénylméthane; mais si ce corps se forme, ce n'est que dans des conditions très spéciales et que nous n'avons pas encore pu déterminer. Lorsqu'on opère à la manière ordinaire, on voit que si trois des atomes de chlore se remplacent facilement par autant de groupes phényle, le quatrième résiste, au contraire. Il se forme donc le composé  $\text{CCl}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ , qui n'est autre chose que l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol. Dans un travail que nous avons fait en collaboration avec M. Camille Vincent, nous avons réussi à isoler ce chlorure, non à l'état de pureté, mais mélangé de triphénylcarbinol et présentant d'ailleurs des réactions qui suffisent à le caractériser. L'eau le transforme en triphénylcarbinol et les alcools éthylique et méthylique en éthers éthylique et méthylique du triphénylcarbinol.

Pour obtenir ce chlorure, il suffit de traiter le mélange après la réaction, non par un grand excès d'eau, mais par la quantité juste suffisante pour décomposer le chlorure d'aluminium. On reprend ensuite par la benzine et on évapore.

Quand, au contraire, on emploie beaucoup d'eau, on obtient naturellement le triphénylcarbinol lui-même, que l'on isole en distillant au bain-marie l'excès de benzine et en faisant cristalliser le résidu dans la benzine ou dans l'alcool.

Si l'on vient à distiller le produit brut, ce n'est plus du triphénylcarbinol que l'on obtient, mais du triphénylméthane, qui provient de sa décomposition.

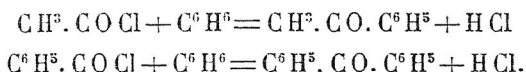
Lorsque la réaction est poussée moins loin, au lieu de l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol, c'est le chlorure  $\text{CCl}^2(\text{C}^6\text{H}^5)^2$  qui se produit, et celui-ci, par l'action de l'eau, donne la benzophénone que l'on sépare facilement du triphénylcarbinol par cristallisation dans l'alcool.

Il importe de remarquer que les corps chlorés dans lesquels le chlore remplace dans le radical aromatique un des hydrogènes benzéniques ne réagissent pas à la façon des chlorures de la série grasse. Le chlore n'est pas déplacé. Par contre, ces corps chlorés peuvent fonctionner à la façon des hydrocarbures. C'est ainsi que le chlorure de phényle et le chlorure de benzyle fournissent par leur réaction mutuelle du diphénylméthane chloré.

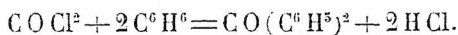
CHLORURES D'ACIDES. — Ce ne sont pas seulement les chlorures alcooliques et ceux renfermant plusieurs atomes de chlore, qui

réagissent ainsi sur les carbures aromatiques. Les chlorures des radicaux d'acides se comportent de même.

Le *chlorure d'acétyle* et celui de *benzoyle*, par exemple, attaquent la benzine en présence du chlorure d'aluminium en donnant le méthylbenzoyle et la benzophénone :



L'*oxychlorure de carbone*, qui est pour ainsi dire deux fois chlorure d'acide, réagit facilement sur deux molécules de benzine pour donner la benzophénone :



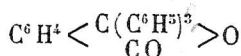
L'opération marche si bien qu'elle fournit un excellent moyen de préparer la benzophénone dans un grand état de pureté.

Lorsque l'on interrompt la réaction avant que tout l'oxychlorure de carbone ait réagi, on arrive à reconnaître la présence d'une petite quantité de chlorure de benzoyle, corps intermédiaire entre l'oxychlorure de carbone et la benzophénone, et l'on peut isoler l'acide benzoïque provenant de sa transformation par l'action de l'eau ; mais ce corps ne se forme qu'en petite quantité et le produit principal est toujours la benzophénone.

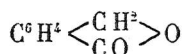
Le chlorure de benzoyle réagit de même sur le durol ou tétraméthylbenzine, sur la naphthaline, ainsi que l'a fait voir M. L. Roux, sur le mésitylène d'après les expériences de M. Louïse, et donne dans le premier cas, une acétone mixte, le durylbenzoyle, dans le deuxième, deux benzoylnaphthalines isomériques, et dans le dernier un benzoylmésitylène.

Le *chlorure de phtalyle* est dérivé d'un acide bibasique. A l'époque où nous avons examiné son action sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, on lui attribuait la formule symétrique  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^1\text{O}^1\text{Cl})^2$ . En obtenant avec le chlorure de phtalyle et la benzine le composé  $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^2(\text{C}^6\text{H}^5)$ , nous avons pensé avoir préparé une acétone double de l'acide phtalique. M. Baeyer, qui poursuivait alors son beau travail sur les phtaléines, nous ayant demandé de lui abandonner l'étude de la nouvelle combinaison, a bientôt montré que sa constitution était

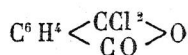
fort différente, que c'était en réalité un dérivé du triphénylméthane, et qu'il fallait lui attribuer la formule



qui en fait un dérivé diphénylé de la phtalide

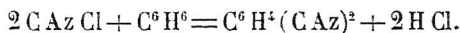
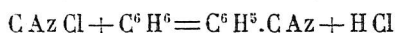


Il résulte de là, d'après nous, que le chlorure de phtalyle lui-même doit avoir une formule dissymétrique

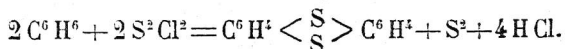
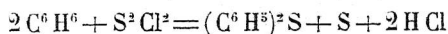


Nous avons d'ailleurs, en même temps que la diphénylphtalide, obtenu, par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine, une petite quantité d'antraquinone, ce qui nous semble prouver que le chlorure de phtalyle renferme une certaine proportion d'un isomère constitué à la façon des chlorures d'acides proprement dits.

CHLORURES DIVERS. — Ce ne sont pas encore là les seuls chlorures pouvant réagir sur la benzine grâce à la présence du chlorure d'aluminium. Nous citerons encore le *chlorure de cyanogène*, qui fournit le benzonitrile, et, par une réaction répétée deux ou plusieurs fois, les nitriles des acides dicarbonés de la benzine ou d'autres plus élevés dans la série.



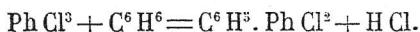
Certains chlorures minéraux se comportent de même. Celui de *soufre*, par exemple, fournit un mélange de sulfure de phényle et de disulfure de diphénylène. La réaction se passe entre une ou deux molécules de chlorure et deux molécules de benzine :



Le produit le plus abondant et le plus beau est le disulfure de diphénylène obtenu par M. Stenhouse dans l'action du sulfure

de phosphore sur le phénol, qui cristallise par évaporation lente dans le sulfure de carbone en magnifiques prismes clinorhombiques fondant à 153° et bouillant à 364°, solubles dans l'acide sulfurique avec une belle couleur violacée. Il se forme encore une petite quantité de sulfhydrate de phényle; mais celui-ci provient, par une réaction que nous étudierons tout à l'heure, de l'action du soufre mis en liberté sur la benzine.

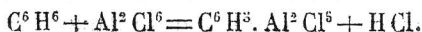
Le *protochlorure de phosphore* aussi échange avec la benzine un ou plusieurs atomes de chlore contre autant de groupes phényle. Nous avons signalé cette réaction. M. Michaëlis l'a poursuivie et a préparé de la sorte le chlorure de phosphényle qu'il avait obtenu antérieurement dans l'action directe du protochlorure de phosphore sur la benzine à une température élevée :



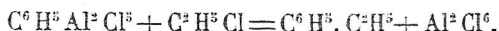
Il importe de remarquer qu'il n'en est pas ainsi de tous les chlorures, et que celui de silicium, par exemple, ne réagit pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

THÉORIE DE LA RÉACTION. — Nous n'étions pas allés jusque-là dans notre travail sans chercher une explication de cette action curieuse du chlorure d'aluminium. Nous avons pensé un moment la trouver dans la formation possible d'un chlorhydrate de chlorure d'aluminium. Ce dernier aurait alors déterminé la production de l'acide chlorhydrique, comme l'acide sulfurique ou l'anhydride phosphorique, par exemple, déterminent celle de l'eau en déshydratant ainsi certains composés organiques. Mais nous n'avons pu constater rien de pareil; le chlorure d'aluminium ne nous a montré aucune tendance à se combiner avec l'acide chlorhydrique.

En étudiant les faits de plus près, il nous a semblé qu'on pouvait rendre compte de l'action de présence du chlorure d'aluminium en admettant qu'il se forme, au contact de celui-ci et du carbure aromatique, une faible proportion d'une combinaison organo-métallique, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. Nous supposons qu'une molécule de chlorure d'aluminium et une de benzine réagissent l'une sur l'autre suivant l'équation.



C'est sur le composé organo-métallique ainsi formé que réagiraient les chlorures organiques ou autres avec production d'un composé aromatique, carbure, acétone, nitrile, etc., et régénération du chlorure d'aluminium.



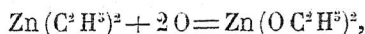
Le chlorure d'aluminium ainsi reproduit entrerait en réaction avec une nouvelle portion du carbure aromatique et, après avoir servi à introduire le groupe hydrocarburé dans une quantité indéfinie de benzine, se retrouverait, à la fin de l'opération, en quantité sensiblement égale à celle du commencement, ainsi que cela a lieu en réalité.

Nous avons fait des essais infructueux pour isoler le composé organo-métallique hypothétique, qui paraît d'ailleurs ne se produire qu'en très faible proportion. Mais nous avons réussi à préparer par l'action de l'aluminium métallique sur le mercure phényle un composé cristallisé blanc, ayant toutes les propriétés de l'aluminium-phényle et donnant des réactions tout à fait pareilles à celles du mélange de benzine et de chlorure d'aluminium. Nous espérons que l'étude de ce composé jettera quelque jour sur la théorie de la réaction du chlorure d'aluminium sur les carbures aromatiques.

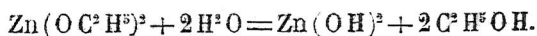
A défaut de preuves directes, nous pouvons au moins en apporter d'indirectes, qui nous semblent d'une assez grande force.

Si, comme nous l'avons supposé, il se forme, au contact du chlorure d'aluminium et d'un carbure aromatique, un composé organo-métallique, nous devons retrouver dans le mélange les propriétés de ces composés. C'est en effet ce qui a lieu.

*Oxygène.* — Lorsque l'air sec en petite quantité agit sur le zinc-éthyle étendu d'éther, il se produit une combinaison oxygénée :



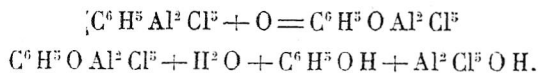
que l'eau décompose en donnant de l'hydrate de zinc et de l'alcool :



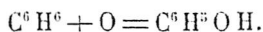
Si l'on fait passer un courant d'oxygène ou plus simplement d'air sec dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium, on voit se produire une absorption lente du gaz. Cette absorption est beaucoup plus marquée si l'on a soin de porter la benzine à une température voisine de son ébullition. Au bout de quelques heures, on arrête l'opération, on verse dans l'eau, pour décomposer le chlorure d'aluminium et les composés organo-métalliques qui ont pu se former. La couche huileuse qui surnage, étant distillée pour séparer la benzine en excès, abandonne des produits non distillables qui présentent une belle couleur rouge tirant sur l'orangé et qui se dissolvent dans l'éther, le sulfure de carbone et dans la benzine, mais ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'acide acétique.

Le liquide aqueux, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et agité avec l'éther, donne une solution étherée, qui abandonne après évaporation du *phénol* pur cristallisant en longues aiguilles à peine déliquescentes, bouillant à 192°.

La production du phénol s'interprète fort bien par l'action de l'oxygène sur le composé organo-métallique de l'aluminium :



Si l'on ne considère que le résultat final de la réaction, il consiste dans la fixation directe de l'oxygène sur la benzine et dans la transformation de ce carbure en phénol.



On sait que cette transformation a été réalisée pour la première fois par MM. Wurtz, Kekulé et Dusart, qui ont d'abord converti la benzine en un dérivé sulfoconjugué et fondu celui-ci avec la potasse.

Le toluène se comporte vis-à-vis de l'oxygène comme la benzine et donne, dans les mêmes conditions, le *crésytol* liquide bouillant à 200°.

*Soufre.* — L'oxygène n'est pas seul à se fixer ainsi sur la benzine, avec l'aide du chlorure d'aluminium. Le soufre réagit facilement sur la benzine bouillante additionnée de chlorure d'aluminium. Il se produit, avec dégagement d'acide chlorhy-



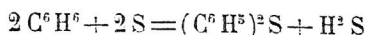
drique et d'hydrogène sulfuré, plusieurs dérivés sulfurés du phényle, et d'abord le *sulphydrate de phényle* ou mercaptan phénylique,  $C^6H^5SH$ , qui prend naissance par une réaction exactement parallèle à celle qui donne le phénol.

Il bout à 170-173° et fournit avec le bichlorure de mercure une combinaison cristallisée. Traité par l'iode, il donne une masse cristallisée de bisulfure de phényle. Il est soluble dans l'acide sulfurique avec une couleur bleue.

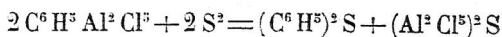
La quantité qui s'en produit n'est pas très considérable. Sa formation par l'action du soufre sur la benzine explique sa présence dans les produits de la réaction du chlorure de soufre sur le même carbure, réaction dans laquelle il y a séparation de soufre.

Dans la réaction du soufre sur la benzine, comme dans celle du chlorure, le sulphydrate de phényle est accompagné de sulfure de phényle  $(C^6H^5)_2S$ , bouillant à 288° et de disulfure de diphénylène.

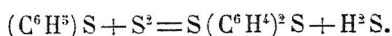
La formation du sulfure de phényle peut être représentée par l'équation :



ou en faisant intervenir le composé organo-métallique



et celle du disulfure de diphénylène par celle-ci



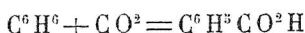
*Anhydride carbonique.* — Si les éléments bivalents électronégatifs, comme l'oxygène et le soufre, se fixent ainsi sur la benzine, il était bien probable qu'il en serait de même des groupes diatomiques acides.

C'est ce qu'il a été facile de vérifier.

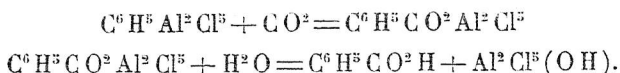
En faisant passer un courant d'anhydride carbonique séché par son passage à travers des tubes à ponce sulfurique et à anhydride phosphorique dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et maintenue à une température voisine de l'ébullition, on voit se dégager à l'extrémité de l'appareil une petite quantité d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours, on arrête l'opération, on traite par l'eau, on passe le

liquide aqueux sur un filtre mouillé pour en séparer les gouttes de carbure qui y sont mélangées, et on agite avec l'éther, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur étherée décantée et distillée abandonne un acide cristallisable, qui n'est autre que l'acide benzoïque.

La réaction peut être exprimée par l'équation ,



ou en faisant intervenir le composé organo-métallique :

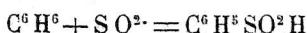


On voit que cette synthèse correspond exactement à celle que M. Wanklyn a réalisée en faisant réagir l'anhydride carbonique sur le sodium-éthyle, et qui lui a fourni l'acide propionique.

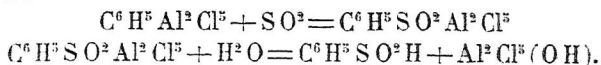
*Anhydride sulfureux.* — L'anhydride sulfureux se comporte de même, mais avec une énergie beaucoup plus grande. On voit se produire un notable dégagement d'acide chlorhydrique. On peut facilement suivre le progrès de la réaction en absorbant cet acide chlorhydrique et le pesant de temps à autre. Quand son poids dépasse celui de la moitié du chlorure d'aluminium, il est bon d'interrompre l'opération et de verser le produit par petites portions dans de l'eau froide. Si l'on poussait la réaction plus loin, il se préparerait une masse solide de sel d'alumine difficile à dissoudre sans l'intervention de la chaleur, et celle-ci a l'inconvénient d'altérer partiellement le produit formé.

Le liquide aqueux décanté est filtré sur un filtre mouillé, puis additionné d'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther. L'éther décanté abandonne à l'évaporation une masse cristalline blanche ou jaunâtre d'hydrure de sulfophényle  $C^6H^5SO^2H$ . C'est le composé obtenu par M. Kalle et par MM. Otto et Ostrop dans l'action du zinc-éthyle ou de l'amalgame de sodium sur le chlorure phénylsulfureux. Cet hydrure est très altérable et attire l'oxygène de l'air pour se transformer en acide phénylsulfoné.

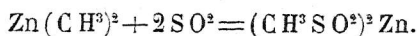
La réaction entre la benzine et l'anhydride sulfureux s'est donc passée suivant l'équation :



ou plutôt



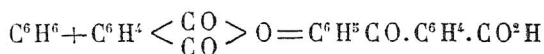
On connaît une réaction qui peut être mise en parallèle avec la précédente: c'est celle qu'a découverte M. Hobson, qui a obtenu l'acide méthylthionique en faisant réagir l'anhydride sulfureux sur le zinc-méthyle :



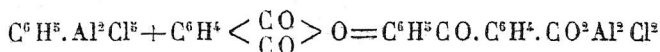
Les anhydrides inorganiques ne sont pas seuls à se fixer ainsi sur la benzine.

*Anhydride phtalique.* — Lorsqu'on chauffe un mélange de benzine, de chlorure d'aluminium et d'anhydride phtalique, on voit se produire un vif dégagement d'acide chlorhydrique. On chauffe pendant quelques heures, puis on traite par l'eau, et on fait bouillir avec un grand excès de ce liquide pour décomposer le chlorure d'aluminium et dissoudre une partie de l'acide phtalique en excès.

On dissout ensuite dans l'ammoniaque ou dans la soude, et on précipite par l'acide chlorhydrique en solution bouillante étendue. L'acide phtalique reste en dissolution et l'acide produit se sépare par le refroidissement, en cristaux. On obtient ainsi l'acide *orthobenzoylbenzoïque*, qui a été préparé pour la première fois par M. Zincke, par l'oxydation du benzyle-toluène.



ou

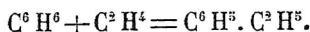


On peut préparer de même les acides *toluylbenzoïque* et *duroylbenzoïque* et M. Burcker a obtenu d'une manière analogue, en faisant réagir l'anhydride succinique sur la benzine, un acide *benzoylpropionique*.

Toutes ces réactions se résument en des fixations d'anhydrides acides sur la benzine.

*Éthylène.* — Il en est une autre qui, elle aussi, consiste en une fixation directe sur la benzine, mais c'est de carbures non saturés qu'il s'agit. Le regrettable Balsohn, enlevé trop tôt à la

science qu'il aimait avec passion, a trouvé que l'éthylène se fixe, lui aussi, sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et donne l'éthylbenzine :



C'est là un très bon procédé de préparation de l'*éthylbenzine*. La réaction se répète même plusieurs fois sur une même molécule de benzine et fournit la *diéthylbenzine*, la *triéthylbenzine*, etc.

Ici l'on n'observe aucun dégagement d'acide chlorhydrique, et le gaz est tout entier absorbé quand l'opération est bien conduite,

Comment expliquer cette fixation d'éthylène ?

On la comprendra en se rappelant que la formation du composé organo-métallique est accompagnée de la mise en liberté d'une proportion correspondante d'acide chlorhydrique. Cet acide peut se fixer sur l'éthylène pour le transformer en chlorure d'éthyle, et ce dernier réagit alors sur la benzine, ou plutôt sur le composé organo-métallique, comme nous l'avons vu en commençant.

Les résultats obtenus par M. Silva dans l'action du chlorure d'allyle sur la benzine, qui, au lieu de fournir une allylbenzine, donne un diphénylpropane, et par M. Essner, dans l'action de l'amylène sur la benzine, montrent que cette réaction est générale et que les carbures non saturés s'additionnent ainsi à la benzine.

Vous venez de voir, messieurs, vérifiées dans une large mesure, les prévisions auxquelles nous avait conduit notre hypothèse sur le rôle du chlorure d'aluminium dans la réaction entre les carbures aromatiques et les chlorures. Cette vérification lui donne à mes yeux une valeur assez grande.

Néanmoins, M. Gustavson n'a pas pensé, malgré cela, qu'elle dût être adoptée, et il en a proposé une autre. Ayant remarqué, comme nous l'avions fait dès l'origine, la couche de liquide huileux chargé de chlorure d'aluminium qui se sépare dans toutes les réactions, il a isolé cette matière et montré que c'est une combinaison du chlorure d'aluminium avec la benzine ou avec d'autres carbures aromatiques.

Il attribue à ces combinaisons la formule  $6\text{C}^6\text{H}^6\text{Al}^3\text{Cl}^6$  et d'autres analogues. Il pense que leur existence suffit à expliquer la réaction des chlorures sur la benzine, et toute la série de transformations que nous venons d'exposer.

Quant à nous, nous avouons ne pas voir là rien qui les fasse comprendre. Cette combinaison directe du chlorure d'aluminium avec le carbure aromatique a dû se faire avec dégagement de chaleur, et il semblerait plutôt naturel que l'ensemble fût moins apte à entrer en réaction que ses constituants. Or, c'est le contraire qui est vrai. M. Gustavson lui-même a d'ailleurs montré que la présence du bromure d'aluminium favorise singulièrement la substitution du brome à l'hydrogène dans les carbures aromatiques.

Nous pensons que cette dernière réaction encore peut être attribuée à la formation du composé organo-métallique, sur lequel le brome doit réagir avec la plus grande facilité.

DÉCOMPOSITIONS PAR LE CHLORURE D'ALUMINIUM. — Pour terminer, il me reste à vous parler, Messieurs, d'un mode d'action du chlorure d'aluminium entièrement différent des précédents, et qui nous semble pourtant pouvoir s'y rattacher d'une manière simple.

Nous avons, ainsi que vous l'avez vu au commencement de cette conférence, remarqué, dès nos premiers pas dans ces recherches, que le chlorure d'aluminium exerce une action décomposante sur le chlorure d'amyle.

Nous avons reconnu plus tard qu'il en est de même pour les hydrocarbures complexes de la série grasse, tels que les pétroles, qui sont également dédoublés en fournissant de nombreux dérivés. Ces réactions compliquées n'ont pas encore été étudiées d'une manière complète; mais quelques carbures plus simples nous ont fourni des résultats intéressants et susceptibles d'une interprétation rationnelle.

*Triphénylméthane.* — Dans plusieurs réactions où l'on devait obtenir des carbures aromatiques plusieurs fois substitués, on a eu à côté de ceux-ci une certaine quantité du carbure moins complexe. Le chloroforme, en réagissant sur la benzine, ne donne pas uniquement le triphénylméthane, mais en même temps une proportion variable, suivant les conditions de l'opération, de diphénylméthane.

Nous avons fait voir qu'en chauffant le triphénylméthane avec le chlorure d'aluminium, on transforme ce carbure en benzine et en matières résineuses non distillables. Si l'on modère la réaction en employant une faible proportion de chlorure d'aluminium et en dissolvant le triphénylméthane dans la benzine, on voit qu'il s'est formé du diphénylméthane. Un groupe phényle a donc été déplacé et remplacé par l'hydrogène. Ce dernier provient nécessairement des portions du carbure qui ont subi une altération plus complète et qui ont été résinifiées.

*Hexaméthylbenzine et durol.* — De même l'hexaméthylbenzine est transformée partiellement en durol, et le durol en méthylbenzines inférieures, avec dégagement d'un gaz combustible, qui est très probablement l'hydrure de méthyle.

*Benzine.* — Lorsqu'on chauffe la benzine elle-même vers 200° en vase clos, pendant quinze ou vingt heures avec le quart de son poids de chlorure d'aluminium, on trouve qu'une notable proportion du carbure a subi une profonde transformation. Le produit renferme, à côté de la benzine en excès, du toluène, de l'éthylbenzine et du diphényle faciles à séparer par distillation et à caractériser.

*Naphtaline.* — La naphtaline aussi est profondément altérée par le chlorure d'aluminium. Nous avons reconnu, il y a longtemps, qu'en la distillant avec 25 pour 100 de son poids de chlorure, on recueille de la benzine et des hydrures de naphtaline.

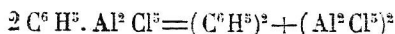
En modérant la réaction et en se contenant de chauffer ce mélange à une température de 150 ou 180° pendant quelques heures, on reconnaît que le produit principal est de l'isodinaphtyle, accompagné d'un liquide bouillant vers la même température, plus hydrogéné, et qui paraît être un hydrure de dinaphtyle. L'isodinaphtyle chauffé avec le chlorure d'aluminium ne fournit que des produits non distillables. Le liquide, au contraire, donne des hydrures de naphtaline.

Comment interpréter ces décompositions qui ont toutes le même caractère, puisqu'elles ont pour résultat la production d'un côté d'un carbure moins hydrogéné que celui duquel on est parti et de l'autre de produits plus hydrogénés ?

Il nous semble qu'ici encore l'hypothèse du composé organo-métallique nous permet de rapprocher ces transformations d'autres analogues.

Prenons la benzine par exemple, et supposons qu'il se soit produit une certaine quantité du corps  $C^6H^5 \cdot Al^2Cl^5$ .

On comprend que la chaleur puisse décomposer ce corps en diphényle et en un sous-chlorure d'aluminium :



Le zinc-éthyle et le zinc-méthyle présentent des décompositions analogues.

Le sous-chlorure d'aluminium, se trouvant en présence de l'acide chlorhydrique formé en même temps que le composé organo-métallique, doit se transformer en chlorure d'aluminium avec dégagement d'hydrogène. Il résulterait de là une action hydrogénante et cette action doit même être fort énergique, puisque ce n'est guère qu'à elle que l'on peut attribuer la dislocation d'une portion de la benzine qui se transforme en radicaux méthyle et éthyle allant se fixer sur une autre portion du carbure pour donner du toluène et de l'éthylbenzine.

Nous rappellerons que M. Berthelot a observé, dans l'hydrogénation de la benzine par l'acide iodhydrique, la formation d'une certaine quantité d'hydrure de propyle formé aux dépens de la benzine en même temps que l'hydrure d'hexyle (1). Une hydrogénation énergique peut donc décomposer le molécule de benzine avec séparation en groupes carbonés plus simples. Nous pensons qu'il en a été de même dans l'action du chlorure d'aluminium,

En ce qui concerne la naphthaline, il s'est formé du dinaphtyle en abondance, en même temps qu'une huile plus hydrogénée. La réaction est donc tout à fait comparable à celle qui a lieu avec la benzine.

Toutes ces réactions, ainsi que vous venez de le voir, Messieurs, nous ramènent à une même hypothèse et reçoivent d'elle une interprétation simple.

Nous ne la donnons pas pourtant comme démontrée. Elle acquiert seulement par là un haut degré de vraisemblance. Elle nous a servi de guide jusqu'ici dans l'étude de ces réactions variées qui font du chlorure d'aluminium un agent de synthèse si précieux. Si l'on vient à trouver une interprétation différente des faits,

(1) *Bulletin de la Soc. chimique* [2], t. IX, p. 17.

reliant ceux-ci d'une manière plus rationnelle et susceptible de démonstration, elle disparaîtra; mais ce qui restera assurément, ce sont les faits qu'elle a aidé à découvrir. — Or ce sont les faits qui constituent la science, les lois n'étant autre chose que des faits reliés entre eux et généralisés.

C. FRIEDEL,

de l'Institut.

---



# NICOLAS LEBLANC ET LA SOUDE ARTIFICIELLE

*Conférence faite le 18 février 1885*

PAR **M. SCHEURER - KESTNER**

MESDAMES, MESSIEURS,

L'hospitalité que nous offre la Société d'encouragement à l'industrie nationale m'est particulièrement précieuse aujourd'hui ; elle ramène forcément nos souvenirs vers les origines de cette Compagnie. Il y a quatre-vingts ans, elle venait de traverser la première période de sa vie ; ses ressources étaient encore peu considérables, lorsqu'un homme, poussé par la détresse, lui demanda de venir à son secours. Vauquelin et Guyton-Morveau l'appuyèrent auprès de la Société, qui n'hésita pas à lui confier le fruit de ses premières économies.

Quel était donc l'homme assez remarquable pour mériter un pareil honneur ? Quelle était son infortune, assez grande pour justifier la générosité de la Société ?

L'homme s'appelait Nicolas Leblanc. Son infortune immense était le résultat d'une vie tout entière consacrée à la patrie et brisée par la misère et le désespoir.

Le nom de Leblanc n'éveille aucun souvenir dans la mémoire des gens du monde ; il existe bien, il est vrai, depuis quelque vingt ans, à Paris, et grâce à l'initiative de J.-B. Dumas, une rue de ce nom ; et, à Lille, une avenue qui doit sans doute à M. Kuhlmann d'avoir reçu le même baptême ; mais sait-on seulement ce qu'a fait ce Leblanc, quel il est, quand il a vécu, quels services il a rendus ? Qui donc, en dehors des gens du métier, apprécie l'œuvre

de ce bienfaiteur de l'humanité, comme l'ont appelé Dumas et Hofmann? et, même parmi les plus éclairés, combien sont-ils, ceux qui connaissent le dévouement sans bornes que cet homme a mis au service de son pays?

Et cependant Nicolas Leblanc, savant distingué, chercheur sagace, doué du génie de l'application des sciences à l'industrie, est l'inventeur de la soude artificielle, découverte que J.-B. Dumas comparait à celle de la machine à vapeur. « S'il s'agissait, disait-il dans un mémoire lu à l'Académie des sciences le 23 juillet 1883, d'ouvrir un concours et de reconnaître quel est celui des deux inventeurs, Watt ou Nicolas Leblanc, dont l'influence a été la plus considérable dans l'accroissement du bien-être de l'espèce humaine, on pourrait hésiter. Toutes les améliorations touchant aux arts mécaniques dérivent, il est vrai, de la machine à vapeur; mais tous les bienfaits se rattachant aux industries chimiques ont trouvé leur point de départ dans la fabrication de la soude extraite du sel marin. »

L'auteur de cette découverte, appréciée dans les termes que vous venez d'entendre, par l'un des savants les plus compétents qui se puissent rencontrer, a d'autres titres encore à notre reconnaissance. Leblanc fit le sacrifice de son invention à la *patrie en danger*, renonçant à la fortune qu'elle lui assurait; il en abandonna généreusement le bénéfice à la nation, et, resté pauvre, il exerça, à l'une des époques les plus troublées et les plus douloureuses de notre histoire révolutionnaire, alors que l'étranger foulait le sol de notre pays (ce sont des douleurs que nous savons tous mesurer, car nous les avons éprouvées, et nous les éprouvons encore), il exerça, dis-je, des fonctions difficiles et délicates que son ardent patriotisme lui avait fait accepter avec un désintéressement absolu.

Tout cela a été oublié, méconnu, ignoré, jusqu'au jour où la piété filiale est venue pour ainsi dire rappeler la France à son devoir.

La destinée est souvent cruelle aux hommes qui s'oublient eux-mêmes. En dépit des qualités généreuses qui distinguent une nation comme la nôtre, l'ingratitude vient quelquefois l'aider dans son œuvre, et Nicolas Leblanc a connu toute notre ingratitude. Sa vie fut un long martyre; il en goûta toutes les amertumes: il en subit toutes les épreuves, et s'il eut, un jour, la preuve de l'estime dont il était entouré quand ses concitoyens

le nommèrent membre du conseil des Anciens, et l'espoir de voir arriver enfin l'heure de la justice, son illusion ne fut pas de longue durée : la misère et le désespoir vinrent couronner sa noble carrière, A l'âge où les plus vaillants commencent à ressentir le besoin d'un repos entouré des douceurs de la famille, Nicolas Leblanc, sans ressources, sans avenir, sans espoir, fou de douleur, céda devant les assauts de la fortune et se donna la mort.

Nous avons à sauver sa mémoire de l'oubli et à réparer, dans la mesure de nos forces, cette injustice du sort et des hommes. C'est une mission à laquelle notre grand Dumas s'était dévoué il y a plus de vingt ans, quand il fit, en 1856, un rapport à l'Académie des sciences, dans lequel il établit péremptoirement les titres de Nicolas Leblanc à la reconnaissance de la postérité. Mais il y a deux ans, à peine, que cette œuvre est entrée dans la voie de l'exécution. La ville d'Issoudun qui, par erreur, s'attribuait la gloire d'avoir vu naître Leblanc, décida, en 1883, d'élever un monument en son honneur. Dumas s'empara de cette idée avec empressement, en fit part à l'Académie des sciences : un comité, renfermant nos chimistes les plus éminents, fut chargé de sa mise à exécution ; mais il était dit que l'infortune poursuivrait Leblanc jusqu'au delà de sa mort. Dumas nous fut enlevé au moment même où le comité allait entrer en fonctions. Cependant l'œuvre était fondée, et nous sommes à la veille d'en recueillir les fruits. Grâce à la piété filiale du petit-fils de Nicolas Leblanc, nous pourrons, ce soir, en nous guidant sur le volume qu'il a consacré à son aïeul, suivre pas à pas la vie d'un grand patriote auquel nous devons l'une des gloires de notre pays. J'espère qu'après avoir entendu le récit de ses travaux et de ses infortunes, vous nous aiderez à élever à sa mémoire un monument chargé de transmettre à la postérité le témoignage d'une réparation éclatante, quoique tardive ; je dis un monument, et non une tombe ; la sépulture de Nicolas Leblanc est perdue ; ses cendres ont été enlevées par le vent, comme l'avait été sa renommée.

Vous n'oublierez pas qu'une nation qui honore ses grands hommes s'honore elle-même, et vous ne voudrez pas que, dans quelques années, on puisse répéter ce qu'écrivait, hélas ! avec tant de justice, mon ami M. le professeur Hofmann, après l'exposition de Londres de 1862 :

« Le rapporteur sent qu'il n'est que l'organe d'un sentiment universel, en offrant ici le tribut d'un hommage plein de reconnaissance à la mémoire impérissable de Leblanc et l'expression de la douleur, non exempte de honte, inspirée par son malheureux sort. »

Il ne faut pas qu'on puisse répéter cette phrase sans y ajouter que la postérité, plus juste, a donné à l'hommage une forme digne de l'homme et digne d'elle-même.

Nicolas Leblanc est né en 1742, à Ivoy-le-Pré, arrondissement de Sancerre, dans la partie du Berry qui appartient au département du Cher. Son père occupait le modeste emploi de conducteur des forges d'Ivoy, mais il fit donner à son fils l'instruction nécessaire à cette époque pour devenir chirurgien. Leblanc exerça, en effet, la chirurgie pendant quelque temps, et c'est à ce titre qu'il fut attaché à la maison du duc d'Orléans. Cependant il était travaillé par l'esprit de recherche et tourmenté du désir d'arracher à la nature ses secrets. Ses premiers travaux scientifiques portèrent sur la cristallotechnie et furent appréciés par le monde savant.

En 1786, Nicolas Leblanc adressa à l'Académie des sciences son premier mémoire, qui fut confié à l'examen de Darcet, Berthollet et Haüy. « Le mémoire de M. Leblanc, disent les rapporteurs, annonce un observateur attentif et éclairé. « Depuis ce moment, les travaux de Leblanc se succèdent, et leur valeur s'accroît avec leur nombre.

En 1787, l'Académie des sciences, voulant soustraire notre pays au lourd tribut de plus de 30 millions de livres par an qu'il payait à l'étranger, et surtout à l'Espagne, pour la fourniture de la soude extraite de certains végétaux, fonda un prix qui devait être décerné à celui qui trouverait le moyen de l'extraire du sel marin.

L'Académie demandait un procédé pratique et offrait, au concours, une somme de 12,000 francs. Nicolas Leblanc se mit aussitôt à l'œuvre, et, deux ans plus tard, en 1789, après bien des tâtonnements et des études, il finit par trouver le procédé de l'extraction de la soude du sel ordinaire. Il se rendait parfaitement compte de l'importance de sa découverte et de l'essor qu'allaient en recevoir toutes les industries tributaires de la soude ; car dès l'année suivante, en 1790, il prit le soin d'en déposer la descrip-

tion entre les mains d'un notaire. Le duc d'Orléans, alors en Angleterre, s'était intéressé aux recherches de son chirurgien et lui avait avancé quelques sommes d'argent employées pour les frais des premières expériences. Dès que l'inventeur fut sûr de sa découverte, le prince consentit, moyennant une association dont les clauses sont relatées dans un traité en due forme, à fournir les premiers fonds destinés à la construction d'une usine à Saint-Denis. Mais il avait, au préalable, demandé l'avis de Darcet qui fut chargé de prendre connaissance du pli cacheté déposé chez le notaire. Le rapport de Darcet déclare en quelques lignes que le procédé décrit lui est connu. Leblanc ayant fait ses expériences sous ses yeux, et qu'il donne un moyen facile d'obtenir, non seulement la soude, mais aussi le sel ammoniac.

Le 27 janvier 1791, une association de trois personnes fut formée dans le but d'exploiter le nouveau procédé, entre le duc d'Orléans représenté par Shée, Leblanc et Dizé. Ce dernier apportait à l'association un procédé de préparation de blanc de plomb qui nous paraît curieux. Dizé dissolvait le plomb dans l'acide azotique et précipitait le métal à l'état de sulfate. Le nouveau blanc de plomb se composait donc de sulfate de plomb obtenu par un procédé qui serait aujourd'hui des plus coûteux et qui ne pourrait certainement pas rivaliser avec celui qui procure la céruse, substance très supérieure au sulfate dans tous ses emplois. La présence de Dizé dans cette association n'avait d'autre raison que la préparation du blanc de plomb nouveau ; Dizé n'était pour rien dans la découverte de la soude artificielle. L'association s'était assurée la propriété du procédé Leblanc par la prise d'un brevet qui fut le quatorzième délivré, le 19 septembre 1791, en vertu de la loi sur les brevets votée tout récemment par l'Assemblée constituante. Le brevet de Leblanc appartenait aux *brevets secrets* ; il lui avait été délivré à la suite d'un rapport de Darcet, Desmarests et de Servières, dont voici les conclusions :

Après avoir scrupuleusement examiné la méthode employée par le sieur Leblanc pour l'extraction de la soude par la décomposition en grand du sel marin, nous avons reconnu que l'invention était différente et très supérieure à tout ce qui, jusqu'à ce jour, était parvenu à notre connaissance... que, considérant les avantages qui doivent en résulter pour l'approvisionnement de nos savonneries, glaceries et

quantité d'autres manufactures et arts qui, jusqu'ici, ont été forcés de tirer à grands frais leur soude de l'étranger d'être dans une continuelle dépendance pour leur approvisionnement tant pour les prix que par rapport aux qualités, et que la nation exporte annuellement une somme énorme en numéraire pour cet objet; tandis que les procédés de Leblanc, en faisant valoir l'emploi du sel national, assurent à la soude un prix à peu de chose près toujours le même et une quantité de soude constamment au même degré de pureté; nous estimons que la découverte du sieur Leblanc par toutes les raisons politiques et commerciales, mérite les encouragements de la nation française, et que le secret de sa découverte doit être soigneusement gardé.

En 1793 l'usine construite à Saint-Denis fabriquait 250 kilogrammes par jour, quantité bien peu importante aujourd'hui que les moindres usines en produisent cinquante fois et les grandes fabriques cent et deux cents fois autant, mais quantité qui indique bien que le procédé était en pleine exploitation et fournissait des résultats réguliers.

L'affaire était donc en bonne voie. Leblanc pouvait envisager l'avenir avec confiance, quand la mort de Philippe-Égalité, exécuté le 6 novembre 1793, vint apporter le trouble dans ses espérances et arrêter le travail de l'usine. L'établissement fut considéré comme étant la propriété du duc d'Orléans, et mis sous sequestre; Leblanc dépouillé de sa fabrique fit encore, par patriotisme, le sacrifice de son procédé, sacrifice qui aurait pu servir grandement les intérêts de la France, mais qui lui fut rendu inutile, et même nuisible, par l'impéritie ou peut-être la faiblesse du Comité de salut public. Le 13 pluviôse an II, Shée, représentant les intérêts du défunt duc d'Orléans, écrit à Leblanc la lettre suivante :

Je viens de lire dans la feuille intitulée le *Moniteur*, en date d'hier, que tous les républicains, possesseurs de quelque secret ou procédé pour la fabrication de la soude par la décomposition du sel marin, étaient invités à en faire part au Comité de salut public, section des armées, parce que la patrie pouvait en retirer des avantages précieux pour ses moyens de défense.

J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire, et ton patriotisme t'aura suggéré sur-le-champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches.

Néanmoins, réfléchissant que ta délicatesse pourrait te présenter quelques scrupules dans l'entreprise de la fabrication de la soude, je

m'empresse de t'assurer pour ma part que, de tout mon cœur, je consens et même t'invite, s'il en était besoin, à révéler à la nation tout ce que tu sais sur cet important objet. Je suis persuadé que le citoyen Dizé trouvera dans son civisme tous les moyens nécessaires pour approuver cette démarche ; au reste, tu es à portée d'en conférer avec lui. Mais, quant à ce qui regarde mon intérêt personnel, je m'en rapporte entièrement à tout ce que te dicteront ta prudence et ta probité.

Je fais des vœux bien sincères pour que ton secret ait la gloire de contribuer d'une manière grande et efficace au salut de la patrie.

Leblanc avait donc fait à la nation l'abandon de son procédé. Le Comité de salut public aurait dû le réserver à la nation française seule, en faire garder le secret le plus absolu ; ne le livrer qu'à des mains sûres ; le faire exploiter par Leblanc lui-même, et au nom de la nation, dans cette usine de Saint-Denis qui avait coûté tant d'efforts à fonder. Ainsi il aurait répondu, comme il l'aurait dû, au généreux abandon de Leblanc ; il aurait agi avec une vraie intelligence des intérêts nationaux. Au lieu de cela, le Comité de salut public eut le tort de donner au procédé de Leblanc la plus large publicité. En exécution d'un arrêté du Comité de salut public du 8 pluviôse an II, la publication en eut lieu dans une brochure imprimée à l'imprimerie du Comité de salut public, et les nations étrangères furent en mesure de profiter immédiatement de la force que l'invention de Leblanc mettait à leur disposition.

Voici donc Leblanc privé non seulement de l'instrument de travail créé par son génie, mais assistant à l'exploitation de ses longues et pénibles recherches par ceux-là mêmes contre lesquels on lui avait demandé d'abandonner ses privilèges. Il dut en ressentir une amère déception. Mais il avait l'âme trop haute pour que son patriotisme en ressentit les atteintes. Privé de ses modestes émoluments de 4.000 francs par an qui lui étaient assurés par l'association de Saint-Denis, il fut, à partir de ce moment, aux prises avec les difficultés matérielles de la vie. Néanmoins il fit toujours grand honneur aux différentes missions dont l'exécution lui fut confiée par le gouvernement,

Il fut successivement administrateur du département de la Seine (1792), commissaire pour l'amélioration de l'arsenal en mission à l'École militaire. Ses rapports, datés de 1793 et 1794, sont aussi nombreux que variés et attestent la compétence que Nicolas Leblanc s'était acquise en toutes les matières qui, de

près ou de loin, touchaient à ses connaissances scientifiques. Salubrité et hygiène publiques, assistance publique, travail commandé sur les machines à filer le coton, sur un atelier de constructions navales, sur l'organisation de la police civile et militaire ; membre de commissions chargées d'étudier l'établissement d'un canal devant conduire à l'arsenal : la réunion à l'Hôtel-Dieu des bâtiments de l'évêché ; la multiplication des hôpitaux ; tels furent les travaux qui occupèrent Leblanc pendant ces deux années ; fonctions gratuites dont il s'acquitta avec un désintéressement sans bornes. Les seules fonctions rétribuées qu'il remplit jamais furent celles de régisseur des poudres et salpêtres en 1794.

A cette même époque, il fut appelé à faire partie de la commission temporaire des arts où il rencontra comme collègues Vauquelin et Berthollet. Cette commission, créée par le Comité de salut public, devait s'enquérir des besoins de la nation en matière d'instruction publique, d'arts, de science, d'industrie, d'inspecter les bibliothèques départementales, de rechercher les moyens de tirer parti des richesses minières de la France.

La place de Leblanc y était marquée : il l'occupa d'une manière distinguée en y prodiguant les qualités de l'homme de science et du citoyen que nous lui connaissons. Dès ses débuts, il fut chargé d'une mission à laquelle il procéda certainement avec une poignante douleur. Lavoisier avait été exécuté le 8 mai 1794. Le grand homme avait payé de sa vie les fonctions de fermier général remplies sous l'ancien régime ; son laboratoire, confisqué au profit de la nation, devait être inventorié par la commission temporaire des arts. Leblanc fut désigné par elle pour y procéder. Avec quel serrement de cœur le commissaire remplit cette mission, avec quels regrets patriotiques il dut énumérer les témoins des travaux immortels du fondateur de la chimie moderne, c'est ce dont nous pouvons nous rendre compte en lisant la page suivante trouvée dans les papiers de Leblanc par son petit-fils. Il s'y mêle aux douleurs du citoyen une mâle énergie qui donne foi dans l'avenir et laisse même entrevoir le moyen de l'assurer.

Je conviendrai que l'instruction publique, seul moyen de rendre bon une partie des membres d'une grande société, aura nécessairement, tôt ou tard, des bases stables et un exercice plus assuré ; alors



il nous sera permis d'espérer que, dans chaque partie des sciences exactes et politiques, un nouveau génie viendra rassembler les matériaux et élever un édifice. C'est ce génie d'ordre, de constructeur, qu'il est difficile de rencontrer, et qui, dans le cerveau de Lavoisier, créa la chimie moderne, à laquelle nous sommes déjà grandement redevables, et qui nous prépare encore de nouvelles découvertes et des réformes importantes.

Vous êtes peut-être étonné de m'entendre parler ainsi de l'influence des sciences exactes sur les mœurs, le régime et les habitudes sociales d'un pays. Mais concevez-vous la possibilité d'établir de la rectitude dans les idées sans le secours de ces mêmes sciences ? de s'entendre parmi les hommes qui n'ont point acquis cette rectitude ? Pour moi, pauvre diable, qui n'ai rien appris que par le commerce ordinaire du monde, et dans une classe malheureusement bornée et surchargée, j'ai cependant compris que la vérité seule, celle qui était susceptible d'une démonstration rigoureuse, était capable de fixer notre conduite et de nous rendre bons.

Ce langage est l'expression élevée de la philosophie du XVIII<sup>e</sup> siècle, dans ce qu'elle renferme de plus moderne ; Leblanc s'y montre le disciple des grands esprits qui ont préparé nos voies, disciple inspiré par l'amour éclairé de son pays et servi par une culture de l'esprit peu commune.

L'inventaire du laboratoire de Lavoisier, dressé par Leblanc, nous a été conservé.

La pièce porte la date du 19 brumaire de l'an III. Je ne vous en donne pas lecture, les courts instants dont nous pouvons disposer ne m'en laissent pas le loisir. Mais il est intéressant au plus haut point d'y retrouver les traces des travaux les plus mémorables de Lavoisier. J'y recueille quelques citations.

A côté de vases, ustensiles et appareils de toute espèce et de quelques composés chimiques, très rares à cette époque, et qui sont aujourd'hui des plus communs, comme le phosphore, dont Lavoisier possédait 1 livre environ, évaluée par Leblanc à la somme de 50 livres, l'acide aciteux (*sic*), la potasse, l'acide sulfurique, etc., on y trouve 60 livres d'oxyde rouge de mercure, 150 livres de manganèse, une forte cornue en fonte, en deux pièces, qui rappellent les mémorables expériences de Lavoisier sur l'oxygène, et tout un appareil désigné sous le nom d'hydro-pneumatique et qui a servi aux études du grand chimiste sur les corps gazeux.

Dans la pièce du fond, est-il dit dans le procès-verbal, une cuve à

expériences hydro-pneumatiques dont le fond est en cuivre verni et monté sur un châssis de bois, cette cuve ayant 4 pieds de long, 2 pieds de large et 14 pouces de profondeur, garnie de deux tablettes et supports en cuivre étamé. Deux cuvettes en marbre qui paraissent avoir été appropriées aux expériences au mercure.

C'est en 1795 que Leblanc accomplit sa mission la plus importante. Il fut délégué par la commission temporaire des arts dans les départements du Tarn et de l'Aveyron, afin d'y faire renaître l'exploitation des mines dont celles d'Alun, à Saint-Georges, attirèrent surtout son attention. Après y avoir séjourné pendant treize mois, il en revint dans une profonde détresse, n'ayant pas été indemnisé de ses frais de voyage. On refusa même de lui payer les 5,000 livres qui lui avaient été promises pour son travail. Victime constante de son dévouement, d'une abnégation qui lui faisait négliger ses intérêts les plus légitimes et les besoins pressants de sa famille, Nicolas Leblanc était d'une modestie contre laquelle protestaient en vain ses talents et ses connaissances étendues. Pendant sa mission dans le Tarn, il s'était attiré les sympathies des habitants de ce département. La ville d'Alby possédait une chaire de professeur d'histoire naturelle. Les amis de Leblanc se préoccupaient des moyens de lui être utiles au milieu des difficultés matérielles auxquelles il était en butte, et lui offrirent avec insistance la chaire de l'École centrale. Il répond, en date du 5 frimaire an V :

Ma situation est bien décourageante ; j'avais jusqu'ici conservé l'espérance de pouvoir apprendre à mes amis qu'enfin le sort avait cessé d'exercer contre moi les rigueurs que je supporte depuis si longtemps... mais la chaire d'histoire naturelle exige des connaissances profondes qui ne sont pas à ma portée.

Leblanc fit, en 1798, des études remarquables sur le nickel, que Cronstedt avait découvert depuis peu. Il améliora le procédé de préparation et la purification de ses sels, et parvint à opérer la séparation à peu près complète des métaux et de l'arsenic qui accompagnent ce métal dans le kupfernichel. On trouve dans le cours de ces expériences une observation bien curieuse, qui semble nouvelle à cette époque ; je veux parler de la précipitation du cuivre par le fer. Voici, du reste, ce qu'en dit Leblanc lui-même dans son mémoire :

Il me reste à parler du procédé qui m'a toujours réussi pour découvrir bien sûrement le cuivre par l'immersion de lames de fer dans la dissolution. Il suffit, après les avoir laissé séjourner pendant quelques moments, de les agiter dans de l'eau pure ; de quelque manière que le phénomène s'opère, il résulte de cette lotion que le cuivre réduit s'attache au fer et que toutes les parties qui ne sont pas du cuivre et qui s'opposeraient à son apparition, restant solubles, en sont séparées et le laissent absolument à découvert.

Mais le travail le plus remarquable de Leblanc est celui qu'il fit sur les matières fertilisantes et l'utilisation des eaux vannes comme engrais. Il fut certainement poussé vers ces études par les fonctions qu'il avait remplies au département de la Seine six fois de suite, et pendant lesquelles il eut à s'occuper de questions d'hygiène et de salubrité. Mais Leblanc était, en outre, un philanthrope, et son esprit se plaisait à des travaux qui donnaient satisfaction à la fois à ses besoins scientifiques et à ses sentiments humanitaires. Son mémoire est des plus remarquables, à en juger par le rapport de Fourcroy et Vauquelin, dont il fut l'objet.

En effet, Vauquelin et Fourcroy constatent que Leblanc a démontré l'influence prédominante de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux dans le résidu des déjections, employé comme engrais.

M. Leblanc établit comme chose certaine, disent les conclusions du rapport, que l'ammoniaque et même les sels ammoniacaux, seuls résultats en grande partie de la décomposition des substances animales, sont principalement ceux qui, dans les fumiers, agissent comme engrais.

Le résidu évaporé des matières fécales contenant des sels ammoniacaux doit, par cela même, produire un excellent engrais.

Les vannes, les urines et autres fluides de cette espèce, contenant aussi beaucoup de sels ammoniacaux, et étant par conséquent susceptibles de fournir une grande quantité d'ammoniaque, ne doivent pas être perdus ; mais on doit les recueillir pour les faire servir à la fabrication du muriate d'ammoniaque, dont l'usage dans les arts est aujourd'hui très étendu,

Leblanc paraît avoir trouvé des procédés sûrs et économiques pour obtenir de ces fluides le produit ammoniacal qu'ils contiennent.

..... Leblanc a contribué à éclairer la théorie des engrais, et de l'autre, a prouvé la possibilité d'utiliser des matières qui sont toujours abandonnées et causent beaucoup de tourment lorsqu'il s'agit de s'en débarrasser.

Au moment où Leblanc faisait ses expériences qui ont tracé la voie à suivre pour l'utilisation des eaux vannes, il ne se doutait pas que sa première invention, celle de la soude artificielle, exercerait sur l'agriculture une action autrement importante. C'est à l'invention de la soude artificielle, à l'emploi qu'elle demande de grandes quantités d'acide sulfurique, que nous sommes redevables des premières fabriques de cet acide. La fabrication de l'acide sulfurique, si considérable aujourd'hui, qui est devenue la base de toute l'industrie chimique, au point que la quantité produite dans un pays peut servir de criterium à son développement industriel, cette fabrication est née dans les fabriques de soude. C'est en vue de la production de la soude que les chambres de plomb ont été installées avec tous leurs accessoires ; et, si l'industrie des engrais existe aujourd'hui sur la vaste échelle que nous connaissons, c'est à l'invention de Leblanc qu'elle le doit ; elle repose avant tout sur la fabrication du superphosphate de chaux préparé par l'action de l'acide sulfurique sur les phosphates naturels.

Leblanc fit encore dans cette même année 1798 plusieurs travaux sur la cristallotechnie. Voici, du reste, la liste de ses principales publications qui, toutes, dénotent chez leur auteur une capacité singulière d'appliquer la science à l'industrie ou aux besoins de la vie.

Mémoire sur la mise en œuvre de tous les métaux dans le département de la Loire.

Mémoire sur les moyens d'augmenter la fabrication des armes.

Mémoire sur un nouveau système de peinture pour la conservation des bois.

Mémoire sur moyen d'extraire le charbon de la tourbe et rapport sur l'exploitation d'une tourbière.

Mémoire sur un enduit de bitume pouvant être appliqué sur des feuilles de carton et pouvant servir de couverture à des constructions légères.

Plusieurs articles dans les *Annales des arts et manufactures* sur l'industrie de la soude, la purification du carbonate, son emploi dans les verreries et le blanchiment, etc.

Nous avons terminé l'examen de la carrière scientifique de Nicolas Leblanc ; il me reste à vous retracer les dernières années de sa vie, années si pénibles, qui nous montrent un exemple singulièrement attristant de l'ingratitude des hommes.

En l'an VI, Nicolas Leblanc ayant réuni 317 suffrages est proclamé second député par le département de Paris, section de Saint-Denis et il va prendre place au Conseil des Anciens (1). C'est la seule récompense qu'il rencontra jamais dans le cours de sa carrière; il dut penser que cette élection lui permettrait enfin d'obtenir la justice qui lui était due et de rentrer en possession de son usine. Mais, malgré les situations considérables qu'il avait occupées, malgré ses fonctions administratives, en dépit de sa position politique, Leblanc est toujours resté sans influence, Ses réclamations réitérées, ses sollicitations pressantes restèrent sans effet. Cependant le 9 ventôse an VII (1799) le ministre de l'intérieur lui accorde à titre de récompense nationale la somme dérisoire de 3,000 francs. La détresse de Leblanc était si grande qu'il accueillit avec satisfaction la décision ministérielle; mais, comme nous l'avons constaté dans le cours de cette lamentable histoire de sa vie, le sort avait dès longtemps dési-

(1) Sur la foi du biographe de Leblanc, M. Anastasi, son petit-fils, j'ai cru et dit que Leblanc avait siégé au Corps législatif de l'an VI (Conseil des Anciens). Mais n'ayant pas trouvé son nom à l'*Almanach national* des ans VI et VII, des doutes sur l'authenticité de ce fait ont surgi chez moi. J'ai demandé à M. Anastasi sur quels documents il s'était appuyé. M. Anastasi m'a indiqué un procès-verbal d'élections, se trouvant aux Archives nationales et qui lui avait été communiqué. Ce procès-verbal qui m'a été communiqué également constate, en effet, qu'aux élections du 28 germinal an VI, l'assemblée électorale tenue au ci-devant Oratoire, sous la présidence de Génissieu, a élu membres du Conseil des Anciens, Nicolas Leblanc, Monge, Biauzat, Gohier, Roger Ducos, Sijas et Dupuch

L'élection de Nicolas Leblanc au Conseil des Anciens par 317 voix sur 363 votants paraissait donc bien établie.

Mais des recherches que j'ai faites, il résulte qu'une autre assemblée électorale, scissionnaire, comme il s'en était formé un certain nombre dans les départements, s'est tenue, au même moment, à l'Institut national. Les opérations de l'assemblée scissionnaire de l'Institut ont été validées, tandis que celles de l'assemblée mère de l'Oratoire ont été annulées, comme le constatent les procès-verbaux imprimés des séances du Conseil des Cinq-Cents, séance du 17 floréal an VI (p. 440 des procès-verbaux).

L'élection de l'Institut fut validée, et celle de l'Oratoire annulée au Conseil des Anciens, conformément à la décision du Conseil des Cinq-Cents, à la séance du 18 floréal (procès-verbaux imprimés du Conseil des Anciens, 18 floréal an VI, p. 287).

Le 19 floréal, le Conseil des Cinq-Cents, à la suite de l'envoi d'un message du Directoire exécutif, annula, en bloc, toutes les décisions antérieures à l'égard des élections du 18 germinal, et en soumit les opérations à un

gné Leblanc comme une victime destinée à défier toute comparaison avec les hommes les plus déshérités. Sur les 3,000 francs il n'en reçut jamais que 600, et, en présence de ses réclamations et des rappels qu'il adressait au ministre, il reçut une de ces réponses banales dont le ton ne jure pas avec celles que nous sommes quelquefois exposés à recevoir aujourd'hui encore, à propos de démarches moins justifiées et de situation certainement beaucoup moins intéressantes. Le ministre Quinette lui répond donc, en date du 24 messidor :

Je prends, citoyen, le plus grand intérêt à votre situation ; mais, quelle que soit ma bonne volonté, l'état des finances ne me permet pas de vous faire compter de suite la somme qui vous reste due. Je désire, citoyen, que les circonstances deviennent plus favorables. Je n'oublierai pas les titres que vos travaux vous donnent à la bienveillance de la République.

L'année suivante, Leblanc, s'étant adressé au Directoire, reçut

nouvel examen, à la suite duquel les élections faites à Paris, à l'Institut, furent validées une seconde fois et celles de l'Oratoire annulées.

Le 22 floréal, le Conseil des Anciens, saisi de la même question, confirma le vote du Conseil des Cinq-Cents (procès-verbaux, p. 317 et 363). Les élus de l'Institut furent proclamés et par conséquent l'élection de Leblanc, faite à l'Oratoire, fut définitivement invalidée.

Les élus proclamés membres du Conseil des Anciens étaient : Lenoir-Laroche, Rousseau, membre actuel du Conseil des Anciens, pour trois ans ; Rivaux et Albert, juge au tribunal de cassation pour deux ans ; Huguet, président de la 4<sup>e</sup> administration municipale de Paris, Gorneau, Arnould, pour un an. Cette décision a été définitive.

L'erreur de M. Anastasi est très explicable. Dans plusieurs circonstances, notamment dans une lettre adressée au ministre de l'intérieur, en 1805, Leblanc a rappelé qu'il avait été nommé avec Cambacérés, Van VI, au Corps législatif. C'était, sans doute, pour lui, une recommandation auprès du ministre, à cause de la grande situation politique qu'avait prise Cambacérés, que de rappeler qu'il avait été associé avec ce dernier dans les luttes politiques sous le Directoire. Mais nulle part Leblanc ne laisse entendre qu'il a siégé au Corps législatif ; il se borne à dire qu'il a été nommé, et, comme nous l'avons vu, sa nomination à l'assemblée électorale de l'Oratoire, qui était l'assemblée électorale légale, non scissionnaire, avait été réelle. Son petit-fils, devant la déclaration répétée de Leblanc, s'est adressé aux archives où l'on a trouvé le procès-verbal de l'assemblée de l'Oratoire ; il semblait donc qu'il ne subsistât aucun doute, et M. Anastasi pouvait se regarder comme autorisé à dire que son aïeul avait fait partie du Conseil des Anciens.

L'échec de Leblanc, dans cette circonstance, est une infortune de plus ajoutée à toutes les autres qui l'ont assailli pendant sa vie.

une réponse analogue quant aux 2400 fr. qui lui étaient dus ; le ministre ajoutait qu'il soumettait au ministre des finances la question relative à l'usine de Franciade (c'était alors le nom de Saint-Denis). Mais le temps passait, et les besoins de Leblanc et de sa famille subsistaient et augmentaient. Des démarches, appuyées par Fourcroy en l'an IX, donnèrent lieu à une lettre adressée par Leblanc à Chaptal, alors ministre (décembre 1801). Elle est digne de vous être lue tout entière, car elle est touchante au plus haut degré et résume admirablement la vie si bien remplie de son auteur.

16 frimaire, an IX.

Citoyen ministre,

Par votre lettre du 11 de ce mois vous me demandez des renseignements sur les 3,000 francs qui m'avaient été accordés et dont le citoyen Fourcroy a bien voulu vous parler. Vous savez que le gouvernement fit imprimer, en l'an III, le rapport de ses commissaires, les citoyens Darcet, Pelletier et Lelièvre, sur différents moyens d'extraire la soude des sels neutres qui la contiennent ; que mon procédé, au mépris des engagements que j'avais contractés, du brevet d'invention dont j'étais revêtu, au mépris d'un arrêt de l'Assemblée nationale, y fut publié avec une sorte de priorité. Parmi les auteurs qui obtinrent des récompenses, celui qui obtint le moins eut cependant une somme de 10,000 francs ; ce fut Malherbe.

François de Neufchâteau, instruit de la justice de mes réclamations et de mon infortune, prit une décision que sa lettre du 9 ventôse an VII, dont je joins ici copie, vous fera connaître.

Je n'ai jamais touché que 600 francs sur cette somme. Le même ministre m'avait nommé, dans le courant de l'an, membre du conseil de conservation, dans lequel deux places vquaient alors ; mais son successeur céda à des intrigues qui se sont opposées à mon installation et fit remplir ma place par un autre.

Les copies de deux lettres de Quinette vous feront aussi connaître les dispositions et l'état de la première affaire pendant son administration.

A votre arrivée au ministère, j'ai eu l'honneur de vous adresser une pétition, et, le 2 de ce mois, vous m'avez fait celui de me répondre qu'il n'existait aucuns fonds pour l'arriéré des années VII et VIII, et qu'aussitôt que ceux qui étaient demandés seraient faits, vous vous occuperiez de ma réclamation. Il est pénible d'avoir à parler de soi, mais il est des cas où la modestie a trop d'inconvénients, puisqu'elle pourrait nuire à des enfants déjà malheureux et auxquels nous devons tous nos soins. J'ai servi mon pays, si ce n'est avec une grande dose de lumière, c'est avec le zèle et tous les

efforts dont j'étais capable, et il est aisé de voir que je ne me suis jamais occupé de ma fortune particulière. Six fois j'ai été nommé à l'administration du département; j'ai été nommé membre des commissions des hôpitaux, de la commission temporaire des arts et métiers, pendant tout le temps que ces deux autorités constituées ont existé; membre de l'agence des poudres et salpêtres; nommé à la représentation nationale en l'an VI, commissaire du gouvernement dans plusieurs occasions, notamment dans les départements du Parn et de l'Aveyron où, sous une réquisition du Comité de Salut public, j'ai passé treize mois dans la plus grande gêne. J'étais aux frais du concessionnaire des mines que vous connaissez, et le résultat a été ma ruine entière. Morlhon est condamné à me payer 5,000 francs que je ne toucherai jamais, à moins que quelque autorité bienveillante voulût s'en mêler.

La condamnation de d'Orléans a donné lieu à un séquestre qui subsiste encore et qui a paralysé la manufacture de soude que j'avais établie à Franciade, et dont l'importance vous est bien connue.

Voilà, citoyen ministre, un aperçu général que je vous prie de me pardonner. Je suis sans place et sans moyen d'existence, et je ne crois pas avoir jamais mérité un pareil sort. J'ai touché les 300 francs que votre humanité a bien voulu me faire recevoir.

Il y a bien des choses à retenir de cette lettre navrante et cependant si sobre. L'Assemblée nationale avait donc voulu que le secret sur le procédé Leblanc fût gardé. Pourquoi le Comité de salut public le fit-il publier? Comment se fait-il que des rapporteurs comme Darcet, qui était l'ami de Leblanc, qui connaissait son procédé de longue date, consentirent à introduire dans leur rapport ce qui devait rester la propriété de la nation, ainsi que l'avait voulu l'Assemblée nationale? On ne peut que se livrer à des suppositions. Mais il faut croire qu'il est intervenu dans cette affaire des intérêts peu respectables qui sont parvenus à fausser le jugement et l'opinion des membres du Comité de Salut public.

Le second point à retenir, c'est la récompense de 10,000 francs donnée à Malherbe. Le procédé du père Malherbe avait certainement de la valeur; et il est probable que, sans la découverte de Leblanc, il serait devenu, pour quelque temps du moins, le procédé universel de l'industrie de la soude, car, repris en 1855 par Emile Kopp, il a été exploité sur une grande échelle et pendant plusieurs années dans l'usine de M. Blyte, en Angleterre. Mais le procédé de Leblanc lui était supérieur; cependant



Malherbe a été récompensé, tandis que l'infortuné Leblanc n'a rien obtenu.

Enfin la misère de Leblanc était tellement grande qu'il se trouva heureux de recevoir « de l'humanité de Chaptal » une somme de 300 francs.

Il me semble qu'il n'y a rien à ajouter à ce triste aveu.

En 1801, Leblanc, par un arrêté du ministre des finances, est remis en possession provisoire de la fabrique de Saint-Denis, après dix années entières perdues pour tout le monde. Il pouvait y reprendre le travail, quoique l'usine, par suite du séquestre mis sur les biens de d'Orléans, restât propriété provisoire de la nation. — Il fallait des fonds, et il n'en avait pas. — Il s'adressa à Shée et à Dizé, ses anciens associés ; mais ceux-ci étaient en place, le premier au conseil d'État et le second comme pharmacien en chef des hôpitaux, ils n'étaient pas disposés à se lancer dans une aventure industrielle ; il s'adressa à des bailleurs de fonds tout en procédant à la liquidation de l'ancienne société vis-à-vis de l'État auquel il avait à réclamer une indemnité pour les ustensiles et marchandises que l'État avait vendus et qui avaient appartenu à l'ancienne société. Il se passa ainsi quelques années au bout desquelles Leblanc, dont la détresse grandissait et que l'impuissance de sortir de cette terrible situation rendait désespéré, après avoir fait maintes démarches nouvelles auprès du gouvernement et obtenu enfin, en 1805, une décision du tribunal de la Seine qui lui attribuait à titre d'indemnité une somme de 52,000 francs dix fois insuffisante, et qui, jamais, ne lui a été payée par aucun gouvernement, Leblanc, dis-je, découragé, se donna la mort le 16 janvier 1806, en se tirant un coup de pistolet. Le suicide est venu terminer la carrière d'un Français, auteur d'une des plus glorieuses découvertes de l'industrie dont il avait fait le généreux abandon à la nation, après une vie consacrée tout entière au service de la patrie, et, comme il l'avait dit lui-même, avec sa noble simplicité, sans qu'il se fût jamais occupé de sa fortune personnelle.

Le procédé de Nicolas Leblanc consiste, comme vous le savez certainement, à calciner un mélange de sulfate de soude, de craie et de charbon. Le produit de la calcination est une substance dont la composition est resté inconnue pendant longtemps mais qui donne, lorsqu'on la traite par l'eau, une dissolution

alcaline de soude, renfermant, à peu de chose près, et à l'état alcalin, tout le sodium du sulfate de soude, tandis que le calcium se retrouve dans le résidu insoluble.

Lorsque l'Académie des sciences, en 1787, attira, par la fondation d'un prix, l'attention des chercheurs sur l'extraction de la soude du sel marin, Leblanc comprit sans doute que les propriétés chimiques du chlorure de sodium lui interdisaient de songer à sa transformation directe, ou du moins risquaient de lui rendre plus difficile la découverte à l'étude de laquelle il s'attachait. Il ne fit du reste qu'entrer dans la voie ouverte en 1777 par le père Malherbe et suivie ensuite par la majorité des concurrents pour le prix de 1787. Le père Malherbe, dont je vous parlais il y a quelques instants, avait eu l'idée de calciner un mélange de sulfate de soude, d'oxyde de fer et de charbon. Par ce procédé on obtient une masse noire dont l'eau extrait de la soude alcaline, et il reste un résidu insoluble de sulfure de fer. Ce procédé, repris et perfectionné par M. Kopp en 1855, a été employé par M. Blyte en Angleterre, où je l'ai vu mis en œuvre. La soude obtenue était de très bonne qualité; mais les rendements étaient médiocres, parce que, malgré des lavages réitérés, le sulfure de fer retenait, sans doute à l'état de combinaison, des quantités importantes de sodium. Mais il me semble que, si le procédé Leblanc n'était pas apparu, celui du père Malherbe aurait eu un avenir.

En 1789, de la Métherie, poursuivant le même but, recommandait la calcination d'un mélange de sulfate de soude et de charbon qu'il traitait ensuite par l'acide acétique, et il calcinait l'acétate de soude pour le transformer en carbonate. Ce procédé était trop coûteux, l'acide acétique étant perdu.

Enfin Leblanc, dans la même année, eut l'idée d'ajouter de la craie au mélange précédent, ce qui changea toute la réaction, car il obtint directement le carbonate de soude. Son brevet, pris en 1791, par conséquent après deux années d'expériences, indique, fait remarquable, les proportions des matières premières telles qu'elles sont employées aujourd'hui encore. Le procédé a été constitué d'un jet: il n'a plus varié que dans les questions de détail. Chose non moins remarquable, la théorie de ce procédé est restée ignorée; malgré bien des recherches, jusqu'à l'année 1864, et cependant elle est des moins compliqués; peut-être est-ce pour cette raison, car les chimistes se sont perdus dans la recherche.

Quelle est la composition de la soude brute, c'est-à-dire de la substance gris noirâtre qui provient de la calcination du sulfate de soude, de la craie et du charbon? Berzélius, le premier, hasarda une hypothèse; la connaissance profonde qu'il avait des propriétés des substances employées et des substances obtenues le mit sur les traces de la vérité. Il dit : il se forme du sulfure de calcium peu soluble dans l'eau et du carbonate de soude dont l'acide carbonique est fourni par la réduction du sulfate. La première partie de son hypothèse répondait à la vérité, la seconde était erronée; mais tous les chimistes qui, depuis Berzélius, se sont occupés de cette question ont accepté l'erreur et repoussé la première partie, c'est-à-dire la vérité.

Thénard, ne connaissant pas le peu de solubilité du sulfure de calcium, fit l'hypothèse d'un composé de sulfure uni à la chaux. Dumas, développant cette erreur, toujours à l'état hypothétique, disait que le sulfate de soude et la craie se transforment mutuellement par double décomposition, et que le sulfate de chaux une fois formé se transforme en sulfure qui forme avec l'excès de chaux un oxysulfure insoluble. Une fois l'oxysulfure inventé, tout le monde se jette dans cette voie. Et cependant l'hypothèse de Dumas était de tous points erronée. Il n'y a pas de décomposition entre le sulfate de soude et la craie lorsqu'on les calcine seuls, et il n'existe pas d'oxysulfure dans la soude brute.

Gmelin admet aussi l'oxysulfure; mais où il tombe juste, c'est quand il dit qu'une fois le sulfure de sodium formé, il y a double décomposition entre celui-ci et la craie.

Jusque-là, tout est hypothèse; les expériences manquent. C'est M. Unger, en 1847, qui a fait et publié les premiers essais destinés à nous éclairer. Malheureusement M. Unger s'est heurté, dès le commencement, à une difficulté qu'il a cherché à tourner au lieu de la vaincre. Il n'a jamais réussi à produire de la soude dans des creusets; il a donc fait intervenir dans ses équations les produits gazeux de la combustion, leur humidité et donné une théorie d'une complication qui n'a aucun rapport avec la vérité.

M. Kynaston, se basant sur des analyses de résidus ou marcs de soude, a supposé, sans raison, que le calcium s'y trouve à l'état de carbonate et sulfure combinés à l'état insoluble.

Mais, c'est M. Gossage qui, en 1861, s'est affranchi, le premier, de cette idée d'un composé oxysulfuré insoluble, et qui a tant retardé la connaissance de la théorie vraie. Il prétend, avec raison, comme le pensait Berzélius, que le sulfure de calcium est suffisamment insoluble pour qu'il soit inutile de recourir à la formation de composés hypothétiques. Enfin, comme la présence d'une certaine quantité de soude caustique dans les dissolutions de la soude brute avait été la cause de grandes erreurs dans les travaux des chimistes qui l'avaient précédé, M. Gossage admit que cette soude caustique se forme pendant la dissolution de la soude brute dans l'eau, ce qui est aussi parfaitement établi aujourd'hui. Les deux hypothèses de M. Gossage (car ce n'était que des hypothèses, M. Gossage ne les ayant pas appuyées d'expériences), ont été confirmées par les expériences postérieures.

Tel était l'état de la question concernant la théorie de la préparation de la soude brute en 1862, lorsque j'entrepris de l'étudier afin de la faire sortir des incertitudes. Il est toujours plus facile de démontrer une vérité nouvelle, qui n'a jamais été ni combattue ni contestée, que de réfuter des théories erronées pour leur substituer la vérité. Je le sentis bien. Le plus difficile ne fut pas d'établir ce qui se passe dans le four à soude et ce que devient la soude brute lorsqu'on la traite par l'eau ; la tâche la plus ardue était de redresser des erreurs longtemps admises, et de faire tomber des idées préconçues, devant des faits assez nombreux et assez probants pour emporter la conviction de tous. Lorsque je publiai mes recherches, je trouvai un contradicteur dans Emile Kopp ; mais Pelouze, ayant répété quelques-unes de mes expériences, me donna raison ; depuis cette époque, la théorie de la soude est établie.

Une difficulté contre laquelle se sont heurtés plusieurs chimistes, c'est l'impossibilité dans laquelle ils se sont trouvés de fabriquer de la soude dans des creusets. Au lieu de chercher la cause de cet insuccès, ils ont déclaré que les gaz provenant du foyer de la combustion et qui passent sur la soude brute pendant sa préparation doivent intervenir dans la réaction. Mais grande était leur erreur. Ils oubliaient ou ignoraient que les premières expériences de Leblanc lui-même ont été faites dans des creusets. Voici, en effet, comment il décrit l'opération dans le paquet cacheté qu'il avait déposé, le 27 mars 1790, chez le notaire Brichard.

On prend une quantité donnée de sel de Glauber, la moitié de son poids de craie et le quart du poids de ce même sel de charbon en poudre; le tout bien mêlé et pulvérisé; on le met dans des creusets, etc.

En répétant l'expérience de Leblanc, telle qu'il la décrit, on obtient le résultat qu'il annonçait, parce que les proportions des matières premières sont convenables. Mais plus tard, ayant reconnu à l'expérience que l'emploi des fours à réverbères est plus avantageux que celui des creusets, il dut modifier les proportions, et, dans son brevet du 25 septembre 1791, il indique les suivantes, qui, depuis lors et jusqu'à ce jour, n'ont que peu ou point varié :

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Sel de Glauber.....      | 100 livres. |
| Terre calcaire pure..... | 100 —       |
| Charbon en poudre.....   | 50 —        |

Eh bien, si l'on prend ces proportions de matières, on échoue absolument dans les creusets, qui fournissent un mélange n'ayant aucun rapport avec la soude brute.

L'explication en est très simple. Lorsqu'on opère dans les fours à réverbère, le charbon destiné à opérer la réduction du sulfate de soude, exposé à la flamme directe du foyer, se consume partiellement, sans effet sur le sulfate; il est donc nécessaire, pour obtenir la réduction complète du sulfate et sa transformation en sulfure, d'ajouter au mélange étalé sur la sole du four un excès considérable de charbon. Le brassage de la matière en fusion met en contact les particules des corps divers dont est composé le mélange. Dans les creusets, les choses se passent différemment. Il faut réduire considérablement la dose du charbon, sans quoi la masse reste infusible et inerte; les particules charbonneuses empêchent le mélange des matières de se faire, et, comme il n'y a pas de brassage, la craie ne peut agir sur le sulfure de sodium formé. Lorsqu'on réduit le charbon aux proportions voulues, l'opération dans les creusets donne le résultat cherché. C'est ce que Leblanc lui-même avait déjà observé, puisqu'il indique 50 livres de charbon sur 100 livres de sulfate pour les opérations faites dans le four à réverbère et seulement 25 livres, c'est-à-dire la moitié, pour celles faites dans des creusets. Mais les chimistes qui ont échoué en

employant les creusets avaient négligé d'observer cette différence.

En démontrant que la soude brute peut être produite dans des creusets, et se rappelant, en 1864, que Leblanc a fait sa découverte en se servant de creusets, j'ai démontré que l'intervention des gaz du foyer dans la réaction n'existe pas, et que cette dernière est due uniquement au contact des particules matérielles en présence. Ainsi tombait la théorie compliquée d'Unger, déduite d'un travail considérable, mais où les déductions d'expériences nombreuses, exactes, minutieuses, ont été faussées par une idée préconçue et absolument erronée. Comme tous les chimistes, M. Unger croyait à l'existence, dans la soude brute, d'un oxysulfure de calcium insoluble, et, comme eux, il cherchait, par des analyses, à découvrir le secret de si mystérieuses réactions. Lorsqu'on traite la soude brute par l'eau, la dissolution obtenue renferme de la soude caustique. Comment se forme cette soude caustique dans le four à soude, se demandait-on? Et les théories les plus étranges naissaient de cette observation mal faite. De la présence de la soude caustique dans la dissolution, on en concluait à l'existence de la soude caustique, sans doute anhydre, dans la soude brute. Toutes les analyses de cette époque, qui ont précédé la publication de mon mémoire de 1864, celles d'Unger, Muspratt, Richardson, Brown, Stohmann, etc., font figurer l'hydrate ou l'oxyde de sodium parmi les éléments constitutifs de la soude brute. Ce n'est qu'après la publicité donnée à mes expériences qu'on a renoncé à cette erreur. Gossage avait bien dit, avec une heureuse prévision, que la soude caustique ne préexistait pas dans la soude brute; mais comme son opinion n'était appuyée que par une expérience qui ne prouvait rien, elle resta sans effet.

Si l'on enlève aux anciennes idées qui ont régné sur les réactions du four à soude, les deux erreurs sur lesquelles elles ont vécu pendant si longtemps, à savoir l'hypothèse d'un oxysulfure de calcium insoluble et celle de l'existence de l'oxyde de sodium ou de l'hydrate, les faits se présentent aux yeux du chimiste avec une telle simplicité que la théorie en découle presque sans efforts. C'est ce que mes expériences de 1864 ont mis hors de doute. J'ai démontré, en effet, que la réaction du sulfate de soude sur la craie et le charbon donne d'abord du sulfure de sodium, qui, par double décomposition avec la craie,

donne naissance, molécule pour molécule, à du carbonate de soude et à du sulfure de calcium. La soude brute se compose donc essentiellement d'un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium, d'où l'eau extrait le premier sel, le second y étant presque insoluble. Quand à la soude caustique qui se rencontre dans la dissolution, elle provient tout simplement de l'action du carbonate de soude, au sein de l'eau, sur la chaux, provenant elle-même de l'excès de craie que, suivant les indications de Leblanc, on emploie toujours. Cet excès de craie est ajouté au mélange parce qu'il a une influence heureuse sur la pureté et sur la coloration du sel de soude, d'abord en augmentant dans le four à soude les points de contact du sulfure de sodium avec la craie, et ensuite en produisant de la soude caustique dont la présence dans les liquides retarde la réaction ultérieure du carbonate de soude dissous sur le sulfure de calcium; c'est M. Kolb qui a établi ce dernier point. Si l'emploi d'un excès de calcaire est favorable à la qualité du produit, il n'en est pas de même pour la quantité, car des expériences que j'ai fait connaître en 1872 ont établi que les pertes de sodium éprouvées pendant la préparation de la soude par le procédé Leblanc sont proportionnelles à l'excès de calcaire employé, c'est-à-dire à la chaux caustique de la soude brute, parce qu'il se forme un composé insoluble renfermant du sodium, du calcium et de l'acide carbonique, et qui reste mélangé au sulfure de calcium impur de la charrée de soude.

Le procédé Leblanc a été la cause de bien des découvertes utiles à l'industrie. Je vous ai déjà parlé de la fabrication de l'acide sulfurique, née de la nécessité de transformer préalablement le chlorure de sodium en sulfate. Mais cette première opération elle-même a été féconde en résultats, par la production de l'acide chlorhydrique qui n'a pas tardé à être transformé en chlore et à devenir une matière première des plus précieuses dans une foule d'emplois industriels. Cet acide, d'un prix très élevé avant l'invention de Leblanc, est tombé, par suite de cette découverte, à des prix excessivement bas, car il n'est qu'un sous-produit dont les fabricants ont même souvent été embarrassés. Il n'y a pas bien longtemps, il existait des usines qui, fabriquant la soude Leblanc, perdaient en partie ou en totalité l'acide chlorhydrique produit par la décomposition du chlorure

de sodium. Mais les circonstances actuelles ont changé les conditions dans lesquelles se trouvaient ces usines. La concurrence du sel de soude, dit à l'*ammoniaque*, qui a fait baisser de moitié le prix du sel de soude, ne permet plus aux fabricants anciens de maintenir leur fabrication sans compter l'acide chlorhydrique pour une certaine valeur; car le prix de revient du sel de soude dépend de la valeur attribuée à son sous-produit chloré. Mais il est évident que cette valeur est ou sera déterminée par l'exercice de l'offre et de la demande. Le chlorure de sodium, quel que soit le procédé mis en usage pour le transformer en soude, est la source naturelle et, pour ainsi dire, unique du sodium; il ne fournit jusqu'à présent, par l'emploi du procédé dit à l'*ammoniaque*, que de la soude: et l'élément chlore est perdu. On a cherché à lui enlever cette cause d'infériorité relative, en remplaçant la chaux par la magnésie dans la décomposition du chlorhydrate d'*ammoniaque*, provenant de la décomposition du chlorure de sodium par le bicarbonate d'*ammoniaque*; mais jusqu'à présent il n'est pas à ma connaissance que ces expériences aient été suivies d'un résultat favorable. Sous ce rapport le procédé Leblanc a donc conservé sa supériorité. Néanmoins l'établissement des fabriques de soude à l'*ammoniaque* a gravement compromis l'existence des anciennes usines. Le prix de l'acide chlorhydrique ne s'est élevé que dans une mesure insuffisante, et, si son cours actuel se maintient encore pendant quelque temps, il est probable que nous verrons sinon disparaître, du moins diminuer encore la production du sel de soude par le procédé Leblanc. Et cependant la force des choses amènera le relèvement du prix de cet acide et des produits chlorés, si l'on ne réussit pas plus à l'avenir qu'on n'a réussi dans le passé, à utiliser le chlore du chlorhydrate d'*ammoniaque* fourni par le nouveau procédé. Mais il faut attendre que la production du sel de soude à l'*ammoniaque* soit devenue assez considérable, et que celle du sel de soude par le procédé Leblanc ait assez diminué pour que la différence entre les besoins de l'élément chlore et sa production soit renversée à l'avantage du producteur d'acide chlorhydrique. Le retard subi par ce mouvement naturel et forcé est dû à un fait nouveau qui s'est produit depuis l'apparition du procédé à l'*ammoniaque*. La soude caustique, qui, avant la découverte de l'alizarine artificielle, avait un débouché assez restreint, a trouvé, depuis une



quinzaine d'années, un emploi des plus considérables. Bien des fabriques, en Angleterre d'abord, puis en Allemagne, qui produisaient exclusivement du sel de soude, se sont transformées en fabriques de soude caustique, en sorte que le procédé Leblanc est devenu aussi précieux pour la préparation de ce corps qu'il l'avait été pour la préparation du sel de soude. Pour la soude caustique, la concurrence du procédé à l'ammoniaque n'existant pas, les prix de ce produit se sont maintenus à un taux assez élevé pour permettre au fabricant d'attribuer à l'élément chlore une valeur peu considérable. Il en est résulté pour les fabricants de sel de soude par le procédé Leblanc une situation des plus critiques. Ils ont eu, d'un côté, pour le sel de soude, la concurrence du procédé à l'ammoniaque, et pour l'acide chlorhydrique et les produits chlorés celle des fabriques de soude caustique. Le maintien de l'emploi du procédé Leblanc pour la préparation de la soude caustique paraît assuré, mais son maintien pour la préparation du sel de soude est plus problématique.

La question est de savoir si le développement de l'emploi de la soude caustique deviendra suffisant pour que sa production balance les besoins de l'acide chlorhydrique et des produits chlorés. Dans ce cas il n'y aurait plus que deux espèces d'usines à soude ; les unes produiraient exclusivement le sel de soude, et les autres la soude caustique avec ses sous-produits renfermant l'élément chlore. Jusqu'à présent les besoins de l'industrie 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 continuera, malgré le procédé à l'ammoniaque, à fabriquer du sel de soude par le procédé Leblanc. Seulement il faudra, pour que les anciennes fabrications puissent subsister, que les prix de l'acide chlorhydrique et du chlore soient considérablement augmentés, afin de faire descendre d'autant le prix de revient du sel de soude. La rareté de l'acide et du chlorure de chaux amèneront forcément cette conséquence. On compte généralement que, par l'emploi du procédé Leblanc, on obtient pour une partie de sel de soude deux parties d'acide chlorhydrique à 20° Baumé. Si le prix coûtant du sel de soude à l'ammoniaque est, dans les conditions actuelles, de 5 francs par 100 kilogrammes au-dessous du prix coûtant du sel Leblanc, il arrivera forcément un jour ou l'autre que le prix de

vente de l'acide chlorhydrique s'élèvera de 2 fr. 50 par 100 kilogrammes et le chlorure de chaux de 7 francs.

En résumé, tant que l'on n'aura pas trouvé le moyen de tirer parti de l'élément chlore du chlorure de sodium employé pour la fabrication du sel de soude à l'ammoniaque, le procédé Leblanc subsistera, et nous lui serons encore redevables de fournir à la consommation du monde le chlore dont il a besoin.

Je ne m'étendrai pas sur les divers perfectionnements, d'ordre surtout mécanique, qui ont été apportés au procédé Leblanc, notamment par l'emploi des fours tournants, et je me bornerai à mentionner les efforts qui ont été faits pour utiliser les résidus de cette fabrication, si encombrants, et qui emportent avec eux, en pure perte, tout le soufre de l'acide sulfurique que renfermait le sulfate de soude employé. On a trouvé le moyen d'extraire une partie de ce soufre en traitant par l'acide chlorhydrique les marcs de soude, préalablement modifiés par une transformation moléculaire qui s'opère au sein de leur masse lorsqu'on les laisse entassés pendant quelques semaines et à l'abri de l'air. La matière ainsi transformée s'échauffe lorsqu'on la met en contact avec l'air, et, lessivée, fournit un mélange de polysulfures et d'hyposulfites qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit un abondant dépôt de soufre.

Les progrès principaux dans cette branche de la fabrication de la soude sont dus à M. Schaffner; mais c'est M. Buff qui, le premier, a eu l'idée d'une pareille application. L'extraction du soufre des résidus de soude par l'acide chlorhydrique n'est pas appelée à un long avenir. L'abaissement constant du prix du soufre dans la pyrite et l'augmentation probable du prix de l'acide chlorhydrique ne tarderont pas à la rendre désavantageuse. Il en serait autrement si le nouveau procédé de M. Schaffner, modifié par M. Chance, donnait des résultats favorables. Dans ce procédé l'acide chlorhydrique est remplacé par le chlorure de magnésium, et c'est le même chlore qui sert indéfiniment en faisant la navette entre le calcium et le magnésium.

D'après M. Weldon, dont le nom est intimement attaché à l'emploi du procédé Leblanc, car on lui doit la régénération du manganèse, on aurait produit, en Europe pendant l'année 1882, 545 millions de kilogrammes de sel de soude par le procédé

Leblanc, et 162 millions par le procédé à l'ammoniaque, soit déjà plus du quart de la consommation totale.

En France, la proportion est renversée ; on y fabrique plus de sel de soude à l'ammoniaque que de sel de soude Leblanc. En 1881, la France a produit 93 millions de kilogrammes du premier et seulement 50 millions du second. Il est certain que la production du sel de soude Leblanc a déjà considérablement diminué en France, tandis que celle du produit à l'ammoniaque s'est développée d'une manière extraordinaire. Le bas prix de ce produit en a doublé la consommation dans l'espace de quinze années ; car l'emploi du sel pour la fabrication de la soude qui, en 1869, était de 100,000 tonnes, déduction faite de la consommation de l'Alsace-Lorraine, est monté en 1883 à 200,000. C'est certainement un grand bienfait dû à l'installation du nouveau procédé. Il est remarquable de constater que, pendant que cette augmentation de production avait lieu chez nous, nos importations et nos exportations en soude n'ont varié que d'une manière insignifiante, en sorte qu'elle doit être attribuée tout entière à une plus grande consommation. Je constate, du reste, avec une grande satisfaction que nous produisons, en France, plus de composés sodiques que n'en produit l'Allemagne. En Allemagne on n'a consommé pour la fabrication du sel de soude que 122 millions de kilogrammes de sel en 1880, tandis que, à la même époque, nous en consommions 173 millions ; la différence à notre avantage est assez grande pour mériter une mention.

En terminant cette conférence dont le but était de vous montrer le rôle rempli, non seulement par un homme, mais par notre pays, dans la fondation et le développement de l'une des plus grandes et des plus utiles des industries modernes, je tiens à constater avec vous que la France a été le berceau du nouveau procédé à l'ammoniaque, comme elle avait été celui de l'ancien. La découverte du procédé à l'ammoniaque est due à deux savants français. MM Schloësing et Rolland en avaient installé l'exploitation à Puteaux dès l'année 1856. Mais ils furent, comme l'avait été Leblanc, dépossédés par suite des exigences de l'État. Leblanc avait dû livrer son secret ; MM. Schloësing et Rolland furent, pour ainsi dire, expropriés au nom du fisc, représenté par une administration inintelligente et maladroite. C'est l'étranger qui profita de la fermeture de l'usine de Puteaux, comme il profita,

au commencement du siècle, de la divulgation du procédé Leblanc. A l'époque où MM. Schloësing et Rolland commencèrent leur fabrication à Puteaux, un droit exorbitant de dix francs par 100 kilogrammes pesait sur le sel employé par les fabriques de soude. Or, par l'emploi du procédé à l'ammoniaque on n'utilise guère que la moitié ou les deux tiers du sel employé ; la portion non utilisée s'écoule avec le chlorure de calcium. Le fisc n'aurait dû faire payer le droit énorme que sur le sel vraiment consommé ; mais jamais il ne voulut se rendre à l'évidence. Sa funeste obstination nous valut la perte de la nouvelle industrie, qui, perfectionnée par deux hommes ingénieux, MM. Solvay frères, d'origine belge, ne tarda pas à être installée en Belgique, et à prospérer dans un pays dont les habitudes fiscales étaient plus libérales que les nôtres.

Les meilleures lois, mal interprétées, appliquées abusivement, risquent souvent de compromettre la prospérité, la réputation et l'avenir du pays. Mettons-nous en garde contre un zèle excessif qui jure avec les exigences de l'industrie moderne : c'est un vœu qui résume les tristes leçons du passé dont j'ai essayé de vous présenter ce soir quelques épisodes. En vous y associant, vous aurez rempli un devoir sacré, car de son accomplissement dépendent et la fortune publique et la fortune privée noblement conquise.

SCHUEURER-KESTNER.

---

# LES SUBSTANCES COLLOÏDALES

## ET LA COAGULATION

*Conférence faite le 18 avril 1885*

PAR M. ÉDOUARD **GRIMAUX**

MESSIEURS,

En me proposant de vous exposer l'état de nos connaissances sur la nature des substances colloïdales et les causes de la coagulation, je ne me dissimule pas la difficulté de la tâche qui m'incombe. Avec les colloïdes, en effet, nous avons affaire à des corps amorphes, non volatils, d'une individualité chimique indéfinie pour ainsi dire, aux transformations lentes et peu caractéristiques : avec eux, aucune de ces brillantes réactions, de ces expériences qui plaisent au regard et séduisent l'imagination.

Au lieu de ces formes géométriques que présentent les corps cristallisés, et qui sont propres à chaque espèce, les colloïdes, quelles que soient leur origine, leur composition, qu'ils viennent du monde organique ou de la nature minérale, possèdent presque tous le même aspect ; ce sont des matières cornées, plus ou moins translucides, ou des masses gélatineuses ; ils ont, dans leurs allures, quelque chose de bizarre, des réactions inattendues qui déroutent les chercheurs, de là les obscurités de leur histoire, les difficultés rencontrées par le chimiste qui s'efforce d'individualiser les colloïdes.

Et cependant cette partie de la chimie mérite d'attirer notre attention ; les colloïdes sont extrêmement répandus, on les ren-

contre dans la nature inanimée aussi bien que dans la nature vivante. Leur histoire intéresse à un haut degré le physiologiste.

Tout d'abord, qu'est-ce au juste qu'une substance colloïdale? Comment Graham, auquel nous devons la notion des colloïdes, les a-t-il distingués des cristalloïdes? quelle valeur a-t-il attribuée à ce mot?

En étudiant la vitesse de diffusion dans l'eau pure de corps d'origines diverses, Graham a reconnu qu'ils offrent à cet égard des différences considérables; les corps amorphes, albumine, gomme, tannin, caramel, etc., possèdent une très faible diffusibilité comparée à celles des corps cristallisés, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, etc. La vitesse de diffusion du carar el dans l'eau pure est quarante fois moindre environ que celle du chlorure de sodium. Si, au lieu de mesurer cette vitesse dans l'eau pure, on l'étudie dans l'empois d'amidon ou dans une gelée de gélose, la différence est plus grande encore. La lenteur de diffusion des corps amorphes s'accroît quand il ont à se diffuser dans des corps amorphes eux-mêmes. tandis que ceux-ci n'influent pas sur la diffusibilité du chlorure de sodium; qu'on mette, par exemple, au fond d'un vase une solution de bichromate de potasse et qu'on la recouvre d'une solution de gélose prise en gelée, le bichromate de potasse se diffusera à travers cette gelée et gagnera la couche supérieure aussi vite que dans l'eau pure. Si la même expérience est faite avec le caramel, celui-ci ne se diffusera pas d'une façon sensible.

Un tel dispositif permettrait à la rigueur de séparer le caramel du bichromate de potasse, un corps amorphe d'un corps cristallisé. Graham, pour rendre plus facile cette séparation, remplaça les gelées par des membranes organiques, et après avoir employé du papier collé à l'amidon et des membranes animales, s'arrêta à l'emploi du papier parchemin. A cette diffusion effectuée à travers une membrane, il donna le nom de *dialyse*. L'appareil bien connu qu'il appela *dialyseur* est formé par un cylindre creux plus ou moins profond, ou un anneau sur le bord duquel est tendue une feuille de papier parchemin; ce dialyseur étant mis à flotter sur une cuve pleine d'eau reçoit les solutions des substances dont on se propose d'étudier le pouvoir diffusif à travers la membrane. Dans ces conditions, les corps

cristallisés passent rapidement dans l'eau extérieure, les corps non cristallisés ne se diffusant qu'avec une extrême lenteur, restent dans le dialyseur, et la séparation peut ainsi en être effectuée : ici la différence de diffusibilité est très grande; le caramel se diffuse 600 fois moins vite et l'albumine 1,000 fois moins vite que le sel marin.

Si nous devons aux beaux travaux de Graham des conclusions importantes sur la diffusibilité des corps, sur l'état colloïdal de la matière, n'oublions pas que Dutrochet l'avait précédé dans cette voie en étudiant le passage des corps à travers des membranes animales, et qu'un autre de nos compatriotes, Dubrunfaut, dès 1854, avait appliqué la différence de diffusibilité des corps cristallisés à la séparation des sels et du sucre contenus dans les mélasses. Graham, en appliquant la dialyse à la séparation des corps, n'a fait que généraliser l'observation de Dubrunfaut, et son dialyseur n'est qu'une modification de l'osmomètre destiné à extraire le sucre des mélasses.

Ces corps amorphes, incristallisables, ayant un faible pouvoir diffusif, formant avec l'eau des gelées plus ou moins épaisses, furent comparés à la gélatine par Graham, désignés sous le nom de *colloïdes*, et distingués ainsi des corps qui peuvent revêtir une forme géométrique déterminée, les *cristalloïdes*.

Les colloïdes présentent entre eux autant de différences que les cristalloïdes, soit par leur origine, soit par leur solubilité, soit par la stabilité de leurs solutions. Les uns sont solubles, comme l'albumine, la gomme, le tannin, la gélatine; d'autres se présentent à l'état de masses insolubles se gonflant dans l'eau sans s'y dissoudre, comme la fibrine, la gomme adragante. Quand ils sont dissous, leur solution est extrêmement instable; sous des influences presque inappréciables, ils se coagulent, passent à l'état *pecteux*, comme a dit Graham. « Leur existence, ajoute le savant anglais, n'est qu'une métamorphose continue, et l'état colloïdal de la matière est plutôt une période dynamique de la matière, l'état cristallisé en étant l'état statique. »

Et quand les colloïdes se séparent en gelées, se coagulent, leur constitution est modifiée; la plupart ne peuvent plus se redissoudre dans ce liquide au sein duquel les gelées se sont formées; leur état soluble est transitoire, ils ne sauraient y revenir une fois qu'ils l'ont abandonné. Tel est le cas de la silice, de l'hydrate ferrique, de l'albumine.

L'addition d'une trace d'un corps étranger, une légère élévation de température, amènent la coagulation d'un grand nombre de colloïdes; souvent même elle a lieu sans que nous apercevions l'intervention d'une énergie étrangère, elle est spontanée, et le temps en est un facteur indispensable. Des solutions colloïdales restent limpides des heures, des jours, des semaines; ensuite elles s'épaississent, deviennent visqueuses, elles se prennent en gelée, et à ce moment même la réaction n'est pas terminée. Cette gelée est le siège de nouvelles réactions qui se poursuivent longtemps encore, ainsi que le montre le phénomène de contraction du coagulum. Comme dernier caractère, ajoutons que les colloïdes, étant peu diffusibles, ne peuvent atteindre les papilles gustatives et sont absolument insipides.

Il est un certain nombre de substances colloïdales, dont les gelées n'ont pas perdu leur solubilité dans l'eau; telle est la gélatine, qui, prise en gelée, redevient liquéfiable par la chaleur, et ne fournit de coagulum insoluble qu'autant qu'elle entre dans une nouvelle combinaison, avec le tannin, par exemple.

Comment classer les colloïdes? On ne peut invoquer ni leur origine ni leur fonction chimique; il me semble qu'on pourrait les classer par leurs propriétés physiques et les diviser en :

1° Colloïdes solubles, donnant des gelées liquéfiables par la chaleur; gélatine, chondrine, acide tungstique colloïdal;

2° Colloïdes solubles, se pectisant sous de faibles influences, se coagulant pour former des gelées insolubles; albumine, silice, alumine, hydrate ferrique, etc.; ce sont les plus importants, ceux dont les réactions sont les plus singulières, et dont l'étude sera surtout l'objet de cet entretien;

3° Colloïdes insolubles, se gonflant dans l'eau sans s'y dissoudre, albumine coagulée, caséine précipitée, fibrine, etc.

Après avoir défini l'état colloïdal de la matière et découvert un grand nombre de colloïdes minéraux, l'hydrate ferrique, la silice, l'alumine, le ferrocyanure de cuivre, le bleu de prusse, etc., Graham a cherché à expliquer cet état en admettant qu'il est dû au poids élevé de la molécule : « Il est difficile, dit-il, de ne pas rapporter l'indifférence des colloïdes à la grande expression de leur équivalent, surtout lorsque cet équivalent est formé par la



répétition d'un petit nombre d'éléments. On est amené à se demander si la molécule colloïdale ne serait pas constituée par le groupement d'un certain nombre de molécules cristalloïdes plus petites, et si le principe du colloïdisme ne reposerait pas effectivement sur ce caractère complexe de la molécule. » Il fait remarquer, en effet, qu'il faut une bien petite quantité de soude pour neutraliser la réaction acide de la silice soluble qui fournit alors des co-silicates, c'est-à-dire des silicates également colloïdaux.

Graham a aussi attiré son attention sur les conditions et la cause de la coagulation : il a vu que les solutions de silice se pectisent d'autant plus lentement qu'elles sont plus diluées, et il a aussi indiqué, sans y insister, l'influence de la température : « La liquidité de l'acide silicique, dit-il, paraît être favorisée par une basse température. » Quant à la nature de la transformation que subissent les colloïdes solubles en se coagulant, il suppose, chose peu admissible, que ce sont des modifications isomériques, que les colloïdes ont la propriété d'exister sous deux états, l'état fluide et l'état pecteux ; il n'est guère plus satisfaisant quand il parle des causes de la coagulation et du rôle que joue l'addition des sels : « Ces phénomènes appartiennent, dit-il, à la chimie colloïdale, qui doit avoir pour objet principal l'étude de ces actions qu'on désigne sous le terme vague de *catalytiques*. Il faut alors renvoyer aux recherches à venir sur les affinités catalytiques pour avoir de nouveaux éclaircissements sur l'endosmose. »

Enfin, pour expliquer la formation des colloïdes solubles par dialyse et leur séparation des cristalloïdes auxquels ils paraissent combinés et non simplement mélangés, comme dans la dialyse des chlorures de fer basiques, Graham invoque, ce qui paraît assez obscur, *la force décomposante de la diffusion*.

Tel était l'état de la question des colloïdes après les belles recherches de Graham dont ce résumé trop rapide ne saurait indiquer tout l'intérêt (1). Elles ont pris dans la science le

(1) Voy. *Sur la diffusion moléculaire* (*Annales de chimie et de physique*, 1864, 3<sup>e</sup> série, t. LXV, p. 129). — *Sur les propriétés de l'acide silicique et d'autres acides colloïdes* (*Comptes rendus*, 1864, t. LIX, p. 174 et *Bulletin de la Société chimique*, 1864, t. II, p. 178).

rang qu'elles méritaient, mais il restait encore bien des points à élucider.

J'ai repris récemment l'étude de ces questions et je me suis efforcé de découvrir des faits qui permettent d'établir la théorie des corps colloïdaux, d'expliquer comment ils prennent naissance dans l'acte de la dialyse, par quel mécanisme ils perdent leur solubilité pour passer à l'état de coagulum.

Ce sont les résultats auxquels m'a conduit l'étude d'un grand nombre de faits que je vais avoir l'honneur de vous exposer ; mais auparavant permettez-moi de vous dire comment j'ai été amené à aborder un sujet si complexe, si plein de difficultés.

Parmi les synthèses qui doivent tenter les efforts des chimistes, celle des matières albuminoïdes est certainement une des plus importantes. Les albuminoïdes forment-ils des espèces chimiques différentes de celles que nous connaissons ? Ont-ils quelque chose de mystérieux, un je ne sais quoi de vital pour ainsi dire ? doit-on admettre, comme l'écrivait un physiologiste contemporain, que *les substances qui ont la plus grande importance pour la vie, les albumines, ne présentent plus le caractère de combinaisons chimiques ?* ou plutôt n'y a-t-il pas lieu de croire qu'une fois sorties de l'organisme, elles constituent des espèces chimiques ordinaires ? En présence de cet inconnu, il est évident que la synthèse de matières albuminoïdes, ou de corps analogues présentant les mêmes caractères physiques et chimiques, présenterait un grand intérêt.

Tout essai de synthèse doit être précédé par l'analyse ; or l'analyse des substances protéiques a été réalisée magistralement par M. Schutzenberger ; il a montré que les albuminoïdes en s'hydratant se dédoublent intégralement en corps cristallisés, acides amidés de diverses séries, ammoniacque, acide carbonique, acide oxatique.

En réfléchissant sur les résultats de cette analyse, il m'a semblé qu'on pouvait définir les albuminoïdes et les corps congénères, les collagènes, de la façon suivante :

« Les matières protéiques sont des colloïdes azotés se dédoublant par hydratation en acide carbonique, ammoniacque et acides amidés. » Cette définition est analogue à celle des corps gras qui comprennent tant d'espèces chimiques différentes, mais

ayant toutes ce caractère commun de fournir, par hydratation, des acides gras et de la glycérine.

J'ai admis de plus que dans ces corps complexes dont il est impossible jusqu'à présent de fixer l'individualité chimique et qui peuvent être des mélanges d'individus très voisins et déjà d'un poids moléculaire très élevé, les acides amidés sont unis entre eux avec perte d'eau par un mécanisme analogue à celui qui donne naissance aux alcools polyéthyléniques et aux acides polylactiques ; de plus, ces anhydrides sont liés à de l'urée ou à de l'ammoniaque, donnant des corps colloïdaux. L'expérience a confirmé cette prévision. En chauffant avec de l'urée un produit de condensation, formé par l'action de l'acide chlorhydrique à 200° sur l'acide aspartique et qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, insoluble, j'ai obtenu un corps donnant avec l'eau des solutions gommeuses, filtrant lentement, très faiblement diffusibles, qu'on purifie par dialyse ; ces solutions possèdent les propriétés des substances colloïdales, car elles se prennent en gelée par l'addition à froid des sels alcalins, aussi bien que par l'addition du tannin et des sels d'alumine, de cuivre, de fer, de mercure ; par évaporation dans le vide, elles se dessèchent en masses translucides, présentant l'aspect de l'albumine du sérum.

De plus, ce corps donne, avec la potasse et le sulfate de cuivre, la réaction rose ou violette dite du biuret (1) ; par l'ensemble de ses caractères, par la nature de ses dédoublements, le colloïde aspartique se rapproche des albuminoïdes ; c'est à proprement parler un albuminoïde élémentaire.

Tel fut mon premier pas dans l'étude des colloïdes (2) ; mais c'était encore peu de chose ; je tenais, pour serrer de plus près la synthèse des albuminoïdes, à obtenir un colloïde azoté de

(1) Les réactions colorées ne suffisent pas à caractériser les albuminoïdes ou du moins n'appartiennent pas seulement à cette classe de corps. Ces réactions dépendent de la nature des groupements qui entrent dans leur constitution. Ainsi la réaction dite du biuret s'observe non seulement avec les solutions alcalines de l'anhydride aspartique, mais encore avec des dérivés condensés de la leucine et de l'alanine ; la coloration rouge que fournit le réactif de Millon indique un résidu de tyrosine ; il en est probablement de même des autres réactions colorées des albuminoïdes.

(2) *Sur des colloïdes azotés* (*Bulletin de la Société chimique*, 1882, t. XXXII, p. 64).

synthèse, se coagulant par l'action de la chaleur, comme l'albumine du blanc d'œuf; ce qui aurait fourni des documents intéressants pour déterminer les conditions et les causes de la coagulation des matières colloïdales. J'y suis parvenu avec le colloïde amidobenzoïque; pour le préparer, on chauffe l'acide amidobenzoïque avec du perchlorure de phosphore; on lave à l'eau bouillante le produit de la réaction. C'est une poudre blanche amorphe, qui, mise à digérer avec l'ammoniaque, s'y gonfle, puis s'y dissout peu à peu. Évaporée dans le vide, cette solution donne des plaques translucides, jaunes ou brunâtres, ayant l'aspect de l'albumine du sérum, et dont la solution présente de curieuses réactions. La plupart des acides, des sels, l'eau de chaux, l'eau de baryte, ajoutés en excès, y déterminent la formation d'un coagulum épais; avec une moindre quantité de sels, elle ne se trouble pas, mais elle a acquis alors la propriété de se coaguler par l'application de la chaleur: avec une proportion calculée de chlorure de sodium, on peut déterminer la coagulation à la même température que celle de l'albumine. Le grand nombre d'expériences que j'ai faites avec le colloïde amidobenzoïque montre donc que la coagulation en est déterminée par l'action des sels et qu'elle dépend du rapport de poids entre la matière coagulable et l'agent coagulant: mais ce n'est pas seulement ce rapport qui influe; elle dépend encore de la proportion d'eau de la solution; la dilution joue un rôle important dans ce phénomène. Voici une solution de colloïde amidobenzoïque additionné de sel marin et qui coagule parfaitement par l'action de la chaleur; la même solution renfermant le sel et la matière organique dans les mêmes rapports, mais étendue ensuite de son volume d'eau, reste limpide quand on la chauffe (1).

Les recherches sur le colloïde amidobenzoïque expliquent ce qu'on observe avec l'albumine de l'œuf; ses solutions très étendues ne se coagulent pas par la chaleur, comme on le sait depuis Scheele, mais j'ai observé qu'elles reprennent cette propriété, si on les additionne de sel marin; l'albumine se comporte comme le colloïde amidobenzoïque; dans les deux cas, la coagulation est fonction tout à la fois du rapport entre la matière

(1) *Sur les réactions de l'albumine et d'un colloïde azoté de synthèse* (Bulletin de la Société chimique, 1884, t. XLII, p. 74).

coagulable, l'agent coagulant et l'eau, et la proportion du sel doit être d'autant plus grande que la liqueur est plus étendue. Dans une assez longue étude, j'ai déterminé les réactions des solutions de colloïde amidobenzoïque et des solutions étendues d'albumine, et j'ai trouvé un parallélisme presque complet; c'est ainsi qu'après avoir été portées toutes deux à l'ébullition, elles ont acquis l'une et l'autre la propriété des globulines, de donner, par un courant d'acide carbonique, un coagulum blanc qui disparaît quand on dirige un courant d'air dans le liquide.

Les expériences sur le colloïde amidobenzoïque montrent que ce corps appartient véritablement à la même fonction chimique que les albuminoïdes; elles permettent de conclure que ceux-ci n'ont rien de spécial, et qu'une fois sortis de l'organisme vivant, ils obéissent aux lois physico-chimiques,

Mais je n'ai pas l'intention d'insister sur ce côté de la question et d'exposer en détail les essais de synthèse des matières albuminoïdes; ce que je veux retenir de ces recherches, ce sont les faits que ces expériences ont apportés à la question de coagulation des colloïdes. Elles nous ont appris — et je regarde cette première conclusion comme très importante — que la coagulation des colloïdes azotés, albumine naturelle ou colloïde quaternaire de synthèse, est fonction tout à la fois du rapport de l'eau, des sels dissous et de la matière coagulable. Une espèce chimique identique présentera des réactions tout à fait différentes, suivant la quantité d'eau qui la dissout.

Les caractères de coagulation jusqu'à présent invoqués pour différencier les substances protéiques des humeurs normales ou pathologiques sont donc absolument insuffisants, puisqu'on n'a presque jamais tenu compte de la dilution; à ce point de vue, l'examen de ces liquides est à refaire: et bien des individualités chimiques disparaîtront, quand on aura comparé les réactions des colloïdes dans des solutions de même étendue, et ce que je dis des colloïdes quaternaires s'applique sans doute aux colloïdes ternaires, comme les composés pectiques dont l'individualité n'est pas suffisamment déterminée (1).

Si l'influence de la dilution se fait sentir dans la coagulation

(1) Voir au sujet de la définition des albuminoïdes et des causes de leur coagulation, les critiques de M. A. Gautier et ma réponse (*Bulletin de la Société chimique*, 1883. T. XLIII, p. 593, et t. XLIV, p. 596).

par la chaleur en présence de sels, on l'observe également dans la coagulation spontanée en dehors d'une énergie étrangère. Comme je l'ai déjà dit, Graham l'a constatée avec la silice soluble préparée par dialyse; je l'ai retrouvée dans une silice soluble que j'ai obtenue en faisant bouillir avec un grand excès d'eau le silicate de méthyle décrit par MM. Friedel et Crafts : ses solutions à 2,26 pour 100 mettent plusieurs semaines à se coaguler.

L'hydrate ferrique soluble surtout m'a donné des renseignements précieux sur le rôle de la dilution, du temps et de la température, sur le phénomène de la pectisation. L'hydrate ferrique soluble qui a servi à ces recherches (1) n'avait pas été préparé par dialyse, suivant le procédé de Graham; je l'ai obtenu, en traitant par l'eau, l'éthylate ferrique qui prend naissance lui-même quand on fait réagir le chlorure ferrique en solution dans l'alcool absolu sur l'éthylate de sodium. Quand on ajoute cet éthylate ferrique à des quantités suffisantes d'eau, il se forme des solutions d'hydrate ferrique qui se coagulent spontanément au bout d'un temps d'autant plus long que la quantité d'eau est plus grande; ainsi, à la température du laboratoire, un volume d'eau ajouté à l'éthylate ferrique amène la coagulation en une minute, avec 3 volumes en 50 minutes, avec 7 volumes en 12 heures, avec 10 volumes en 23 heures, avec 15 volumes en 3 jours.

L'influence de la température est également très marquée; si l'on chauffe rapidement ces solutions, on observe qu'elles se coagulent immédiatement à une température d'autant plus élevée que la liqueur est plus diluée; ainsi la solution à 2 volumes d'eau, qui exige 17 minutes à la température ordinaire, se pectise de suite à 60°; avec 4 volumes, la température nécessaire est de 79°; avec 9 volumes, de 95°; avec 20 volumes, il faut 4 à 5 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant.

Le retard de la coagulation de l'hydrate ferrique par l'abaissement de la température contribue à rapprocher les colloïdes minéraux des colloïdes azotés de l'organisme, car la même influence s'observe dans la coagulation spontanée du sang: on sait que le plasma se conserve à l'état fluide quand on le main-

(1) *Sur l'éthylate ferrique et l'hydrate ferrique colloïdal* (Bulletin de la Société chimique, 1884, t. XLI, p. 116).

tient à zéro, et qu'il se coagule plus vite à mesure que la température s'élève; divers physiologistes ont constaté qu'un sang qui se coagule en 5 minutes à 41°, 5 se prend en deux minutes à 35° et en une minute à 48°,8.

Si la dilution retarde la coagulation de l'hydrate ferrique soluble, de la silice, du colloïde amidobenzoïque, de l'albumine et des autres colloïdes azotés de synthèse que j'ai découverts, il ne faudrait pas croire que c'est là une règle générale. Il est des cas, au contraire, où la dilution favorise la formation de dépôts gélatineux : ceci ressort des recherches sur la décomposition des sels ferriques, dues à MM. Scheurer-Kestner, Péan de Saint-Gilles, etc., et plus récemment à M. Berthelot, qui a étudié d'une façon complète les conditions dans lesquelles l'acétate et le sulfate ferriques sont détruits par l'eau (1).

J'ai constaté également avec d'autres dérivés ferriques (2) que le temps, la température, la dilution, agissent dans le même sens pour favoriser le phénomène de la coagulation; l'étude des solutions ferriques qu'on obtient en ajoutant de la potasse et de la glycérine à une solution de perchlorure de fer montre que la coagulation dépend du rapport de la glycérine et de l'eau. Une solution riche en glycérine ne se coagule ni à froid ni à chaud; additionnée d'eau, elle a la propriété de se coaguler par la chaleur. Avec une plus grande quantité d'eau, elle se coagule à froid, spontanément, après quelques heures ou quelques jours.

Les corps étrangers favorisent également la coagulation de ces liquides; voici une solution assez riche en glycérine pour rester limpide quand on la chauffe; mais, après le passage de quelques bulles d'acide carbonique, elle devient coagulable. Bien plus, si on prolonge le courant d'acide carbonique pendant une demi heure ou une heure, la liqueur donne à froid un coagulum, qui se redissout quand on y dirige un courant d'air : cette propriété que nous avons constatée avec les solutions étendues d'albumine et du colloïde amidobenzoïque, qu'on observe avec les globulines, qui se rencontre encore avec la solution alcalino-ferrique de la glycérine, je l'ai retrouvée dans

(1) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 283 à 311.

(2) *Sur quelques composés colloïdaux dérivés de l'hydrate ferrique* (*Bulletin de la Société chimique*, 1884, t. XLII, p. 206).

une matière colloïdale dérivée de l'urée pyruvique. On voit comme il est difficile d'avoir des réactions caractéristiques pour des substances colloïdales. Le sucre, la mannite, l'érythrite se comportent comme la glycérine ; le tartrate ferrico-potassique est également un colloïde dont la dilution favorise la décomposition ; l'acide arsénieux, le perchlorure de fer et la soude donnent des solutions qui se coagulent dans les mêmes conditions que le tartrate ferrico-potassique.

L'arséniate de soude, additionné de deux molécules de perchlorure de fer, forme une liqueur limpide dont les réactions m'ont fourni quelques faits intéressants pour établir la théorie de la coagulation. Cette liqueur se prend en une gelée épaisse par l'action de la chaleur ; soumise à une dialyse prolongée, elle finit par se prendre sur le dialyseur en une gelée absolument transparente. La solution de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, séparée par dialyse de l'excès d'ammoniaque et de l'azotite de cuivre ammoniacal, est également un colloïde qui se coagule par la chaleur, l'addition de sels neutres, et cela d'autant plus facilement qu'elle est plus étendue (1).

Dans la coagulation des substances colloïdales, soit spontanément, soit sous l'influence d'une énergie étrangère, addition de sels neutres ou chaleur, la dilution peut donc agir en deux sens différents ; pour une certaine classe de colloïdes, elle retarde la coagulation, pour d'autres elle la favorise. Il faut donc tenir compte de ces deux modes d'agir, et, quoique ces faits paraissent contradictoires, il me sera facile, je l'espère, de vous montrer que la théorie en rendra compte.

THÉORIE DE LA COAGULATION (2). — *Corps dont la dilution retarde la coagulation.* — L'hydrate ferrique et la silice soluble s'obtenant à l'état de pureté, nous pourrions, en étudiant les conditions de leur coagulation, déterminer plus facilement le mécanisme du phénomène, puisqu'aucun corps étranger n'intervient pour le provoquer.

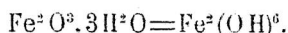
D'après le mode d'obtention de la silice soluble au moyen de

(1) *Sur diverses substances colloïdales* (Bulletin de la Société chimique, 1884, t. XLII, p. 156).

(2) *Sur la coagulation des corps colloïdaux* (Comptes rendus, 1884, t. XCVIII, p. 1578).

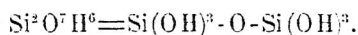


l'eau et du silicate de méthyle,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , nous sommes en droit de considérer la silice dissoute comme constituée par l'hydrate normal  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . De même l'éthylate ferrique, se formant par l'action du chlorure  $\text{Fe}^2\text{Cl}_6$  sur l'éthylate de soude, doit être  $\text{Fe}^2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ , et, par suite, la saponification de cet éthylate par l'eau nous conduit à représenter l'hydrate ferrique dissous par la formule

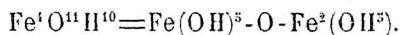


Ceci établi, il me semble permis d'admettre que ces hydrates réagissent à la façon des acides-alcools par un véritable fait d'éthérification, absolument comme l'acide lactique abandonné à lui-même se convertit en acide dilactique, deux molécules s'unissant avec perte d'une molécule d'eau.

Dans la première phase de la réaction, deux molécules de silice,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , par exemple, donneraient une silice renfermant



Avec l'hydrate ferrique, il y aurait également union de deux molécules de  $\text{Fe}^2(\text{OH})_6$  avec perte d'une molécule d'eau pour donner



Ces nouveaux hydrates réagissent de la même façon les uns sur les autres pour donner des produits de condensation de plus en plus complexes, et fournir des corps dont le poids moléculaire élevé détermine la fonction colloïdale. Arrivé à un certain point de condensation, le corps n'est plus soluble, et la coagulation commence.

En comparant cet ordre de réaction à l'éthérification dont les lois ont été établies par les recherches classiques de M. Berthelot, nous voyons que le parallélisme peut être poussé assez loin; dans les deux cas, il s'établit des équilibres chimiques qui dépendent de la quantité d'eau, du temps et de la température.

La coagulation spontanée de la silice et de l'hydrate ferrique est une réaction lente, comme l'éthérification, qui, à la température ordinaire, exige un très long espace de temps pour arriver à sa limite; l'action de l'eau se fait sentir de la même

manière, la coagulation est d'autant plus lente que la solution est plus étendue, de même que l'éthérification est retardée ou empêchée par la présence de l'eau. Dans les deux cas, le rôle de la température est le même sur la vitesse de la réaction; la coagulation et l'éthérification atteignent d'autant plus vite leur limite que la température est plus élevée.

Où l'analogie s'arrête, c'est que le phénomène n'est pas réversible; tandis que les éthers peuvent régénérer l'acide et l'alcool par l'action de l'eau, la silice et l'hydrate ferrique coagulés ne peuvent plus se redissoudre. Ils ne sont pas saponifiables, pour ainsi dire, et cependant la différence n'est pas aussi absolue qu'elle le paraît; d'un côté, M. Berthelot a montré que le phénomène de l'éthérification n'est pas complètement réversible, c'est-à-dire qu'un éther n'est pas entièrement saponifié par l'eau, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée; d'autre part, l'hydrate ferrique et la silice peuvent se coaguler en gelées se redissolvant dans l'eau. Graham a vu qu'une gelée de silice à 5 pour 100 se dissout dans un grand excès d'eau froide; de même j'ai constaté que l'hydrate ferrique, à peine coagulé, se redissout dans l'eau, tandis qu'il a perdu cette propriété quand le coagulum est formé depuis une demi-heure, preuve que la nature du coagulum change avec le temps. M. Berthelot l'a déjà indiqué pour les hydrates provenant de la décomposition des sels ferriques, et il admet de même que le phénomène n'est pas réversible, parce que l'hydrate a subi des changements de nature par suite de condensations moléculaires.

La coagulation étant considérée comme un phénomène de déshydratation, on doit expliquer le rôle des sels en admettant qu'ils sont déshydratants, même au sein de l'eau.

Il paraît, au premier abord, assez difficile de croire qu'une solution de chlorure de sodium, de chlorure de calcium puisse s'assimiler de l'eau au sein d'une nouvelle solution, et cependant on peut apporter divers faits à l'appui de cette manière de voir. Telle est une expérience intéressante due à M. Étard: quand on ajoute une solution de chlorure de calcium à une solution rose de chlorure de cobalt, celle-ci prend la couleur bleue du chlorure de cobalt anhydre.

Si les sels favorisent la coagulation, ils doivent également favoriser l'éthérification; je me proposais de faire des expériences dans cet ordre d'idées, quand j'ai trouvé, dans les

mémoires de M. Berthelot sur la formation des éthers, une observation qui confirme cette prévision. M. Berthelot détermine, non l'influence d'un sel sur l'éthérisation, mais, ce qui revient au même, sur la vitesse de la saponification d'un éther par l'eau; il a vu que la décomposition de l'éther benzoïque par l'eau, exécutée dans les mêmes conditions de température, pendant un même nombre d'heures, atteint une limite moindre en présence du chlorure de baryum. Puisque le chlorure de baryum retarde la saponification, c'est qu'il favorise l'éthérisation.

Les colloïdes quaternaires, albuminoïdes ou colloïde amido-benzoïque, ne se coagulent pas spontanément, à froid, ce qui les distingue de la silice et de l'hydrate ferrique; mais, comme ceux-ci, quand ils se pectisent par l'action des sels et de la chaleur, la coagulation est d'autant plus lente et plus difficile, c'est-à-dire elle exige une d'autant plus grande quantité de sel, qu'elle est plus diluée. L'influence de la dilution étant la même qu'avec l'hydrate ferrique et la silice solubles, tout porte à croire que leur coagulation est due à une même cause, à une polymérisation avec perte d'eau.

La formation du premier coagulum de la silice soluble et de l'hydrate ferrique étant la suite de condensations successives avec perte d'eau, on comprend que ce même ordre de réactions puisse se poursuivre dans le coagulum déjà formé, jusqu'à ce que la condensation ait atteint son état définitif. Il s'ensuit qu'à chaque instant le coagulum est différent de ce qu'il était à l'instant précédent, et est constitué par un nouvel hydrate.

On peut apporter à l'appui de cette manière de voir les faits que j'ai indiqués tout à l'heure, à savoir que certaines gelées de silice sont solubles dans l'eau, que l'hydrate ferrique récemment coagulé se redissout dans l'eau: de plus l'hydrate ferrique coagulé depuis 24 heures se dissout facilement dans l'acide acétique et la liqueur se colore en bleu par le ferrocyanure de potassium, au contraire, l'hydrate ferrique coagulé depuis plusieurs jours ou par une ébullition prolongée des solutions faibles ne se dissout plus que difficilement dans l'acide acétique, et cette solution ne donne pas de bleu de Prusse avec le ferrocyanure de potassium; cet hydrate ferrique se rapproche de l'hydrate ferrique modifié de Péan de Saint Gilles.

Cette transformation successive de l'hydrate ferrique coagulé n'atteint son état définitif qu'avec une extrême lenteur; elle

nous permet d'expliquer un phénomène resté obscur jusqu'à présent : les contractions que subissent les gelées formées par coagulation. La rétraction du caillot, observée depuis longtemps avec le sang, se présente d'une façon évidente avec l'hydrate ferrique : d'abord c'est une gelée fluide, absolument transparente, puis elle devient plus épaisse, plus tenace, et englobe toute l'eau de la liqueur ; peu à peu, la gelée se contracte, elle est recouverte d'une petite couche d'eau qui augmente de plus en plus, et finalement le coagulum est réduit à un très petit volume. Ce phénomène dure des semaines ; la matière nous apparaît ici animée d'un mouvement lent et continu.

La théorie des polymérisations successives avec perte d'eau rend compte de ces faits ; le coagulum non seulement élimine de l'eau par une réaction chimique, mais encore il forme des corps de plus en plus denses qui expriment l'eau dont ils étaient imprégnés à l'état de gelée. J'attache une certaine importance à cette interprétation de la contraction du coagulum, car elle est appuyée sur des faits et permet d'expliquer, par des réactions ordinaires, ce phénomène dont la raison d'être n'avait pas encore été entrevue.

*Corps dont la dilution favorise la coagulation.* — La décomposition des sels ferriques par l'eau rentre évidemment dans le même ordre de phénomènes que la décomposition d'un grand nombre de sels ; l'addition d'eau amène de nouveaux équilibres qui sont fonction de la quantité d'eau. On a considéré la formation de ces équilibres comme une dissociation, et on a donné à ce phénomène le nom de *dissociation par dissolution*. M. Berthelot fait remarquer que cette expression de dissociation n'est pas exacte, car les corps produits par l'eau (acide hydraté et hydrate métallique) ne préexistent pas dans le sel avant l'action de l'eau ; il compare avec raison cet ordre de réactions à la saponification des éthers.

Pour les corps dont la dilution retarde la coagulation, on observe, comme dans la dissociation proprement dite, que la décomposition des corps est retardée par la présence du corps qui doit s'éliminer. Avec ceux, au contraire, où l'addition d'eau hâte la pectisation, c'est que le corps qui s'élimine n'est pas de l'eau, et la rupture de l'équilibre a lieu quand l'action de l'eau l'emportera sur la force de combinaison du corps. Ainsi, avec la solution alcaline de fer dans la glycérine, la décomposition est

retardée par la présence d'un excès de glycérine; la solution reste limpide, tant que la proportion d'eau n'atteint pas une certaine quantité relativement à la glycérine. Mais, quand il y a coagulation, ce n'est pas l'eau qui la détermine, malgré les apparences, puisque celle-ci est une déshydratation: on doit admettre que l'eau dédouble d'abord la combinaison en hydrate ferrique soluble, et c'est celui qui, en se polymérisant et se déshydratant, donne un coagulum. Il me paraît y avoir ces deux phases dans la réaction.

La formation d'équilibres chimiques variant avec la quantité d'eau nous permet d'interpréter la production des colloïdes minéraux solubles dans l'acte de la dialyse; un silicate de soude basique se scinde en soude qui se dialyse et en silice soluble colloïdale qui reste dans le dialyseur; de même le chlorure ferrique basique perd tout son acide chlorhydrique: Graham invoquait comme explication la *force décomposante de la diffusion*; mais il me semble qu'il n'y a pas ici de force spéciale à mettre en jeu. N'est-il pas plus simple d'admettre, d'après ce que nous savons de la constitution des sels dissous, que les solutions étendues de chlorure ferrique basique, par exemple, renferment de l'acide chlorhydrique libre et un chlorure plus basique: l'acide chlorhydrique se dialysant, il s'établit dans le dialyseur un nouvel équilibre qui sépare ce nouvel acide chlorhydrique, et celui-ci passera à son tour à travers la membrane? Telle est, il me semble, la cause de ce que Graham appelait la force décomposante de la diffusion.

On explique de même un fait que j'ai souvent observé avec des colloïdes ferriques: par une dialyse prolongée, ils se coagulent dans le dialyseur; tel est le cas du glycérate alcalino-ferrique qui perd de la glycérine par dialyse: du chloro-arséniaté ferrique qui perd de l'acide chlorhydrique.

Avec la solution dialysée de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, la coagulation par la chaleur est une véritable dissociation: quand on la chauffe légèrement elle se coagule; mais le phénomène est réversible; la liqueur devient limpide par le refroidissement: c'est une simple séparation d'ammoniaque; aussi donne-t-on de la stabilité à ce corps par l'addition d'un petit excès d'ammoniaque.

Enfin il y a formation de coagulum dans des conditions où il y a combinaison entre l'agent coagulant et la matière colloïdale;

telle est la précipitation des matières albumoïdes et collagènes par le tannin, les sels de mercure, de cuivre, etc.

La théorie de la coagulation que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer permet donc d'expliquer des faits qui jusqu'alors étaient enveloppés d'obscurité. Nous trouvons la raison d'être de ce phénomène dans la rupture d'équilibres analogues à ceux qu'on observe dans l'éthérification, ou dans la dissociation simple, ou dans ce qu'on a appelé la dissociation par dissolution. Dans tous les cas, la décomposition est limitée ou entravée par la présence du corps qui doit s'éliminer par le fait de la réaction.

Telles sont, messieurs, les conclusions auxquelles m'ont conduit l'étude des travaux de mes devanciers et les recherches que j'ai entreprises sur les propriétés des colloïdes : ainsi se trouvent déterminées et interprétées les influences du temps, de la dilution, de la température sur la coagulation, ainsi se trouve expliqué le phénomène de la contraction du coagulum. Ces recherches m'ont permis d'apporter quelques données à l'histoire des albuminoïdes, de leur enlever ce qu'ils avaient de mystérieux en reproduisant par synthèse des colloïdes azotés offrant le même ensemble de réactions, et d'effectuer pour ainsi dire la synthèse d'albuminoïdes élémentaires. Et, à ce propos, permettez-moi de m'élever contre l'opinion qui attribue une importance hors ligne à la synthèse des albuminoïdes. Un savant chimiste anglais, M. Schorlemmer, écrivait récemment : « Si les chimistes réussissent jamais à obtenir artificiellement les matières albuminoïdes, ce sera à l'état de protoplasma vivant. » Et plus loin : « L'énigme de la vie ne pourra être résolue que par la synthèse d'un albuminoïde. » Non, cette synthèse serait-elle complètement réalisée, arriverions-nous, ce qui me paraît dans les limites de la science actuelle, à produire un corps ayant toutes les propriétés, les réactions, la composition des albuminoïdes, fournissant les mêmes produits de dédoublement que les matières protéiques du blanc et du jaune de l'œuf, nous n'aurions pas découvert le problème de la vie : rien ne nous indique comment s'acquiert ce premier mouvement, ce *quid ignotum*, par lequel un albuminoïde peut s'organiser en une cellule vivante. Aucune différence appréciable au chimiste existe-t-elle entre l'œuf non fécondé et l'œuf dans lequel la fécondation

a imprimé cette première énergie qui lui donne le pouvoir de vivre, de se développer, de s'organiser en un être doué de motilité.

Si je vous ai entretenu plus longuement que je ne l'aurais désiré, vous m'excuserez en pensant à l'immensité des faits qu'amène l'étude des colloïdes, à la variété des réactions qu'ils présentent, à la fréquence de l'état colloïdal de la matière, au rôle qu'il joue dans la nature. L'analyse minérale, l'analyse immédiate organique, l'industrie de la teinture par l'emploi des mordants en fer et d'alumine, ont affaire à des colloïdes et à leurs réactions. Leur faible diffusibilité joue un rôle dans la végétation de la plante et dans la nutrition des êtres supérieurs. Enfin l'état colloïdal est caractéristique des organismes vivants; chez les êtres les plus élevés de la série animale, vous le voyez prédominant dans l'enfance où les os sont presque entièrement formés d'osséine; puis l'animal arrive à son développement, le squelette résistant, formé de cristalloïdes rigides, s'établit pour servir de support aux colloïdes; enfin, avec les progrès de l'âge, le colloïde semble se contracter, se durcir, se racornir; puis il s'encroûte de cristalloïdes comme le montrent les concrétions calcaires des artères; finalement, après la mort, le colloïde tout entier, par l'acte de la putréfaction, se résout en cristalloïdes, acide carbonique, eau, ammoniaque, qui, absorbés par le végétal, se transformeront de nouveau par l'acte de la vie en nouveaux colloïdes soumis à des transformations incessantes.

Et c'est justement parce que cet état de la matière est transitoire, dynamique, pour employer l'expression de Graham, que l'étude des tissus et des humeurs animales présente de si grandes difficultés au chimiste biologiste qui s'efforce de scruter les mystères de la cellule vivante.

EDOUARD GRIMAUX.

---

# LE LAIT ET SA COMPOSITION CHIMIQUE

*Conférence faite le 25 avril 1885*

PAR M. **DUCLAUX**

MESDAMES, MESSIEURS,

En m'invitant à venir vous présenter un résumé de mes recherches sur le lait, votre président m'a fait un honneur que je ressens vivement, mais que je n'ai pas laissé que de trouver un peu redoutable, tant à cause de la composition de l'auditoire que de la nature du sujet. Peu de substances ont été plus étudiées que le lait, et, en considérant le nombre de travaux dont il a été l'objet, les noms parfois illustres des savants qui s'en sont occupés, il semble vraiment qu'il n'y ait rien d'essentiel à dire de nouveau sur son compte.

Tel était au moins mon sentiment, lorsque, sur l'invitation de M. le Ministre de l'agriculture, j'ai commencé à faire, en 1876, l'étude scientifique de la fabrication et de la maturation des fromages. J'étais convaincu que la matière première de cette fabrication, le lait, était bien connue au point de vue chimique, qu'un seul côté avait été négligé jusque-là dans son histoire, parce qu'il était resté impossible à aborder avant M. Pasteur; la connaissance des transformations qu'y amènent les infiniment petits. C'était la lacune que je me proposais de combler. C'est peu à peu, en présence des difficultés que je rencontrais, que j'ai été conduit à me demander si la science était vraiment aussi avancée que je l'avais cru, et en relisant les mémoires originaux, rien ne m'a paru plus flottant, moins précis, et, à l'exception de quelques points mis hors de discussion par des



travaux de maître, plus contradictoire que les notions en cours sur ce sujet. Il me suffira d'un court résumé critique pour prouver ce que j'avance.

Ce qu'on savait il y a environ un siècle sur le lait pouvait se résumer dans cette phrase très simple : le lait est une solution de sels minéraux divers, de sucre de lait et de caséine, tenant en suspension des globules gras. Mais cette définition si précise, et nous le verrons bientôt, si exacte, n'a pas tardé à se compliquer pour se tenir au courant de la science. Les globules gras, par exemple, n'ont pas conservé longtemps la physionomie simple que leur avait attribuée Leuwenhœck en les découvrant.

En les examinant à de plus forts grossissements, on les trouva entourés d'un fin liséré brillant, dans lequel les uns n'ont vu qu'un simple phénomène de diffraction, mais dont d'autres, plus nombreux, ont voulu faire une membrane enveloppant le globe à la façon d'une paroi cellulaire. Pour ces savants, la formation des globules gras devenait assimilable à celle des autres cellules de l'organisme.

Vainement on leur objectait que ces autres cellules, celles du sang, par exemple, avec lesquelles l'assimilation était la plus naturelle, présentaient dans une même espèce animale une constance de dimension que les globules gras ne possèdent pas, car leurs dimensions varient d'un centième à un millième de millimètre. Ils arguaient du résultat, si net en apparence, de l'examen microscopique, de quelques observations, restées assez confuses, sur la résistance des globules du lait à l'action des dissolvants des matières grasses, résistance qui se comprend bien si le globe est entouré d'une enveloppe de nature différente de la sienne, enfin, et surtout, de l'appui que l'existence de cette membrane prêtait à l'explication des phénomènes du barattage du lait ou de la crème.

On sait que les globules gras restent isolés dans le lait, restent isolés aussi, lorsqu'après être montés à la surface en vertu de leur plus faible densité, ils y forment une couche épaisse et assez résistante de crème. Pour arriver à les souder et à en faire du beurre, il faut battre la crème soit à la main, soit dans une baratte, c'est-à-dire soumettre le liquide à des chocs multipliés. Cela même ne suffit pas. Il faut en outre, et M. Boussingault l'a montré le premier, que la température de la masse atteigne et ne dépasse pas un certain niveau. Au-dessus, le barattage est

interminable; au-dessous, il ne commence à aboutir que lorsque l'agitation communiquée au liquide et les frottements qui en sont la conséquence en ont ramené la température au degré voulu. Même en se mettant dans les conditions les plus favorables, il faut encore d'un quart d'heure à vingt minutes de chocs brusques et multipliés pour souder les globules gras, et transformer plus ou moins complètement la crème en beurre.

Toutes ces particularités si curieuses du battage concordent assez bien avec l'hypothèse de la membrane dont nous parlions tout à l'heure. Les chocs ont pour effet de la rompre. La chaleur la distend et la prépare à la rupture. C'est pour cela que le liquide ne doit pas être trop froid. On comprendra aussi qu'il ne doit pas être trop chaud, si on veut bien admettre en même temps que les globules ne peuvent se souder qu'au moment où leur enveloppe se rompt, et que, quelques instants après, il serait trop tard. Tel est le mélange de faits et d'hypothèses que l'on faisait tour à tour servir à démontrer l'existence d'une enveloppe pour les globules gras, et à rendre compte des phénomènes du barattage. L'argument pouvait être retourné et valait tout autant dans un sens que dans l'autre.

Au sujet des matières albuminoïdes on n'avait pas rencontré des notions aussi logiquement liées en apparence qu'à propos de la matière grasse; aussi avait-on poussé beaucoup plus loin le travail d'analyse et de dichotomisation. Après avoir séparé la *caséine* du lait au moyen d'un acide, on trouve que le liquide, filtré, précipite par la chaleur; d'où la conclusion très naturelle que le lait renferme de l'*albumine*. Séparons par une filtration nouvelle ce précipité albumineux, le liquide qui passe donne des flocons abondants par le tannin ou l'alcool. C'est l'*albuminose* de MM. Quevenne et Bouchardat qui se précipite. Dans le liquide d'où on l'a retirée, on peut encore isoler, par quelques gouttes de réactif de Millon, la *lactoprotéine* de Millon et Commaille. Est-ce tout? pas encore, car, dans le liquide précipité par le réactif de Millon, on trouve encore des substances analogues aux *peptones*.

Je laisse de côté, dans cette énumération, des matières moins connues; le *sérai* (ziger des Allemands) que j'aurais pu placer entre la caséine et l'albumine, la *galactine*, de Morin, qui ressemble à la fois à l'albuminose et à la lactoprotéine, la *protéine du sérum*, de Hammarsten, etc. Je ne cite que les cinq matières

albuminoïdes qui avaient terminé leur stage scientifique et étaient à peu près généralement acceptées par les savants lorsqu'est survenu un travail de Danilewski et Radenhausen, qui a prétendu les faire disparaître de la science comme de purs fantômes et les remplacer par d'autres.

Les arguments à l'appui de cette prétention nouvelle pouvaient être mis en balance avec ceux que faisait valoir l'ancienne théorie, car ils étaient du même ordre. MM. Danilewski et Radenhausen s'étaient contentés de changer de réactifs. A l'action de la chaleur, du tannin, du réactif de Millon, ils avaient substitué les acides et les alcalis étendus, l'alcool à divers degrés de concentration. C'était leur droit, et en en usant, ils ont assisté à un véritable émiettement des matériaux albuminoïdes du lait. L'antique caséine a été remplacée par un mélange de *caséoalbumine* et de *caséoprotalbine*. Dans le sérum, ils ont trouvé de l'*orroprotéine*, de l'*albumine du sérum*, distincte à la fois de l'albumine des anciens auteurs et de la caséoalbumine, de la *lactosyntoprotalbine*, du *syntogène*, une *peptone*, et même une *pseudopeptone*. Si nous ajoutons à ces substances une matière albuminoïde spéciale aux globules gras, nous arrivons à en compter neuf au moins dans le lait, et nous voilà bien embarrassés. Si au moins, on pouvait distinguer des anciennes ces acquisitions nouvelles, on les ferait entrer dans le rang ; au lieu de cinq, on en aurait quatorze, et le mal ne serait pas grand, si le bénéfice devait rester médiocre. Mais point. Il nous faut choisir entre l'ancienne classification et la nouvelle, prendre parti entre le tannin et l'alcool, sans avoir de raisons sérieuses pour préférer l'un à l'autre.

Le moment n'est pas venu de critiquer ces classifications. Je me contente de faire remarquer qu'une étude sérieuse de la fabrication et de la maturation des fromages était impossible avec de pareilles incertitudes sur la constitution de la matière grasse, sur le nombre et la nature des matériaux albuminoïdes du lait. Je me suis donc trouvé obligé de reprendre une étude que j'avais, en débutant, considérée comme faite, et j'ai été conduit, presque malgré moi, à la conclusion que le lait est un liquide de constitution très simple. C'est cette conviction que je voudrais faire passer dans vos esprits.

Prenons pour cela du lait pur, et par *pur*, j'entends débarrassé des microbes qui l'habitent d'ordinaire dès l'origine, empruntés

qu'ils sont au pis de la vache, à la main du vacher, aux parois des vases où se fait la traite. On les évite assez sûrement en lavant le pis et les mains avec de l'eau bouillie, et en recevant, après quelques mouvements de mulsion, le lait qui s'écoule de la mamelle dans un vase flambé. On peut encore, ce qui revient à peu près, mais non exactement au même, chauffer du lait en vases clos à une température qui y détruit tous les germes vivants. Abandonnons à lui-même, pendant quelques semaines, ce lait où aucun effet de coagulation ne viendra entraver ou masquer les phénomènes. Nous y verrons se produire ce dont nous rend témoins le ballon de lait que je vous présente et qui date de deux ans.

Au fond du vase, formant un dépôt de faible volume, on trouve du phosphate de chaux, à l'état de granulations très fines, ne dépassant pas un millième de millimètre de diamètre.

Au-dessus, existe une couche blanche, opaque comme le lait écrémé, ayant pourtant une teinte un peu plus transparente, un peu plus porcelanique. On sent que la lumière qui en sort n'a pas seulement joué sur les surfaces, mais a pénétré plus ou moins dans la profondeur. Cette couche, plus ou moins épaisse suivant les laits, est surnagée elle-même, sans ligne de séparation bien précise, par une couche plus transparente, grisâtre dans le lait normal, légèrement brune dans le lait qu'on a conservé par le chauffage à 120°, d'aspect trouble, et présentant la demi-transparence de la corne. L'ensemble de ces deux couches représente la totalité du sérum. Elles renferment toutes deux de la caséine précipitable par les acides. Mais le plus simple examen prouve que celle de dessous en contient plus que l'autre. De là la conclusion que la caséine existe dans le lait à deux états ; l'un sous lequel le liquide qui la contient reste homogène, puis un état de suspension sous lequel elle se dépose au fond du vase à l'état de précipité muqueux, gélatineux, analogue à de la gomme adragante fortement gonflée et pénétrée par l'eau.

Enfin, à la partie supérieure du liquide, nous trouvons une couche blanche, opaque, formée par la crème. Étudions-la tout d'abord.

Le microscope y retrouve les globules gras du lait avec leurs formes rondes, leurs contours nets et épaissis, et le liseré fin et brillant qui ressemble à une pellicule. On est même vraiment

tenté de croire à l'existence de cette membrane en remarquant que ces globules, bien que serrés et pressés les uns contre les autres, sont restés isolés et indépendants. Tout au plus sont-ils un peu déformés.

Examinons pourtant un peu de près la question. Le lait est une véritable émulsion et, comme tel, doit obéir aux lois de la stabilité des émulsions que j'ai établies en 1870, dans un mémoire inséré au tome XXI des *Annales de chimie et de physique* (4<sup>e</sup> série).

Lorsque une petite quantité de matière grasse, de beurre, se trouve noyée, comme cela a lieu pour le lait, dans un grand excès de sérum, la première condition, pour que les globules puissent se souder, est évidemment qu'ils viennent au contact, en remontant à la surface du liquide par suite de leur différence de densité.

Pour une même valeur de cette différence, le mouvement est d'autant plus lent que les globules sont plus petits et se meuvent dans un milieu plus résistant. Dans le lait, les plus gros globules, ceux qui ont un centième de millimètre de diamètre, ne disposent pas d'une force de beaucoup supérieure à un dix millionième de milligramme pour s'élever à la surface d'un liquide visqueux, renfermant en suspension de la caséine à l'état muqueux. Aussi ne faut-il pas s'étonner que l'ascension soit lente et que les plus fins globules s'arrêtent en route, retenus par les mailles du filet qu'ils ont à traverser. Malgré ses deux ans de repos, le sérum du ballon que je vous ai présenté n'est pas complètement écrémé.

Voilà donc en action, dans le lait, deux causes actives de stabilité de l'émulsion.

Mais il ne suffit pas que les globules viennent au contact à la surface pour se souder les uns aux autres. Une première résistance leur vient des lamelles de sérum emprisonnées entre les globules.

Ces lamelles sont assez difficiles à rompre, ainsi qu'en témoigne la mousse dont le lait se recouvre par l'agitation. Si les bulles d'air ne réussissent pas à les briser, malgré la grande différence de densité, elles doivent résister encore plus efficacement à la pression des globules gras. Le caractère mousseux du lait est donc une cause de plus de stabilité pour l'émulsion.

Mais voici la plus puissante. C'est l'intervention des forces capillaires.

La forme ronde des globules est due à l'existence, sur leur surface extérieure, d'une force purement physique, donnant à la couche superficielle une sorte d'élasticité comparable à celle du caoutchouc. Les sphérules de beurre, les gouttelettes de mercure, les gouttes d'eau sont arrondies par un mécanisme analogue à celui des ballons rouges des enfants, par l'action d'une membrane qui tend toujours à donner au volume qu'elle enferme la surface minima, c'est-à-dire la forme sphérique.

Il semble que nous revenions par un détour à l'idée mentionnée plus haut d'une membrane enveloppante, mais il n'en est rien.

Celle dont la physique nous amène à concevoir l'existence n'est en rien distincte, comme substance, de la matière du globule; elle a la même constitution chimique, elle n'est modifiée qu'au point de vue physique, et c'est le jeu des forces moléculaires qui la rend élastique, extensible et contractile à la façon d'une lame de caoutchouc. Si sur une lame de cette substance on fait, à l'aide d'un canif, une boutonnière de 1 millimètre de largeur, il faudra, pour rapprocher les deux lèvres formées, leur appliquer une certaine force qui mesurera le degré de tension de la lame.

De même, la couche superficielle d'un liquide est le siège d'une tension évaluable qui, pour l'eau, est de 7<sup>mg</sup>,5 par millimètre de largeur de la boutonnière; de 3<sup>mg</sup>,5, pour l'huile et le beurre. La seule différence avec le caoutchouc, c'est que ce corps peut être plus ou moins tendu, tandis que la tension superficielle des liquides est constante pour un même liquide, si elle est variable d'un liquide à l'autre.

C'est à la force que nous venons de définir que revient le principal rôle dans la soudure de deux globules. Amenons deux gouttelettes de mercure au contact. Là où leur distance sera comparable au rayon d'action des forces moléculaires, il n'y aura plus de surface libre, et la tension des autres régions, s'exerçant seule, tendra à donner à la masse sa surface minima, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu plus haut, une forme sphérique; elle produira d'autant plus facilement et plus sûrement cet effet qu'elle sera plus grande; et, toutes choses égales d'ail-

leurs, deux globules tendront d'autant moins à se souder qu'ils auront des tensions superficielles plus faibles.

Or, si la tension superficielle est constante pour un liquide isolé, il y a pourtant un moyen de la diminuer, c'est de mettre ce liquide au contact d'un autre. Ici, comme tout à l'heure sur la surface commune, les deux tensions superficielles des deux liquides se diminuent l'une l'autre, et leur résultante est d'autant plus faible qu'elles sont plus près d'être égales. Deux globules de beurre en émulsion dans du sérum et amenés au contact ne seront donc sollicités à se réunir que par une force très faible, si la tension superficielle du sérum est voisine de celle des corps gras; c'est, en effet, ce qui a lieu, et voilà en action, dans le lait, la cause la plus puissante de stabilité de l'émulsion.

Quelques expériences peuvent servir à *illustrer* ces conclusions.

Voici de l'eau surnagée par une couche d'huile. J'agite fortement; je n'arrive qu'avec peine à réduire l'huile en fines gouttelettes. Les tensions superficielles des liquides étant très différentes, il reste, à la surface des globules gras noyés dans l'eau, une force figuratrice qui s'oppose à leur subdivision indéfinie.

Ces globules, restés assez gros, remontent rapidement à la surface. Là, la même tension superficielle qui les a protégés contre la pulvérisation les soude à nouveau et en forme bientôt une masse homogène surnageant un liquide que troublent seulement un petit nombre de globules fins, restés en suspension.

Prenons maintenant un liquide mousseux, mais sans viscosité, comme une décoction de bois de Panama. La tension superficielle étant plus voisine de celle des matières grasses, l'huile se divisera en gouttelettes plus fines, dont l'ascension à la surface sera plus lente.

Quand elle sera accomplie, il y aura encore à surmonter la résistance des lamelles du liquide mousseux. La soudure en une masse unique sera donc beaucoup plus longue que tout à l'heure.

Ajoutons un obstacle nouveau. Prenons une solution de savon à 1 pour 100, mousseuse comme le bois de Panama, plus visqueuse que lui, ayant aussi une tension superficielle plus

voisine de celle des matières grasses. Ici, il suffit d'agiter trois ou quatre fois avec de l'huile pour avoir une émulsion très blanche, parce que les globules d'huile y sont très fins, et très persistante, parce que toutes les conditions de stabilité sont réunies.

J'ai employé l'huile, j'aurais pu employer le beurre : il suffit de le fondre et de l'agiter avec de l'eau de savon chauffée à la même température : on obtient un liquide laiteux, dans lequel la crème monte lentement à la surface et y forme une masse demi-solide, comme dans le lait naturel. On peut même se dispenser de préparer à l'avance l'eau de savon. Reprenons le mélange d'eau et d'huile que nous avons agité tout à l'heure, et qui déjà, comme vous le voyez, est complètement dissocié ; ajoutons-y une ou deux gouttes de solution de potasse pour produire un commencement de saponification et retournons le vase à deux ou trois reprises. Nous obtenons sans effort une émulsion très fine et très persistante, ressemblant tout à fait à du lait, où nous trouverions au microscope des globules de même grosseur et de même aspect que ceux de la crème, entourés, comme eux, de la fine auréole dont on a voulu faire une pellicule ; comme il ne peut être question de rien de pareil dans notre expérience, il faut bien admettre que celle qu'on a cru voir autour des globules butyreux n'existe pas. Ces globules n'ont pas besoin d'être ainsi entourés pour rester indépendants les uns des autres. Les forces qui les maintiennent isolés sont les actions purement physiques que nous venons d'apprendre à connaître.

Pour arriver à les souder, il faut remplacer par une force extérieure les forces intérieures devenues trop faibles et impuissantes.

C'est à quoi sert la baratte, dont tous les modèles un peu perfectionnés sont munis de batteurs et de contrebatteurs destinés à donner au liquide des mouvements contrariés, et à soumettre ainsi les globules butyreux à des chocs multipliés.

Ces chocs rompent la résistance des lamelles du sérum et souident les globules, à la condition qu'ils ne soient pas trop durs, c'est-à-dire que le liquide ne soit pas trop froid. Il faut aussi qu'il ne soit pas trop chaud, car si la matière grasse était trop fluide, les globules réunis se dissocieraient à nouveau sous l'in-



fluence de l'agitation, et chaque tour de baratte détruirait l'effet du précédent.

Voilà, je crois, l'explication des curieux résultats de M. Bousingault.

En somme, nous avons le droit de répudier complètement l'hypothèse d'une membrane autour des globules et d'admettre que c'est à l'état libre et nu qu'ils se présentent aux diverses actions qu'ils sont destinés à subir quand ils sont consommés à l'état de lait, de crème ou de fromage.

J'arrive maintenant aux autres éléments constituants du lait. Pour les bien passer en revue, demandons-nous s'il n'y a pas d'autres éléments en suspension que les globules gras. Nous savons déjà qu'il y a aussi du phosphate de chaux, que nous avons vu tomber au fond du vase dans du lait maintenu stérile et en repos. Mais ce dépôt ne présente pas la totalité de ce sel existant dans le liquide. Le phosphate de chaux est partie en suspension, partie en solution parfaite.

On le prouve en filtrant le lait, non au travers du papier, que les éléments très fins de phosphate en suspension traversent très facilement, mais au moyen d'un filtre de porcelaine dégoûrdie.

On peut se servir pour cela d'un simple vase de pile qu'on attelle au moyen d'un bouchon de caoutchouc et d'un tube de verre à une machine pneumatique. En l'immergeant dans du lait et en accélérant la filtration au moyen du vide, on peut obtenir, en quelques heures, assez de liquide pour l'étude.

Mais il vaut mieux, quand on le peut, se servir des excellents filtres que M. Chamberland a appliqués à la stérilisation des eaux potables et qui sont formés d'un vase poreux allongé, solidement fixé à la partie inférieure d'un récipient métallique. Ce vase reçoit de l'extérieur sous pression, le liquide à filtrer, qui sort après s'être dépouillé de tous ses éléments solides et figurés. Avec le lait on obtient un liquide d'une limpidité parfaite que nous allons étudier.

Nous y trouverons d'abord du phosphate de chaux, en quantités à peu près égales à celles qui se sont déposées par le repos; mais ce qui nous intéresse surtout, c'est l'étude de sa matière albuminoïde.

Il en renferme d'abord beaucoup moins que le lait, le dixième

environ, dans les laits que j'ai étudiés. Les 9/10 de la matière azotée de ce liquide se refusent donc à la filtration au travers de la porcelaine. On les retrouve, en effet, à la surface du filtre, sous la forme d'une masse gélatineuse plus ou moins cohérente, qu'on peut laver du liquide qui l'imprègne en la faisant traverser sous pression par un courant d'eau distillée. Recueillons ce dépôt, broyons-le finement avec un peu d'eau dans un mortier de biscuit et remettons-le ensuite en suspension dans un volume de liquide égal à celui dont il provient, nous aurons un mélange homogène d'autant plus persistant que le broyage a été mieux fait, présentant la teinte gris bleuâtre du lait fortement écrémé, passant intégralement ou à peu près au travers d'un filtre de papier, précipitant en flocons sous l'action des acides, bref, ayant tous les caractères que l'on peut attribuer à la caséine du lait.

Nous allons retrouver bientôt l'étude de ce liquide. Mais d'ores et déjà, nous pouvons dire que notre filtre a séparé du lait de la caséine en suspension, et non pas seulement cette portion de la caséine que nous avons vu se déposer dans les couches inférieures d'un lait tenu en repos, mais encore une partie au moins de la caséine qui reste à l'état de solution apparente homogène.

Toute la caséine du lait est-elle ainsi retenue par le filtre ? Il suffit d'ajouter au liquide filtré une goutte d'acide pour se convaincre que non. Une portion, très petite, il est vrai, de cette substance se précipite. Celle-ci était donc en solution parfaite. Séparons-la par une filtration, et traitons le liquide filtré comme nous l'avons fait en commençant pour le sérum, nous y trouverons encore ; de l'albumine précipitable par la chaleur, de l'albuminose précipitable par le tannin, de la lactoprotéine précipitable par la liqueur de Millon, de sorte que notre expérience ne semble pas nous avoir apporté de résultats nouveaux ; elle nous a fourni seulement un moyen de démontrer, dans des conditions de limpidité plus grande des liqueurs, l'existence dans le lait des diverses matières albuminoïdes anciennement découvertes.

Mais voici qui va modifier nos idées à ce sujet. Revenons à la dissolution de la caséine authentique obtenue en raclant et remettant en suspension dans l'eau le dépôt formé à la surface de notre filtre, et soumettons-la à une filtration nouvelle, après

lui avoir laissé quelques heures de repos, destinées à donner à la matière albuminoïde, lente dans ses évolutions, le temps de se plier au nouveau milieu qu'on lui a offert. Dans le liquide limpide que nous fournira le filtre de porcelaine, nous pourrons déceler, par les moyens employés plus haut, encore de l'albumine, encore de l'albuminose, encore de la lactoprotéine. La proportion de ces substances pourra égaler et même dépasser celles qu'on trouve normalement dans le lait, si on attend un temps suffisant pour que la caséine et l'eau en présence épuisent leurs actions mutuelles. De sorte que nous sommes obligés d'admettre, ou que de la caséine authentique et bien lavée peut, étant remise en suspension dans l'eau, se transformer en trois substances au moins différentes entre elles et différentes de la caséine, ou bien que ces trois substances ne sont que des *formes* de la caséine. formes sous lesquelles sa nature reste la même, bien que ses réactions varient.

Cette seconde explication est évidemment plus près de l'expérience et n'a contre elle que la confiance que nous attachons aux réactions distinctives des matières albuminoïdes. Cette confiance est-elle bien justifiée? Autorise-t-elle cette création indéfinie d'espèces, dont la mémoire de MM. Danilewski et Radenhausen nous a donné un exemple, et qui a été poussée encore plus loin dans d'autres travaux. Il est facile de voir que, au moins en ce qui concerne le lait, toutes les réactions énumérées plus haut ont un caractère contingent, presque caduc, en tout cas absolument impropre à asseoir une classification régulière.

Appelons, si on veut, caséine, la matière que les acides étendus précipitent dans le lait. Nous en avons le droit, car c'est une simple définition de mots. Mais nous n'avons pas le droit d'appeler d'un autre nom, de celui d'albumine par exemple, la matière que coagule la chaleur dans un lait traité par un acide, avant d'avoir prouvé que *toute* la caséine avait été précipitée par l'acide. De même pour l'albuminose, la lactoprotéine.

Avant de faire une espèce nouvelle de la matière que sépare l'action d'un réactif nouveau, il faudrait avoir montré que le réactif précédent avait séparé toute celle qu'il sert à définir.

Or c'est là une preuve qui n'a pas été et ne pouvait être faite.

Les réactifs des matières albuminoïdes ne se comportent pas à la façon de l'acide sulfurique sur les sels de baryte. Les uns n'épuisent pas leur action, d'autres dépassent le terme, redissolvent, par exemple, le précipité qu'ils ont formé. Pour tous, la qualité et la quantité d'effet produit dépendent, dans une large mesure, des circonstances les plus insignifiantes en apparence. température, degré de dilution, nature et proportion des autres corps en présence dans le liquide où se fait la réaction. Le temps y joue aussi un rôle. Du lait dans lequel on sépare la caséine par l'action de la présure, du sérum, d'où l'on précipite l'albuminose par l'action de l'alcool, déposent encore après avoir été filtrés lorsque la filtration a suivi de trop près l'addition du réactif.

Il n'y a rien là qui ressemble à la netteté des réactions de la chimie minérale, des plus connues au moins, de celles avec lesquelles nous avons fait notre éducation et dont nous transportons instinctivement les enseignements à toutes les autres.

En réalité pourtant cette netteté dans l'action des réactifs n'est pas le cas général : elle exige des conditions étroites de volatilité ou d'insolubilité qui sont rarement réalisées. Elle n'a même un caractère absolu pour aucun corps, elle est *relative* pour un grand nombre, elle commence à disparaître, même en chimie minérale, pour les sels de fer, d'alumine, pour tous ceux chez lesquels apparaît le caractère colloïdal. Elle est absente de la plupart des réactions de la chimie organique et manque surtout absolument à toutes les réactions des matières albuminoïdes.

En voici une preuve nouvelle qui va nous ramener à nos conclusions relativement au lait. Prenons de l'albumine d'œuf, et dissolvons-la dans l'eau distillée. Il semble que cette substance soit bien caractérisée par sa précipitation sous l'action de la chaleur.

Soumettons pourtant à l'action du filtre de porcelaine le liquide qui la contient. Nous verrons d'abord qu'elle ne passera pas intégralement au travers du filtre. Une portion de la matière est donc à l'état de dissolution apparente, comme la caséine du lait. Celle qui passe au filtre précipite à peine par la chaleur.

Si l'on sépare par une filtration sur le papier les légers

flocons obtenus par le chauffage, on trouve que le liquide limpide précipite encore par le tannin, puis, après une filtration nouvelle, par le réactif de Millon. Nous pourrions donc nous croire le droit de dire, comme à propos du lait, que l'albumine d'œuf contient de l'albumine et de la lactoprotéine; notre interprétation nous conduit à penser qu'il n'y a que de l'albumine, à laquelle des degrés divers de solution donnent des réactions différentes.

J'ai obtenu des résultats tout pareils, et je pourrais tirer les mêmes conclusions pour d'autres liquides organiques, le jaune d'œuf, la sérosité d'abcès froids, un liquide d'ascite. Je n'insiste pas.

Il me semble, en effet, que nous sommes autorisés à dire que l'albumine, l'albuminose, la lactoprotéine du lait, pour ne parler que des termes de l'ancienne classification, sont des créations artificielles, nées d'une méthode de travail qui pouvait être acceptée autrefois, mais qui ne saurait être défendue aujourd'hui.

Il n'y a dans le lait que de la caséine à divers états de dissolution, apparente d'abord, réelle ensuite, depuis la caséine en suspension, qui tombe par le repos au fond des vases, jusqu'à la caséine passant au travers des filtres en porcelaine, et si l'on veut résumer par une phrase brève les enseignements de cette étude, on peut dire que le lait est un liquide renfermant des éléments en solution et des éléments en suspension. Les premiers sont le sucre de lait, les sels alcalins, la moitié du phosphate de chaux, un dixième environ de la caséine; les éléments en suspension sont le restant du phosphate de chaux et de la caséine, et les globules gras émulsionnés.

Il me resterait à montrer que les divers éléments de ce système complexe sont en équilibre et ont atteint, au moment de la traite, un état quasi définitif que ne modifient ni l'action du temps ni celle de la chaleur. Les véritables agents des transformations des matières grasses sont l'oxygène d'abord, la lumière ensuite.

Ceux de la caséine sont les diastases, la présure qui augmente le degré de cohérence de la caséine en suspension et permet de la séparer par des moyens mécaniques, la diastase que j'ai découverte et nommée *caséase*, qui transforme, au contraire, la caséine en suspension en caséine dissoute.

Mais ce sujet est trop long et trop important pour que j'aie pu songer à l'aborder dans le courant de cette conférence, à laquelle je ne voudrais donner d'autre conclusion que celle-ci : le lait est un liquide de constitution beaucoup plus simple qu'on ne le dit d'ordinaire.

DECLAUX.

---

# LES FLUORURES DE PHOSPHORE

*Conférence faite le 26 février 1886*

PAR M. MOISSAN

MESSIEURS,

Je dois tout d'abord remercier le conseil de la Société chimique, et en particulier M. Friedel, auprès duquel j'ai toujours rencontré la plus grande bienveillance, de l'honneur qu'ils me font, en me demandant de venir vous exposer, ce soir, mes recherches sur les combinaisons du fluor et du phosphore.

Je pourrais vous dire, messieurs, que j'avais été frappé du petit nombre de combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes, et que j'ai voulu combler cette lacune. Il n'en est rien cependant. En étudiant l'action des métaux sur le fluorure de silicium, j'avais constaté la grande stabilité de ce composé, et j'avais pensé alors à faire réagir sur les oxydes métalliques un autre composé du fluor. Je me suis adressé au fluorure de phosphore. En chauffant, dans un tube de platine, un mélange de fluorure métallique et de phosphore, Humphry Davy a obtenu un liquide combustible fumant à l'air. D'après Berzélius, Davy avait estimé qu'il serait possible d'isoler le fluor en faisant brûler ce fluorure, au milieu d'une atmosphère d'oxygène dans un vase de fluorine. Cette expérience, si elle a été faite par le grand chimiste anglais, n'a jamais été publiée; du moins ne l'ai-je trouvée nulle part.

En 1829, Dumas avait repris cette étude, et, en répétant l'expérience de Davy, il avait obtenu un composé liquide sur lequel je reviendrai tout à l'heure. Entraîné par d'autres recherches, il ne s'occupe plus des composés du fluor et des métal-

loïdes, et cependant le procédé qu'il avait indiqué pour obtenir le fluorure d'arsenic donnait d'excellents résultats.

Nous verrons tout à l'heure que les deux fluorures de phosphore sont des corps gazeux; mais on comprend très bien qu'à une époque où les fluorhydrates de fluorure, étudiés surtout par M. Fremy, étaient peu connus, il était difficile d'obtenir des fluorures métalliques bien privés d'eau ou d'acide fluorhydrique et, par conséquent, de préparer à l'état de pureté les combinaisons du fluor et du phosphore.

J'ajouterai enfin que M. Thorpe a obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le fluorure d'arsenic un corps gazeux dont il a déterminé la densité et qu'il a considéré comme étant le pentafluorure phosphore.

Au début de mes recherches, j'ai chauffé, dans un tube de verre un mélange de fluorure de plomb et de phosphore. Il s'est dégagé un gaz qui a été recueilli sur le mercure. Aussitôt que ce gaz est en présence de l'eau, une partie est absorbée avec dépôt de silice, preuve certaine de la présence du fluorure de silicium; mais l'autre partie ne se décompose que très lentement et s'absorbe de suite, au contact d'une solution de potasse ou d'acide chromique. Le corps gazeux ainsi obtenu est le trifluorure de phosphore, ainsi que nous le démontrerons dans la suite de cette conférence; il présentait des propriétés nouvelles. J'ai cherché à le préparer à l'état pur; j'y suis arrivé après des tâtonnements sur lesquels je n'insisterai pas.

Le procédé de préparation consiste à chauffer, dans un tube de laiton, un mélange de phosphore de cuivre et de fluorure de plomb. Je reviendrai tout à l'heure sur la préparation de ces deux corps, sur les petites précautions qu'il y a à prendre pour les avoir purs et bien exempts de silice. Le mélange finement pulvérisé est placé au fond du tube. On a eu soin d'entourer la partie supérieure d'un petit serpentín de plomb dans lequel passe un courant d'eau froide. De cette façon la chaleur ne décompose pas le liège, ce qui fournirait de la vapeur d'eau. Un tube abducteur en plomb traverse ce bouchon et vient se rendre dans un petit laveur contenant de l'eau. Lorsque le fluorure de plomb et le phosphore de cuivre sont absolument secs, on peut supprimer ce petit appareil. Néanmoins, je l'ai conservé dans la plupart des expériences et je l'ai fait suivre, pour sécher le gaz, d'un autre petit tube renfermant de l'acide sulfu-



rique et d'un tube en U qui continue la dessiccation. Il ne faut pas employer un excès d'acide, car ce dernier absorbe une certaine quantité de trifluorure de phosphore. Le gaz se rend ensuite sur la cuve à mercure. Nous chauffons en ce moment le tube de laiton et vous voyez se dégager un gaz incolore, ne fumant pas à l'air. On le recueille dans une éprouvette et vous pouvez voir qu'il n'attaque ni le verre ni le mercure.

Voici, d'ailleurs, des tubes remplis de fluorure de phosphore et fermés avec du mercure ; voici un flacon de ce gaz qui a été préparé il y a une année environ : le verre et le mercure ne sont nullement attaqués.

Dans cette préparation, il est bon d'employer des tubes en laiton. J'avais essayé de substituer le fer au laiton ; mais ce métal a l'inconvénient de se laisser traverser par l'hydrogène et de donner de grandes quantités d'acide fluorhydrique.

On peut obtenir le trifluorure de phosphore en remplaçant le phosphore de cuivre par du phosphore rouge. Le phosphore de cuivre, dans cette réaction, est un corps qui, par sa destruction, fournit des vapeurs de phosphore d'une façon continue. Si l'on chauffe un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge, on obtient encore le même gaz ; seulement le phosphore rouge passant à l'état de phosphore ordinaire, ce dernier se volatilise et ne tarde pas à obstruer le tube abducteur. Dans quelques expériences cependant, j'ai employé du phosphore rouge, afin de bien voir si les divers corps gazeux obtenus étaient comparables.

Un autre procédé de préparation m'a permis d'obtenir le trifluorure de phosphore en grande quantité ; cette réaction m'a été indiquée par M. Demarçay qui s'était intéressé à cette question il y a quelques années déjà, et qui n'en avait pas poursuivi l'étude, étant occupé par d'autres recherches. M. Demarçay avait fait réagir le fluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

En faisant tomber goutte à goutte, au moyen de l'appareil que vous avez sous les yeux, du fluorure d'arsenic, placé dans un tube à brome sur du trichlorure de phosphore contenu dans un petit ballon, il se dégage un corps gazeux qui, lavé et séché, présente toutes les propriétés du trifluorure de phosphore.

Ce procédé ne fournit jamais un gaz bien pur ; des vapeurs de chlorure de phosphore, de fluorure et de chlorure d'arsenic

sont entraînées en même temps. Dans ces conditions, le mercure est attaqué, noircit et mouille l'intérieur des flacons dans lesquels le gaz est recueilli.

Pour obtenir le trifluorure de phosphore à l'état de pureté, il vaut donc mieux faire réagir la vapeur de phosphore, produite par la décomposition du phosphure de cuivre, sur le fluorure de plomb.

J'ai déjà fait remarquer qu'il était très important d'avoir ces deux corps absolument exempts de silice et d'humidité. Pour obtenir le phosphure de cuivre, on prend un ballon rempli de tournure de cuivre et l'on adapte au col un tube effilé renfermant des bâtons de phosphore placés sur des fragments de chlorure de calcium fondu. Le ballon est traversé par un courant d'azote sec. On élève la température du ballon jusqu'à 150°, de façon à dessécher complètement l'appareil. Le cuivre est ensuite porté au rouge sombre, puis l'on chauffe légèrement le phosphore. Ce dernier fond, coule au travers du chlorure de calcium, qui le prive complètement d'humidité, arrive en présence du cuivre et fournit du phosphure de cuivre. On maintient ensuite le courant de gaz inerte, jusqu'à ce que le ballon soit complètement refroidi. Le phosphure de cuivre est battu dans un mortier de fer pour séparer le métal qui n'a pas été attaqué et l'on obtient ainsi un composé renfermant de 26 à 27 pour 100 de phosphore. Chauffé dans un tube à essai au rouge sombre, il fournit des vapeurs de phosphore et laisse comme résidu un phosphure de cuivre moins riche en métalloïde.

Le fluorure de plomb a été préparé en faisant régir l'acide fluorhydrique sur le carbonate de plomb, ainsi que l'a conseillé M. Fremy. Cette attaque se produisait dans une capsule de platine et l'on employait de l'acide fluorhydrique bien exempt de silice. Le carbonate de plomb était simplement de la céruse en écailles préparée par le procédé hollandais. Lorsque l'effervescence est terminée, on maintient au bain-marie pendant vingt-quatre heures, puis on sèche au bain de sable et la matière granuleuse, ainsi obtenue, est traitée à nouveau par un excès d'acide fluorhydrique. Après dessiccation, elle est fondue rapidement dans un creuset de platine fermé, refroidie, enfin pulvérisée finement, dans un mortier de fer.

Maintenant que nous savons préparer le trifluorure de phosphore pur, nous allons en étudier les propriétés.

Grâce à l'ingénieux appareil de M. Cailletet, rien n'est plus facile aujourd'hui que de liquéfier et de solidifier un gaz. Cette expérience, si difficile à réaliser autrefois, se fait plus rapidement que la détermination de la densité. Aussitôt que l'on étudie les corps gazeux, l'appareil de M. Cailletet rend de très grands services. C'est la première expérience à faire et elle vous fournit toujours des renseignements importants.

A la température ordinaire du laboratoire, le gaz trifluorure de phosphore soumis à une pression de 200 atmosphères ne s'est pas liquéfié. Mais aussitôt que l'on détend le gaz, en repassant brusquement à la pression de 50 atmosphères, on voit se former des stries coulant le long du tube et formant sur le mercure une hauteur de liquide d'environ un centimètre. En très peu de temps, presque instantanément, le liquide repasse à l'état gazeux sans que la pression varie beaucoup.

Au contraire à  $-20^{\circ}$  et sous une pression de 40 atmosphères, le fluorure de phosphore reste à l'état liquide d'une façon permanente. C'est un fluide très mobile, incolore, n'attaquant pas le verre. Par la détente on obtient un brouillard, une neige de trifluorure de phosphore solide.

Cette première constante étant fixée, j'ai dû déterminer la densité du trifluorure de phosphore. Ces recherches ont été faites dans l'ordre même que j'indique. J'essayais bien en même temps de faire l'analyse de ce composé, mais les dosages étaient assez difficiles à conduire. J'ai dû tâtonner longtemps avant d'arriver à m'en rendre maître. L'analyse chimique n'était pas encore faite que, par les réactions déjà obtenues, j'étais convaincu que j'étais en présence d'un fluorure de phosphore.

Pour déterminer la densité de ce corps gazeux, je me suis servi du petit appareil de M. Chancel; on déplace l'air qui se trouve dans le ballon et on le remplace par du trifluorure de phosphore. Ayant pesé avant et après l'opération, un calcul très simple fournit la densité. Les expériences sont concordantes à peu de chose près avec la densité théorique.

L'action de l'eau sur le trifluorure de phosphore est assez curieuse. Si l'on place ce gaz en présence de l'eau, il n'y a pas d'action, ou plutôt il ne s'absorbe que très lentement. 50 centimètres cubes de fluorure phosphoreux ont été mis sur le mercure en présence de 10 centimètres cubes d'eau distillée à une

température voisine de 20°. Six heures après, il restait environ 15 centimètres cubes non décomposés.

Voici un tube rempli de gaz; nous le plaçons dans un cristalliseur contenant de l'eau et nous laissons couler le mercure; vous remarquez, messieurs, que l'eau ne monte pas dans le tube. Le gaz n'est pas absorbé. Il n'en est plus de même si nous mettons un fragment de potasse. L'absorption est immédiate; vous voyez le liquide s'élever avec rapidité.

En résumé, le trifluorure de phosphore ne se décompose donc que très lentement en présence de l'eau.

Quand on a obtenu cette solution, qui présente une réaction très acide, on en est tout d'abord bien embarrassé. La première chose à faire était de mettre en évidence la présence du phosphore. Cependant si l'on cherche à précipiter cette solution additionnée d'acide azotique, soit par le nitro-molybdate d'ammoniaque, soit par la magnésie, on n'obtient aucun résultat. Les essais tentés, chaque fois que l'on déterminait la densité de ce gaz, sur des volumes de 250 centimètres cubes ne donnaient pas trace de précipitation. Il se présentait donc ici une difficulté analytique qui n'a été élucidée que par la suite.

J'avais admis, au début de mes recherches, que cette eau qui absorbe lentement le trifluorure de phosphore le décomposait en acide fluorhydrique et acide phosphoreux. Ce liquide réduit, en effet, la solution d'acide sulfureux avec dépôt de soufre; introduit dans l'appareil de Marsch, il donne de l'hydrogène phosphoré. Ces caractères conviennent à une solution d'acide phosphoreux. A cette époque, M. Berthelot me demanda des échantillons de gaz trifluorure de phosphore afin d'en étudier les constantes thermiques. Ce savant démontra alors que dans la neutralisation de ce gaz par la potasse il n'y a pas dédoublement en acide fluorhydrique et acide phosphoreux, mais qu'il se produit un composé intermédiaire, probablement un acide fluophosphoreux. Je dois même ajouter à ce propos, qu'étant allé voir M. Berthelot quelques jours après, non seulement il m'indiqua le nombre de calories dégagées par la combinaison du trifluorure avec la potasse, mais il me montra même le sel très bien cristallisé qu'il avait eu soin de recueillir après une de ses expériences. M. Berthelot n'avait pas eu besoin, pour obtenir ces résultats, de beaucoup de trifluorure de phosphore; il avait opéré sur quelques centaines de centimètres cubes.

La différence entre le trifluorure et le trichlorure de phosphore est donc assez grande. Tandis qu'en présence de l'eau, le trichlorure est entièrement détruit en acides chlorhydrique et phosphoreux, le fluorure, au contraire, ne se décompose pas complètement et donne une combinaison intermédiaire d'acide phosphoreux et d'acide fluorhydrique.

Voyons maintenant quelle est l'action de l'oxygène sur le trifluorure de phosphore. J'avais pensé à répéter l'expérience indiquée par Davy et par Berzélius : faire brûler un fluorure de phosphore, en présence d'oxygène, de façon à séparer le phosphore à l'état d'acide phosphorique.

Voici un tube rempli de trifluorure de phosphore. Nous l'approchons de la flamme d'un bec Bunsen ; il ne se produit absolument rien. Prenons maintenant un mélange de trifluorure de phosphore et d'oxygène ; essayons de l'enflammer : la combustion ne se fait pas. Le trifluorure de phosphore semble donc un gaz incombustible. Et cependant si l'on va plus loin, si l'on étudie ce phénomène d'une façon plus complète, on voit qu'un mélange de 4 volumes de trifluorure de phosphore et de 2 volumes d'oxygène, mélange qui ne prend pas feu au contact de la flamme fournie par le gaz, détonne violemment en présence d'une forte étincelle d'induction. Si la combinaison ne s'est pas produite en présence de la flamme du gaz, cela tient peut-être à ce que la température n'est pas assez élevée. Voici le même mélange d'oxygène et de trifluorure de phosphore ; nous l'approchons d'une flamme très chaude, comme celle produite par la combustion du gaz d'éclairage dans l'oxygène, le mélange prend feu ; non pas avec détonation, mais en donnant une flamme qui descend lentement dans l'intérieur du tube. L'influence de la température de la flamme est donc ici très manifeste : ce sont des phénomènes analogues à ceux étudiés par M. Berthelot et par M. Schutzenberger.

Que se produit-il dans cette combustion du trifluorure de phosphore ? Reprenons notre mélange de 4 volumes de trifluorure et de 2 volumes d'oxygène, dans lequel nous avons fait passer une forte étincelle d'induction. Le volume total a diminué et l'on obtient alors un gaz dont les propriétés diffèrent de celles du trifluorure de phosphore. Ce nouveau gaz fume à l'air, est absorbé par l'eau en se détruisant, et le liquide obtenu ne renferme plus trace d'un composé phosphoreux. Ce liquide ne donne

pas de dépôt de soufre dans une solution chaude d'acide sulfureux; il ne réduit pas les sels d'argent. La solution fournit, au contraire, toutes les réactions de l'acide phosphorique.

D'après l'analyse eudiométrique, le nouveau gaz obtenu est du fluorure de phosphore à moitié brûlé; c'est l'oxyfluorure  $\text{Ph Fl}^3 \text{O}^2$ , l'analogue de l'oxychlorure, découvert par Wurtz,  $\text{Ph Cl}^3 \text{O}^2$ .

Je n'insisterai pas sur l'action des différents métalloïdes; je ne m'arrêterai qu'à ceux qui m'ont fourni des composés venant bien prouver l'existence et surtout la composition de ce gaz trifluorure de phosphore.

Quand on fait agir le chlore sur le trifluorure de phosphore, à la température de  $-10^\circ$ , il se produit un nouveau corps gazeux que je ne fais que signaler en passant.

L'action du brome qui, à  $-10^\circ$ , fournit un corps liquide, m'a semblé se prêter plus facilement à des recherches qui devaient confirmer la formule de ce fluorure.

Si l'on prend un tube de forme allongée, comme celui-ci, renfermant une petite quantité de brome, et qu'on le fasse traverser par un courant de trifluorure, à une température de  $-10^\circ$ , on voit peu à peu le brome se décolorer, et, après quelques instants, il reste un liquide très mobile, d'une couleur ambrée.

Ce composé se détruit avec la plus grande facilité, aussitôt que la température s'élève à  $0^\circ$ . Par l'analyse, on voit que ce liquide a pour formule  $\text{Ph Fl}^3 \text{Br}^2$ .

Le trifluorure de phosphore a pris deux équivalents de brome et il s'est fait un produit d'addition. C'est là une nouvelle preuve à l'appui de la formule  $\text{Ph Fl}^3$  que nous avons donnée au corps gazeux que nous étudions en ce moment.

Lorsque cette action du brome a été connue, on a étudié alors plus complètement la décomposition du pentafluobromure  $\text{Ph Fl}^3 \text{Br}^2$ ; à la température de  $0^\circ$ , et beaucoup plus rapidement à  $+10^\circ$ , le liquide ambré entre en pleine ébullition; il se dégage un gaz très fumant, absorbable par l'eau: c'est le pentafluorure de phosphore  $\text{Ph Fl}^3$ . Le composé  $\text{Ph Fl}^3 \text{Br}^2$  se dédouble en pentafluorure et en pentabromure de phosphore.

Cette décomposition étant bien connue, je tenais à faire, pour ainsi dire, la synthèse de ce composé. Pour cela, on prend un certain poids de brome placé dans un tube étiré; on le sature à

— 10° de trifluorure de phosphore, en ayant soin de tenir compte des vapeurs de brome entraînées ; on le pèse avant et après l'expérience, et l'on voit que le poids du brome et du gaz employé correspond bien à la formule  $\text{Ph Fl}^3 \text{ Br}^2$ . Enfin si l'on veut établir l'égalité représentant la décomposition du pentafluobromure, il n'y a qu'à ouvrir le tube à la lampe, à laisser le pentafluorure se dégager et à peser de nouveau.

Je n'insiste pas davantage sur ces faits et je passe à l'action du silicium et des silicates. Le silicium attaque le trifluorure de phosphore à une température de 400 à 500°, du phosphore se dépose et il se produit du gaz fluorure de silicium. Les silicates agissent de la même façon. Voici une cloche courbe en verre, placée sur le mercure, dans laquelle nous avons chauffé pendant une heure un volume déterminé de trifluorure de phosphore. Le verre a été dépoli, et sur la partie froide vous pouvez voir un enduit jaune produit par la condensation de la vapeur du phosphore. Nous mettons le gaz restant en présence de l'eau ; le liquide monte rapidement dans la cloche, l'emplit très vite, en même temps que de la silice se dépose au contact de l'eau. Tout notre gaz fluorure de phosphore a donc été détruit, le phosphore s'est déposé à l'état solide, et le fluor a fourni du fluorure de silicium. Le volume de ce dernier gaz nous indiquera la quantité de fluor contenue dans le fluorure phosphoreux ; enfin, en reprenant le phosphore, en l'amenant à l'état d'acide phosphorique, puis de pyrophosphate de magnésic, nous aurons déterminé son poids. La décomposition du trifluorure de phosphore en présence des silicates au rouge sombre étant totale, nous pouvons, par ce moyen, doser le fluor et le phosphore. C'est le procédé auquel je me suis arrêté après bien des tâtonnements, ainsi que je le faisais remarquer au début de cette conférence ; il m'a donné des résultats concordants et m'a conduit à la formule  $\text{Ph Fl}^3$ .

Avant de terminer ce qui touche le trifluorure de phosphore, je ferai remarquer que chaque fois que l'on chauffe ce gaz avec un composé riche en hydrogène, comme l'acide chlorhydrique, il se produit toujours une certaine quantité d'hydrogène phosphoré. Ceci peut expliquer comment Davy a obtenu un corps liquide pouvant brûler en présence de l'air. J'ajouterai aussi que si le fluorure métallique employé dans la préparation du fluorure phosphoreux n'est pas absolument sec, il peut se produire une

petite quantité d'un corps liquide très volatil, que j'ai obtenu parfois accidentellement et qui semble être une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de phosphore analogue au composé correspondant du fluorure d'arsenic.

En résumé, ces premières recherches nous ont fourni trois gaz nouveaux : le trifluorure de phosphore  $\text{Ph Fl}^3$ , l'oxyfluorure  $\text{Ph Fl}^3 \text{O}^2$ , le pentafluorochlorure  $\text{Ph Fl}^3 \text{Cl}^2$ . De plus, elles nous ont donné un dérivé bromé  $\text{Ph Fl}^3 \text{Br}^2$ , pouvant se dédoubler en brome de phosphore et en un corps gazeux, le pentafluorure de phosphore.

Voyons maintenant quelles sont les propriétés de ce dernier composé. Le pentafluorure de phosphore a été obtenu, pour la première fois, par M. Thorpe, ainsi que je le disais au début de cette conférence, en faisant réagir le trifluorure d'arsenic sur le pentachlorure de phosphore. Par ce procédé on n'obtient pas un gaz absolument pur, il renferme toujours des traces de chlorure et de fluorure d'arsenic. Cependant cette préparation a l'avantage de produire de forts rendements. La réaction se fait à froid; on la produit dans un tube de laiton comme celui-ci, muni de tubes abducteurs en plomb.

Nous avons vu précédemment que la décomposition lente du pentafluorobromure de phosphore  $\text{Ph Fl}^3 \text{Br}^2$  fournissait un dégagement régulier de pentafluorure de phosphore. Si l'on a soin de laisser le gaz ainsi obtenu en présence d'un excès de mercure qui absorbe peu à peu les vapeurs de brome, on obtient le pentafluorure de phosphore pur. Il n'attaque ni le mercure ni le verre, lorsque ce dernier est absolument sec. Nous prenons un flacon rempli de ce gaz; vous pouvez voir que les parois en sont brillantes et transparentes; il ne s'est pas produit d'action. J'ouvre ce flacon devant vous, le gaz qui en sort fournit d'abondantes fumées au contact de l'air. Tandis que le trifluorure de phosphore n'était que très lentement absorbé par l'eau, il est à prévoir que le pentafluorure, au contraire, va s'y combiner avec énergie. Voici un tube de verre rempli de pentafluorure de phosphore et fermé par du mercure, nous le mettons en présence de l'eau, le tube s'emplit de fumées blanches : l'absorption est immédiate. On comprend que ce gaz agisse avec énergie sur les organes de la respiration et amène, en quelques instants, une irritation de la gorge et des bronches.

Sa densité a été déterminée au moyen de l'appareil de



M. Chancel, en prenant des précautions qui ne sauraient être trop grandes pour éviter la présence de l'humidité. Nous sommes arrivé au même chiffre que M. Thorpe, et ce nombre est très voisin de celui de la densité théorique.

Ce savant n'avait pas pu liquéfier et solidifier le pentafluorure de phosphore. Ce résultat est facilement atteint en employant le dispositif de M. Cailletet.

Grâce à l'extrême obligeance de M. Ducretet, qui a bien voulu mettre ses appareils à notre disposition, nous pouvons faire cette expérience devant vous et la projeter sur l'écran qui se trouve au fond de la salle.

On comprime, en ce moment, le pentafluorure de phosphore, et aussitôt que l'on aura atteint la pression de 23 atmosphères, le gaz passera à l'état liquide. Vous pouvez voir les stries qui coulent le long du tube; voici le liquide qui apparaît en abondance. Lorsque le tube de verre et le mercure sont bien secs, le pentafluorure de phosphore liquide, qui renferme 75 pour cent de fluor, n'attaque pas le verre. Nous continuons à comprimer, et, à mesure que la pression augmente, nous voyons la ligne de démarcation qui sépare le gaz du liquide disparaître peu à peu. En ce moment, sous une pression de 70 atmosphères, nous avons atteint ce qu'on est convenu d'appeler le point critique.

Diminuons la pression; voici le liquide qui apparaît nettement. Si l'on détend, vous voyez une masse noire se former au-dessus du liquide, puis disparaître. C'est une partie du pentafluorure qui a pris l'état solide, l'état d'une neige blanche qui a arrêté la lumière et qui n'a pas tardé ensuite à repasser à l'état liquide.

Je n'insisterai pas sur les autres propriétés du pentafluorure de phosphore. Je terminerai cette conférence en vous exposant quelques essais de décomposition de ces gaz fluorés.

Evidemment, le bonheur du chimiste, aussitôt qu'il a pu obtenir un nouveau corps, est de le décomposer, d'essayer de le dédoubler, surtout lorsque ce produit renferme du fluor. J'ai donc soumis, d'une façon aussi systématique que possible, ces fluorures de phosphore à des essais de décomposition. Je vais les indiquer en quelques mots.

J'ai soumis le trifluorure de phosphore à la température la plus élevée que nous puissions produire, celle d'une forte étincelle d'induction. Du trifluorure de phosphore était placé dans une éprouvette de verre, maintenue sur la cuve à mercure. en

présence d'une baguette de potasse fondue au creuset d'argent. Le fluorure de phosphore, comme l'acide carbonique sec, n'est pas absorbé par la potasse. Quelques heures après, le gaz et l'éprouvette étaient complètement desséchés. Au moyen du dispositif de M. Berthelot, il était facile de faire jaillir l'étincelle au milieu du trifluorure de phosphore. On avait soin de maintenir les fils de platine dans l'axe de l'éprouvette, de telle sorte que cette étincelle ne pût s'étaler sur une paroi de verre. Lorsque l'étincelle jaillissait entre les fils de platine et le verre, un sillon se formait sur la paroi de l'éprouvette, le verre était attaqué, et l'expérience mauvaise. Si les fils de platine sont bien disposés, une décomposition se produit. Le volume diminue et l'éprouvette se recouvre d'un enduit jaune qui se détache facilement lorsqu'on l'agite avec de l'eau.

Examinée au microscope, cette substance se présente sous la forme d'un enduit homogène, déposé régulièrement sur le verre par la condensation lente d'une vapeur. Ce corps se dissout dans le sulfure de carbone et fournit tous les caractères du phosphore.

Si l'on recueille le gaz qui a subi l'action de l'étincelle, en prenant toutes les précautions pour avoir du mercure bien sec, on voit que ses propriétés ont été modifiées. Ce trifluorure de phosphore renferme un gaz fumant à l'air, absorbable par l'eau : c'est le pentafluorure ; il en contient 6 à 7 pour 100, lorsque l'expérience a duré une heure.

Sous l'action de la température élevée produite par l'étincelle d'induction, le trifluorure de phosphore a été dédoublé, le phosphore s'est déposé sur l'éprouvette ; et le fluor, qui a été mis en liberté, s'est combiné à l'excès du trifluorure pour donner du pentafluorure. La paroi de verre n'est pas attaquée. L'expérience a été répétée bien des fois, elle a toujours fourni les mêmes résultats. Si l'on ne prend pas les plus grandes précautions pour que le gaz soit bien sec, la décomposition est différente. Il se forme dans ce cas du fluorure de silicium en quantité d'autant plus grande que l'expérience a duré plus longtemps. Si l'on recueille le gaz et qu'on le mette en présence d'iodure de potassium et d'amidon, il se produit dans ce cas une coloration bleue intense. Cette réaction est due probablement à une trace d'ozone. Dans cette expérience, l'hydrogène de la petite quantité d'eau contenue dans le gaz fournit, avec le fluor du fluorure de phosphore

de l'acide fluorhydrique qui réagit sur le verre en produisant du fluorure de silicium et de l'eau. Cette eau est décomposée à son tour et l'action se continue. Une très petite quantité de vapeur d'eau peut ainsi, sous l'action de l'étincelle, transformer une quantité relativement très grande de fluorure de phosphore en fluorure de silicium. Après l'expérience, la surface intérieure de l'éprouvette est complètement dépolie.

J'ai soumis le pentafluorure à la même action. M. Thorpe n'avait pas réussi à le décomposer par l'étincelle d'induction. En employant une grosse bobine, on y arrive cependant. En faisant traverser du pentafluorure de phosphore bien sec par de fortes étincelles d'induction, on obtient un dédoublement, et le gaz restant contient du trifluorure de phosphore et du fluorure de silicium.

Il s'est donc produit une action inverse de celle que nous avons obtenue en décomposant le trifluorure de phosphore. Que l'on s'adresse, soit au trifluorure, soit au pentafluorure, sous l'action des fortes étincelles, on obtiendra donc un mélange de trifluorure et de pentafluorure de phosphore. En résumé, le pentafluorure de phosphore se dédouble en trifluorure et en fluor qui attaque le verre et laisse du fluorure de silicium.

Telle est l'action de l'étincelle d'induction sur les deux fluorures de phosphore; on voit, par ces expériences, qu'il est possible de passer facilement de l'un à l'autre de ces composés.

Une autre expérience, tout indiquée, était d'essayer l'action du platine sur ces fluorures de phosphore. On sait avec quelle facilité le phosphore se combine au platine. Le chimiste qui n'a jamais percé une capsule de platine, en chauffant des phosphates, en présence de matières organiques pourrait seul l'ignorer. N'était-il pas permis d'espérer que le platine fixerait facilement le phosphore de ces fluorures? Cette expérience, nous l'avons réalisée en prenant un tube de platine comme celui-ci, dans lequel on place une certaine quantité de mousse de platine. Cette matière est d'abord lavée à l'acide fluorhydrique pur, puis à l'eau distillée, de façon à lui enlever toute trace de silice et enfin calcinée.

La partie de l'appareil qui devait être portée au rouge était placée dans un tube de porcelaine bien vernissé. Deux tubes de verre passaient au travers des bouchons et permettaient de faire

circuler un courant d'azote dans l'espace annulaire. Les extrémités du cylindre de platine portent un pas de vis dans lequel s'engage un tube de platine beaucoup plus petit, servant au dégagement du gaz.

L'appareil étant chauffé, on commence par faire passer dans le tube intérieur un courant d'hydrogène, de façon à enlever tous les gaz étrangers. Une heure après, l'hydrogène est remplacé par un courant d'azote et la mousse de platine se refroidit dans ce gaz inerte.

Pendant toute la durée de l'expérience, l'azote pur et sec traverse l'espace annulaire. En employant cet artifice on peut chauffer le tube sans craindre que les gaz du foyer puissent traverser la paroi de platine.

Lorsque le tube est ainsi préparé, on le porte au rouge et l'on fait arriver du gaz trifluorure de phosphore desséché sur de la potasse caustique.

Si l'on emplit l'appareil, puis que l'on arrête le courant gazeux, un vide partiel se produit, le fluorure de phosphore est complètement absorbé par le platine. L'expérience est différente si l'on maintient un courant rapide de gaz ; il se produit alors une petite quantité de pentafluorure de phosphore, ce qui indique qu'une certaine partie du fluor mise en liberté s'est reportée sur l'excès de trifluorure. La réaction est donc la même que celle produite par l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore.

Cependant le gaz que l'on obtient dans ces conditions présente quelques réactions particulières. Il décompose de suite l'iodure de potassium et met de l'iode en liberté de façon à colorer fortement du chloroforme. Il attaque le mercure ; enfin, recueilli dans une ampoule aussi desséchée que possible, il la dépolit dans l'espace de deux ou trois jours. Cette ampoule, ouverte ensuite sur l'eau, donne un léger dépôt de silice indiquant la petite quantité de fluorure de silicium. Le gaz employé essayé avant l'expérience ne fournissait pas en présence de l'eau trace de silice. J'ai insisté, d'ailleurs, au début de cette conférence, sur les précautions à prendre pour éviter les composés du silicium.

Si l'on fait passer le gaz qui a traversé le tube de platine porté au rouge dans un mélange d'iodure de potassium et d'empois d'amidon, il se produit une intense coloration bleue. Mais ici

nous devons faire des réserves. La décomposition d'un semblable mélange est produite par un grand nombre de réactifs. Il fallait donc s'assurer tout d'abord qu'elle était l'action des deux fluorures de phosphore sur cet iodure de potassium. Le trifluorure de phosphore en présence du mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium, ne s'absorbant que très lentement, ne donne une coloration qu'après quelques heures. Le pentafluorure fournit une teinte rouge lie de vin, qui finit par passer au violet. Enfin un mélange de ces deux gaz renfermant un excès de trifluorure ne donne pas de coloration instantanée, ce qui a lieu avec le gaz dont nous parlions plus haut. Malgré cela, je ne regarde pas cette expérience comme concluante; cette réaction colorée est produite si facilement, comme je le disais tout à l'heure, qu'il est bon de s'en défier. Ce qui nous a semblé le plus net est encore l'attaque du mercure et du verre.

Il est donc probable que dans cette décomposition des fluorures de phosphore par le platine, une petite quantité de fluor est entraînée par le courant gazeux et fournit les réactions indiquées plus haut.

Il ne m'était pas permis de faire cette étude des fluorures de phosphore sans essayer cette décomposition. Je ne pense pas que ces combinaisons fournissent jamais un dédoublement complet en fluor et en phosphore; en voici la raison. Cette expérience sur l'action du platine m'a démontré que, non seulement le phosphore était fixé par le platine, qu'il se formait un phosphure de platine, mais encore que le fluor était retenu aussi, même à haute température. Si l'on prend la mousse de platine, qui a été chauffée dans le trifluorure de phosphore, on voit qu'elle a changé d'aspect. Elle est lourde, en partie fondue; vient-on à la chauffer dans un vase de plomb, en présence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide fluorhydrique.

Il y a donc eu fixation, non seulement du phosphore, mais aussi du fluor. C'est ce qui explique que lorsque l'expérience marche lentement, la pression du gaz diminue dans l'appareil. Lorsque le courant gazeux est rapide, une petite quantité de fluor mis en liberté est entraînée, quitte la paroi chauffée où est la mousse de platine, et peut alors être décélée.

Vous comprenez bien, messieurs, que chaque expérience exige un nouveau tube de platine. Je dois à l'obligeance de M. Debray, dans le laboratoire duquel ces dernières recherches ont été faites,

d'avoir pu mener à bien ces expériences coûteuses, et je lui en adresse tous mes sincères remerciements. Aussitôt qu'il s'est produit du phosphure de platine, le tube est perdu. Il arrive parfois, si la température n'est pas très élevée, que le métal se recouvre d'une matière cristalline ; dès qu'on le porte au rouge vif, il fond sur une longueur de plusieurs centimètres.

Voilà, messieurs, les expériences dont j'avais à vous entretenir. Ces recherches m'ont occupé pendant deux années, et je n'ai pas eu à regretter le temps que j'y ai consacré, avec beaucoup de plaisir d'ailleurs, car elles m'ont fourni des résultats qui m'ont vivement captivé. Tous mes efforts seront récompensés si j'ai pu élucider cette question des fluorures de phosphore et s'il m'a été possible de vous intéresser dans l'exposé que je viens de vous en faire.

MOISSAN.

---

LES TEMPÉRATURES  
DE  
CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS

*Conférence faite le 5 mai 1886*

PAR **M. F. RAOULT**

MESSIEURS,

Depuis bientôt dix ans, je m'occupe de l'étude du point de congélation des dissolutions, c'est-à-dire des mélanges liquides dans lesquels l'un des constituants est en grand excès. Les résultats auxquels je suis parvenu sont déjà nombreux, et plusieurs ont paru assez importants pour me valoir, dans plus d'une circonstance, les encouragements précieux de l'Académie des sciences. Je vais essayer de les résumer, en vous priant de vouloir bien m'excuser, si la crainte de ne pouvoir les exposer dignement devant un tel auditoire m'intimide et m'embarrasse.

Lorsqu'on refroidit une dissolution étendue, assez fortement pour y déterminer un commencement de congélation, on remarque tout d'abord que la partie qui se solidifie la première est constituée par le dissolvant pur. Peut-être n'en est-il pas tout à fait ainsi dans les dissolutions concentrées; mais dans les dissolutions étendues, le fait est absolument hors de doute. C'est, en effet, le principe de la méthode de *Congélation fractionnée*, aujourd'hui bien connue des chimistes, et qui seule permet d'obtenir à l'état de pureté absolue divers corps liquides, fréquemment employés dans mes recherches, tels que la benzine et l'acide acétique.

Une autre remarque, également importante, c'est que le point où la congélation commence est inférieur à celui du dissolvant pur. Ce fait a été observé par beaucoup d'expérimentateurs, particulièrement par Blagden, Despretz, Rüdorff et M. de Coppet, mais seulement en ce qui concerne les dissolutions des sels dans l'eau ; je me suis assuré qu'il est général. Quel que soit le dissolvant employé ; que ce soit de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique, de la benzine, de la nitrobenzine ou du dibromure d'éthylène ; que le corps dissous soit acide, basique ou neutre, solide, liquide ou gazeux, le point de congélation de la dissolution est toujours plus bas que celui du dissolvant. La température de solidification du nitrate de potasse fondu est abaissée lorsqu'on y dissout une petite quantité de nitrate de soude ; celle du nitrate de soude l'est également lorsqu'on y mêle un peu de nitrate de potasse. Le point de solidification du plomb fondu est abaissé lorsqu'on y dissout un peu de zinc, d'étain, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, d'argent ; celui de l'étain l'est aussi lorsqu'on y dissout un métal quelconque, de nature différente. Après avoir constaté tous ces faits, je me crois autorisé à formuler le principe suivant :

*Tout corps, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification.*

La solidification ou congélation des substances définies liquides est, comme on sait, soumise à la loi suivante : « La solidification a lieu à une température fixe pour chaque substance ; à partir du moment où la solidification commence, jusqu'à ce qu'elle soit complète, la température reste la même. » Cette loi, on ne saurait trop le répéter, ne s'applique qu'aux corps simples et aux composés définis parfaitement purs. Pour les corps impurs liquides, c'est-à-dire pour les dissolutions, les lois de la solidification sont et doivent nécessairement être différentes. Dans de tels mélanges, en effet, la partie qui se solidifie la première est constituée par le dissolvant pur ; il en résulte que la partie qui reste liquide devient plus concentrée et, par conséquent, que son point de congélation s'abaisse, à mesure que la solidification fait des progrès. Quand on réchauffe un tel mélange, après sa solidification complète, les mêmes phénomènes se reproduisent dans un ordre inverse, et la température s'élève graduellement depuis le commencement de la fusion jusqu'à la fin. L'expérience montre qu'il en est toujours ainsi.



De là découlent les règles suivantes, qui sont directement applicables à la vérification de la pureté des corps.

*Entre deux échantillons d'un même corps, le plus pur est celui dont la solidification commence à la température la plus élevée ;*

*Si un corps liquide est pur, sa température reste constante tout le temps que dure sa solidification ; s'il est impur, sa température baisse depuis le commencement de la solidification jusqu'à la fin.*

D'après cela, la température à laquelle la congélation d'une dissolution commence est seule fixe, et c'est elle qu'il faut prendre pour son point de congélation.

Voici comment j'opère pour déterminer exactement le point de congélation d'une dissolution. Je verse environ 120 centimètres cubes de la dissolution étudiée dans un tronçon d'éprouvette de 4 centimètres de diamètre, renfermant un agitateur automatique en platine et un thermomètre très sensible, dont le degré est divisé en 50 parties et qui a été soigneusement vérifié. Ce thermomètre est observé au moyen d'un viseur. On soumet le liquide à un refroidissement lent et qui ne doit pas être de plus de 1 degré en 5 minutes, en agitant continuellement. Lorsque le liquide est descendu de 2 ou 3 dixièmes de degré au dessous du point de congélation normal, déterminé approximativement par une expérience préliminaire, on y introduit quelques parcelles du même liquide préalablement solidifié. Aussitôt la congélation commence : la glace formée apparaît sous la forme de paillettes brillantes qui flottent dans le liquide ; en même temps, le thermomètre remonte et, généralement, au bout de deux minutes, il se fixe en un point, qui est le point de solidification de la dissolution ; après quoi il redescend lentement. Le temps pendant lequel le thermomètre reste stationnaire, peut être de dix minutes et plus si la dissolution est très étendue ; il peut se réduire à une demi-minute si la dissolution est très concentrée ; mais, dans tous les cas, il est assez long pour que l'observation de la température puisse être faite avec la dernière exactitude. Le degré de précision qu'on peut obtenir, en procédant ainsi, est très grand pour les liquides qui, comme l'eau, se congèlent à une température qui n'est pas très différente de celle de l'air ; dans ce cas, il n'est limité que par les imperfections du thermomètre employé, et il atteint facilement 1/100 de degré.

MM. Rüdorff et de Coppet, qui ont fait d'importantes recherches sur le point de congélation des dissolutions salines, n'ont pas atteint ce degré de précision ; il y a à cela beaucoup de raisons, mais la principale est qu'ils se servaient de thermomètres divisés en cinquièmes de degré seulement, observés à l'œil nu et employés comme agitateurs. M. de Coppet, cependant, estime que ses résultats sont exacts à  $1/20$  de degré près, en général. En fait, les résultats obtenus par M. Rüdorff et par lui diffèrent rarement de plus de  $1/10$  de degré. En voici un exemple, pris au hasard. Le point de congélation d'une dissolution, contenant 5 grammes de chlorure de sodium pour 100 grammes d'eau, a été trouvé égal à :

- 3°,00 par Rüdorff,
- 2°,90 par de Coppet,
- 2°,92 par moi.

Les nombres de MM. Rüdorff et de Coppet ne s'écartent l'un de l'autre que de  $1/10$  de degré ; celui de M. de Coppet ne s'écarte du mien que de  $1/50$  de degré ; aucun d'eux, d'ailleurs, ne diffère de la moyenne générale de plus de  $1/60$ , en valeur relative, malgré l'influence, toujours sérieuse, des impuretés et des erreurs de dosage. Il est donc évident, d'après cela, qu'en opérant convenablement, on peut déterminer le point de congélation des dissolutions avec une grande précision, toutes les fois que ce point n'est pas très éloigné de la température ordinaire.

Puisque cette quantité peut être obtenue si exactement, la première idée qui se présente à l'esprit est d'en profiter pour caractériser les dissolutions, comme on a coutume de le faire au moyen de leur densité. L'abaissement du point de congélation et la densité ne variant pas du tout de la même manière avec le degré de concentration et avec la nature du corps dissous, la mesure de l'une ne ferait pas double emploi avec celle de l'autre ; leur considération simultanée donnerait sur la nature et le titre des dissolutions des indications très étendues et qu'on demanderait en vain à une méthode physique unique, quelle qu'elle fût. Malgré ces avantages, l'application de la *cryoscopie* à l'analyse chimique ne saurait entrer, dès aujourd'hui, dans la pratique courante des laboratoires, à cause de la difficulté de produire économiquement le froid nécessaire ; mais elle y pénétrera certainement le jour où cet obstacle sera levé.

La différence entre le point de congélation d'une dissolution et celui du dissolvant pur, déterminé de la même manière, constitue l'*abaissement du point de congélation* de la dissolution considérée ; il peut évidemment être obtenu lui-même avec une grande exactitude.

Si le corps existe en dissolution à l'état *anhydre*, c'est-à-dire non combiné avec le di-solvant ; si, de-plus, il n'est ni décomposé ni condensé, l'abaissement C du point de congélation doit être proportionnel au poids P de corps, pris à l'état *anhydre*, qui existe en dissolution dans 100 de dissolvant. Blagden et, plus tard, Rüdorff ont montré qu'il en est réellement ainsi, du moins entre certaines limites de température et de concentration, pour plusieurs sels en dissolution dans l'eau. Dans ce cas, si l'on représente par A le *coefficient d'abaissement* du corps considéré, c'est-à-dire l'abaissement produit par 1 gramme de ce corps, introduit à l'état *anhydre* dans 100 grammes de dissolvant, on a  $C = A \times P$  ; par suite, le coefficient d'abaissement A est donné par la formule

$$A = \frac{C}{P}.$$

Il n'en est plus de même si le corps existe en dissolution à l'état de combinaison avec une ou plusieurs molécules de dissolvant, ou si sa constitution change avec le degré de concentration. Alors le quotient  $\frac{C}{P}$  ne représente plus le coefficient d'abaissement vrai et il cesse d'être constant. Ce n'en est pas moins une quantité très importante, puisqu'elle peut seule être donnée par l'expérience directe. Dans ce qui suit, je la désignerai sous le nom de *coefficient d'abaissement brut* ou *apparent*, et je la représenterai par  $\frac{C}{P}$ .

La figure 83 représente les courbes des *coefficients d'abaissement apparents* d'un assez grand nombre de composés dissous dans l'eau, matières minérales ou organiques, acides, bases ou sels, correspondant à divers abaissements du point de congélation compris entre zéro et 4 degrés. Elles ont été obtenues en prenant pour abscisses les abaissements C du point de congélation, et, pour ordonnées, les coefficients d'abaissement

apparents  $\frac{C}{P}$ . Connaissant l'abaissement du point de congélation C d'une de ces dissolutions, il est aisé de trouver la valeur de  $\frac{C}{P}$  correspondante et, par conséquent, de déterminer P, c'est-à-dire le poids de substance anhydre existant dans 100 grammes de dissolvant. On peut aller plus loin et réussir, dans certains cas, à déterminer les proportions relatives de divers corps existant dans une même dissolution. Il suffit, pour cela, de s'appuyer sur la loi suivante, que j'ai établie par des expériences variées et nombreuses :

*Lorsque plusieurs corps, sans action chimique l'un sur l'autre, sont dissous dans le même liquide, l'abaissement du point de congélation de ce liquide est la somme des abaissements que chacun de ces corps produirait isolément, à la température de congélation du mélange, s'il existait seul dans la même quantité de dissolvant.* De sorte que, si l'on désigne par C l'abaissement du point de congélation du mélange ; par  $A_1, A_2, A_3, \dots$  les coefficients d'abaissement apparents qui, pour les différentes substances mélangées, correspondent à cet abaissement C ; par  $P_1, P_2, P_3, \dots$  les quantités respectives de ces substances dissoutes dans 180 d'eau, à l'état anhydre, on a :

$$A_1 P_1 + A_2 P_2 + A_3 P_3 + \dots = C.$$

Les résultats du calcul et de l'expérience s'accordent à  $\frac{1}{70}$  près, en général.

Cette loi peut être appliquée de différentes manières aux recherches de statique chimique. Je vais montrer, par exemple, comment elle peut servir à déterminer l'action mutuelle de deux sels dissous, lorsqu'il n'y a formation d'aucun précipité.

Supposons que  $P_1$  représente l'équivalent d'un sel et  $P_2$  l'équivalent d'un autre sel, différent du premier par l'acide et par la base. Dissolvons simultanément  $P_1$  et  $P_2$  dans 100 grammes d'eau. Par l'échange de leurs acides et de leurs bases, il peut se produire une certaine quantité de deux autres sels dont nous représenterons les équivalents par  $P_3$  et  $P_4$ , et que nous supposons complètement solubles. Quatre sels, à la suite de cette réaction, peuvent donc exister dans la dissolution ; il s'agit d'en déterminer les proportions.

Si  $x$  est la fraction d'équivalent des sels  $P_1$  et  $P_2$  qui subsiste dans la dissolution,  $1 - x$  est nécessairement la fraction d'équivalent des sels  $P_3$  et  $P_4$  qui s'y trouvent en même temps.

L'abaissement partiel, produit par la fraction d'équivalent  $x$  des sels  $P_1$  et  $P_2$  est, d'après ce que nous venons de dire :

$$x(A_1 P_1 + A_2 P_2).$$

L'abaissement partiel, produit par la fraction d'équivalent  $1 - x$  des sels  $P_3$  et  $P_4$  est, de même :

$$(1 - x)(A_3 P_3 + A_4 P_4).$$

Or, d'après la loi précédente, l'abaissement total  $C$  est la somme de ces abaissements partiels ; on a donc :

$$x(A_1 P_1 + A_2 P_2) + (1 - x)(A_3 P_3 + A_4 P_4) = C.$$

Dans cette équation,  $C$  est donné par l'expérience. Les courbes des coefficients d'abaissement apparents des quatre sels considérés ayant été préalablement construites, les coefficients d'abaissement apparents  $A_1, A_2, A_3, A_4$ , correspondant à l'abaissement  $C$ , sont connus.

Les équivalents  $P_1, P_2, P_3, P_4$  des quatre sels considérés le sont également.

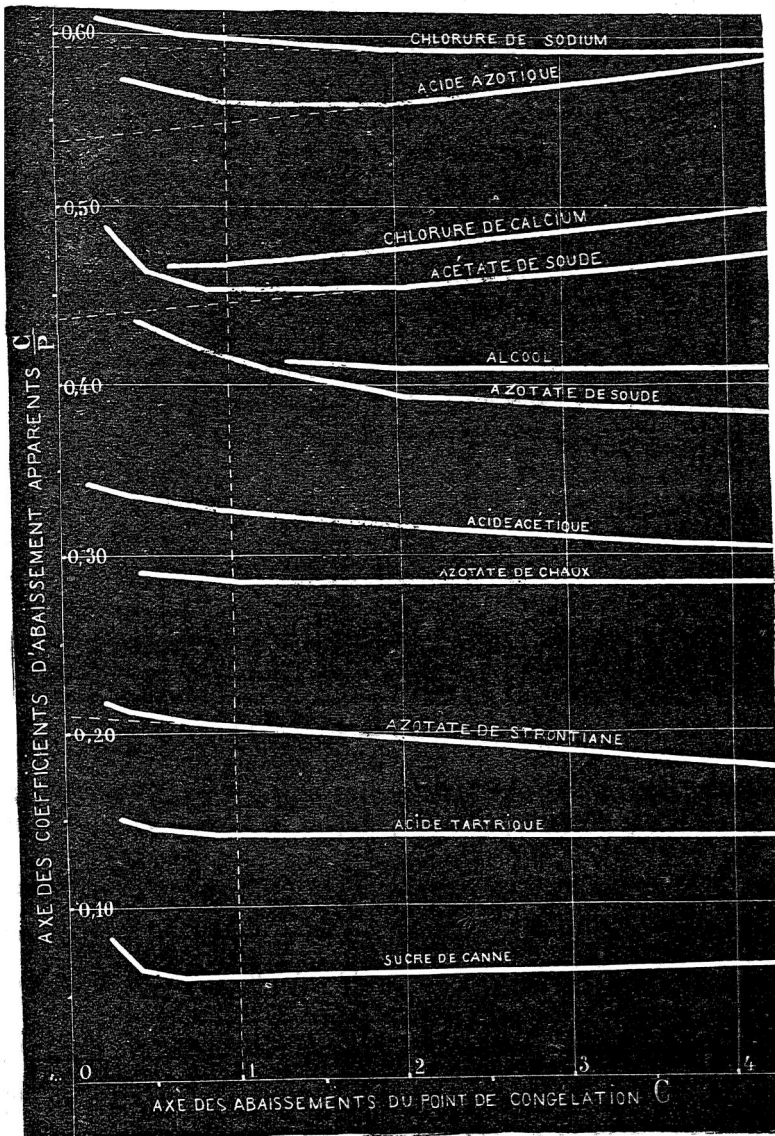
La quantité  $x$  est donc la seule inconnue, et il est aisé de la calculer.

Pour que l'on puisse absolument compter sur l'exactitude des résultats ainsi obtenus, il faut s'être assuré, par des expériences spéciales, que les sels de même genre et de même espèce en présence sont sans action chimique l'un sur l'autre. A cette condition, la méthode est très sûre ; elle est en même temps très générale. Non seulement elle permet de déterminer l'action exercée sur un sel par un autre sel, tous les corps étant et restant dissous, mais elle permet aussi d'étudier l'action exercée sur un sel par un acide ou par une base, puisque les acides et les bases se comportent ici comme des sels. Je l'ai appliquée à ces différentes recherches, dans un assez grand nombre de cas, et je suis toujours arrivé à des résultats conformes à ceux que M. Berthelot avait obtenus antérieurement au moyen du calorimètre. J'ai pu, en me fondant toujours sur les mêmes principes,

étudier l'action de l'eau sur les sels doubles. J'ai reconnu ainsi que les aluns, les sulfates doubles et les chlorures doubles des bases magnésiennes sont complètement décomposés par l'eau en leurs sels générateurs; que le chlorure, l'iodure, le cyanure double de mercure et de potassium ne le sont que partiellement; que le cyanure double d'argent et de potassium ne l'est pas du tout; toutes choses prévues, sinon établies, par la thermo-chimie. On pourrait, de même, étudier l'action de l'eau sur les sels simples; l'action mutuelle des acides, des alcools et des éthers hors du contact de l'eau, en employant la benzine comme dissolvant, et bien d'autres encore; mais toutes ces questions ont été tellement approfondies et élucidées par l'illustre auteur de la *Mécanique chimique*, qu'il n'y a pas un intérêt sérieux et immédiat à les reprendre aujourd'hui par ce moyen nouveau. L'important était d'établir la méthode et d'en montrer les ressources et l'exactitude.

Maintenant, messieurs, j'appelle votre attention sur la forme même des courbes des coefficients d'abaissement apparents des corps dissous dans l'eau, dont quelques-unes sont tracées dans la fig. 83. Toutes ces courbes ont, comme on le voit, la même forme générale. Elles ressemblent toutes, plus ou moins, à des arcs d'hyperbole tournant leur convexité du côté de l'axe des abscisses, et l'on y peut distinguer deux parties: une première partie qui est curviligne et une seconde qui est sensiblement rectiligne.

Cette forme indique que le coefficient d'abaissement apparent  $\frac{C}{P}$ , après avoir subi une diminution exceptionnellement rapide, par suite de l'accroissement du degré de concentration, devient constant ou varie suivant une loi simple. Pour expliquer ce fait, qu'aucun observateur n'a observé avant moi, il faut admettre que le corps dissous est partiellement décomposé quand les dissolutions sont extrêmement étendues et qu'il se reconstitue graduellement quand elles deviennent plus concentrées. Alors, en effet, comme dans tous les cas où deux corps dissous viennent à se combiner, il y a une diminution du coefficient d'abaissement apparent. Dès que la dissolution a atteint un certain degré de concentration, le corps dissous cesse, en général, d'être décomposé, et, à partir de ce moment, la ligne



Courbes des coefficients d'abaissement apparents des divers composés dissous dans l'eau.

des coefficients d'abaissements apparents se confond sensiblement avec une droite. Cette droite, suivant les cas, s'écarte de l'axe des abscisses, ou lui reste parallèle, ou s'en rapproche.

Dans les limites où la constitution du corps dissous est indépendante du degré de concentration, la courbe des coefficients d'abaissements apparents est, en effet, nécessairement droite. Pour le prouver, supposons qu'un poids  $P$  d'un corps anhydre, introduit dans 100 grammes d'eau, se combine d'abord avec un poids  $p$  d'eau, pour former un hydrate défini, et que cet hydrate se dissolvent ensuite. Le poids de l'hydrate dissous devient  $P + p$  et celui de l'eau dissolvante  $100 - p$ . Le poids de l'hydrate dissous dans 100 grammes est donc  $\frac{(P + p) 100}{100 - p}$ . Si l'on continue à désigner par  $C$  l'abaissement du point de congélation, le coefficient d'abaissement véritable  $K$  du corps (c'est-à-dire l'abaissement qui serait produit par 1 gramme de son hydrate dissous dans 100 grammes d'eau) est

$$\frac{C}{\frac{(P + p) 100}{100 - p}} = K,$$

expression dans laquelle  $K$  est une quantité constante, d'après la loi de Blagden, convenablement interprétée. On tire de là :

$$\frac{C}{P} = \frac{p}{100 \cdot P} \times C + K \left( \frac{p}{P} + 1 \right).$$

C'est l'équation d'une droite qui s'écarte de l'axe des abscisses. Ce cas se présente, par exemple, pour l'acétate de soude de  $C = 2^\circ$  à  $C = 4^\circ$  et au delà.

On peut remarquer que la tangente de l'angle que fait cette droite avec l'axe des abscisses est égale à  $\frac{p}{100 \cdot P}$ , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au poids de l'eau combinée avec 1 gramme de substance anhydre, dans l'hydrate dissous.

Quand, dans les mêmes conditions, le corps existe en dissolution à l'état anhydre, le rapport  $\frac{p}{P}$  devient égal à zéro, et la formule précédente se réduit à

$$\frac{C}{P} = K,$$



ce qui représente une droite parallèle à l'axe des abscisses. C'est ce qui arrive, par exemple, pour le chlorure de sodium, entre  $C=2^\circ$  et  $C=4^\circ$ .

Supposons enfin que les molécules chimiques dissoutes, au lieu de rester complètement désagrégées, se soudent deux à deux, en nombre proportionnel à l'abaissement  $C$  du point de congélation et soient.

$q$  le poids de la matière non condensée,  $r$  son coefficient d'abaissement;

$q'$  le poids de la matière condensée,  $r'$  son coefficient d'abaissement.

On a nécessairement

$$P = q + q'.$$

D'autre part, les abaisséments partiels, produits isolément par  $q$  et  $q'$ , sont, en vertu de la loi de Blagden,  $qr$  et  $q'r'$ ; on a donc, puisque l'abaissement total  $C$  est égal à la somme des abaisséments partiels,

$$C = qr + q'r'.$$

Puisque, *par hypothèse*, la fraction  $\frac{q'}{P}$  de la matière dissoute qui se condense est proportionnelle à l'abaissement  $C$ , on a

$$\frac{q'}{P} = QC,$$

$Q$  étant un nombre constant.

Éliminant  $q$  et  $q'$  entre ces trois équations, il vient

$$\frac{C}{P} = -Q(r - r')C + r.$$

C'est encore l'équation d'une droite qui, cette fois, se dirige vers l'axe des abscisses. Telle est la partie rectiligne de la courbe de l'azotate de soude entre  $C=2^\circ$  et  $C=4^\circ$  (fig. 83).

Il y a donc, dans presque toutes les courbes, une partie rectiligne. Si l'on prolonge cette partie rectiligne jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, comme cela a été fait, dans la figure 83, pour l'acétate de soude, l'ordonnée du point d'intersection (c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine de la partie rectiligne), qui est ici  $OD=0,430$ , représente la valeur qu'atteindrait le coefficient d'abaissement apparent, si, la dissolution devenant indéfini-

ment étendue, la constitution du corps dissous restait cependant la même ou variait suivant la même loi, que dans la partie rectiligne. Cette valeur, dont j'aurai souvent occasion de me servir, je l'appellerai *coefficient d'abaissement à l'origine*, et je la représenterai désormais par A.

Elle peut se calculer au moyen de la formule suivante :

$$A = \frac{C'' \frac{C'}{P'} - C' \frac{C''}{P''}}{C'' - C'}$$

expression dans laquelle C'' et C' sont deux abaissements du point de congélation compris entre C = 2° et C = 4°, et P'' et P', les poids correspondants de matière anhydre contenus dans 100 d'eau.

La forme même de chaque courbe montre qu'il n'est généralement pas possible de déterminer le coefficient d'abaissement à l'origine, au moyen d'une seule expérience ; mais elle montre en même temps qu'on peut en obtenir ainsi une valeur fort approchée, pourvu que l'abaissement du point de congélation produit dans l'expérience soit voisin de 1°. En effet, pour un abaissement de 1°, la différence relative entre le coefficient d'abaissement apparent et le coefficient d'abaissement à l'origine est, par exemple, de  $\frac{1}{22}$  pour l'acétate de soude, de  $\frac{1}{34}$  pour

le nitrate de strontiane, de  $\frac{1}{98}$  pour le chlorure de sodium. Elle est donc ordinairement faible. C'est une circonstance heureuse et qui permet presque toujours de connaître le coefficient d'abaissement à l'origine, avec une approximation suffisante dans beaucoup de cas, même pour les corps peu solubles ou dont on ne possède que quelques grammes.

Le produit  $A \times M$ , qu'on obtient en multipliant le coefficient d'abaissement à l'origine A, d'un corps par le poids moléculaire M de ce corps, puis à l'état *anhydre*, est une quantité fort importante. Le calcul montre, en effet, que ce produit représente l'*abaissement moléculaire réel* de la substance dissoute, c'est à dire l'abaissement que produirait une seule molécule de cette substance, si elle était dissoute dans une quantité extrêmement grande de dissolvant, représentée par 100, et sous le même état d'hydratation que dans la partie rectiligne de la courbe. Si donc

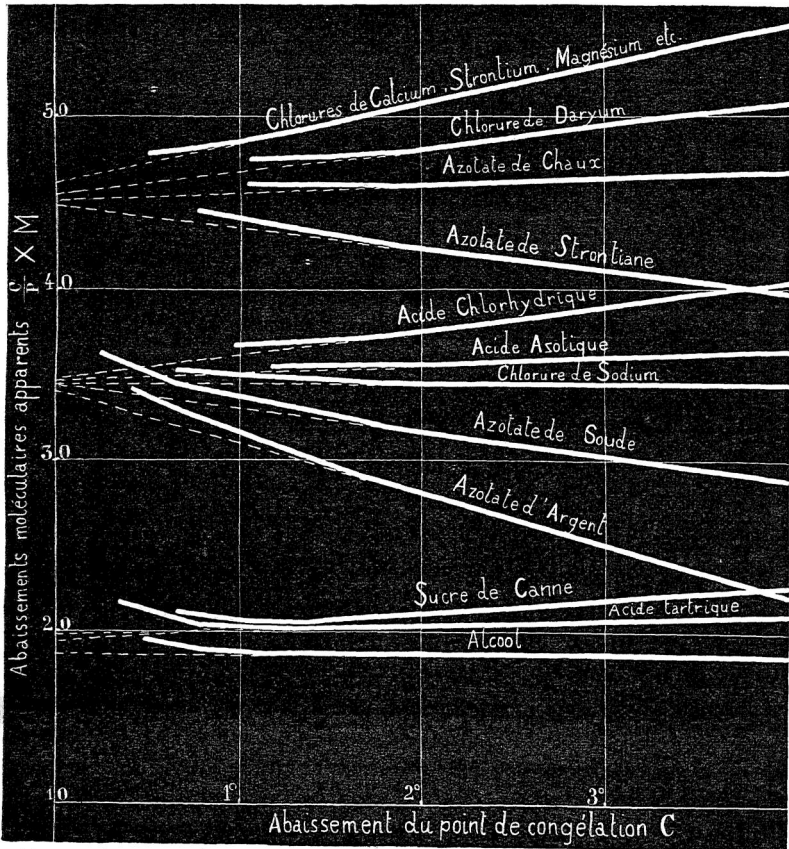
on désigne par  $T$  cet *abaissement moléculaire réel*, on a  $T = A \times M$ . Pour l'acétate de soude, par exemple, on a  $A = 0,430$  et  $M = 82$ ; l'abaissement moléculaire réel de ce sel est donc  $T = 0,430 \times 82$  ou  $T = 35,3$ .

Le produit  $\frac{C}{P} \times M$ , qu'on obtient en multipliant le coefficient d'abaissement apparent  $\frac{C}{P}$  par le poids moléculaire  $M$  du corps dissous, considéré à l'état anhydre, constitue son *abaissement moléculaire apparent* pour l'abaissement  $C$  du point de congélation. Les courbes des abaissments moléculaires apparents, construites en prenant pour abscisses les **abaissments  $C$  du point de congélation** et, pour ordonnées, les **abaissments moléculaires apparents correspondants  $\frac{C}{P} \times M$** , sont semblables à celles des coefficients d'abaissement que nous venons d'examiner. Comme elles, elles se composent d'une première partie qui est plus ou moins curviligne, et d'une seconde partie sensiblement rectiligne. Si l'on prolonge cette partie rectiligne jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, l'ordonnée du point d'intersection représente nécessairement l'*abaissement moléculaire réel*, tel que nous l'avons défini tout à l'heure.

M. de Coppel, qui s'est occupé, après M. Rüdorff, du point de congélation des dissolutions salines, ne s'est pas borné, comme lui, à déterminer l'état d'hydratation des sels dissous; il a, en outre, étudié et comparé leurs abaissments moléculaires de congélation. S'il n'a pas su les calculer dans le cas où  $\frac{C}{P}$  est

décroissant, il y a du moins assez bien réussi dans le cas où  $\frac{C}{P}$  est croissant ou constant et cela lui a permis de faire une remarque fort intéressante. Cette remarque consiste en ce que *les sels de même constitution, dissous dans l'eau, possèdent à peu près le même abaissement moléculaire réel*. Réduite à ces termes, l'observation de M. de Coppel est restée exacte et elle constitue le premier indice d'une loi beaucoup plus générale, que j'ai établie par des expériences très nombreuses, et qui consiste à dire que *dans un même dissolvant, les abaissments moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs*. Pour le montrer aux yeux, en ce qui concerne les

corps dissous dans l'eau, j'ai tracé les courbes des abaissments moléculaires apparents des corps dont la figure 83 représente les courbes des coefficients d'abaissement. Tandis que ces dernières sont disséminées sans ordre dans le plan de la figure, celle des abaissments moléculaires apparents des mêmes substances sont réunies par groupes. C'est ce que l'on voit dans la figure 84. Dans chacun des groupes de ce graphique, les parties rectilignes prolongées rencontrent l'axe des ordonnées sensiblement au même point ; ce qui montre bien que tous les corps d'un même groupe possèdent un seul et même abaissement moléculaire réel.



Courbes des abaissments moléculaires apparents des corps dissous dans l'eau.

D'après mes expériences, ces groupes se définissent comme il suit :

Le premier des trois groupes, qu'on remarque au bas de la figure, possède un abaissement moléculaire comme voisin de 19; il renferme toutes les matières organiques (à l'exception des ammoniums).

Le deuxième groupe, dont l'abaissement moléculaire réel est voisin de 35, comprend tous les sels des métaux monoatomiques à acides monobasiques, qui ont une base forte ou un acide fort; par exemple, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, l'hydrate de potasse et l'hydrate de soude, le chlorure de sodium, le nitrate de soude, l'acétate de soude, le nitrate d'ammoniaque.

Le troisième groupe, dont l'abaissement moléculaire est voisin de 45, comprend les sels des métaux diatomiques à acides monobasiques; par exemple, le chlorure de baryum, le nitrate de chaux, l'acétate de chaux, l'hydrate de chaux, etc.

Ces trois groupes ne sont pas les seuls qui existent; mais je ne m'arrêterai pas à les décrire tous. Ils sont, en effet, implicitement définis par la loi suivante :

*L'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort, monobasique ou bibasique, est la somme des abaissements moléculaires partiels des radicaux électro-positifs et électro-négatifs, dont la théorie électrochimique y suppose l'existence.*

Les abaissements moléculaires partiels des radicaux salins ont les valeurs ci-après :

|   |    |
|---|----|
| Radicaux électro-négatifs monoatomiques (Cl, O H, Az O <sup>3</sup> ...)                            | 19 |
| Radicaux électro-négatifs diatomiques (S O <sup>2</sup> , Cr O <sup>4</sup> , C O <sup>3</sup> ...) | 9  |
| Radicaux électro-positifs monoatomiques (H, K, Az, H <sup>+</sup> )...                              | 16 |
| Radicaux électro-positifs diatomiques (Ba, Mg, Zn...)   | 8  |

Les radicaux salins électro-négatifs monoatomiques ont, comme on voit, un abaissement partiel double de celui des radicaux diatomiques de même signe : et on remarque la même relation entre les abaissements partiels des radicaux électro-positifs qui présentent le même rapport d'atomicité. C'est, je pense, une nouvelle et forte raison pour croire que les métaux alcalino-terreux, magnésiens et autres, que nous considérons comme diatomiques, le sont bien réellement, du moins quand ils jouent le rôle de radical électro-positif dans les sels. Si, en effet, on les considérait comme monoatomiques, leur poids moléculaire serait

réduit de moitié et deviendrait égal à leur équivalent. Alors leur abaissement partiel deviendrait 4 au lieu de 8 ; au lieu d'être la moitié de celui des métaux alcalins, il n'en serait plus que le quart ; les analogies disparaîtraient, la complication deviendrait plus grande et l'on n'en serait pas moins conduit à reconnaître, parmi les métaux, l'existence de deux groupes : celui des métaux dits monoatomiques et celui des métaux dits biatomiques ou polyatomiques, plus différents encore par l'abaissement partiel de leurs équivalents, qu'ils ne le sont par la chaleur spécifique de ces mêmes quantités.

D'après ce qui précède, il est aisé de calculer l'abaissement moléculaire réel d'un acide fort, d'une base forte ou d'un sel qui renferme un acide fort ou une base forte ; il suffit, pour cela, de faire la somme des abaissements partiels donnés par le tableau précédent, pour les radicaux électro-positifs et électro-négatifs qui les constituent. Par exemple, l'abaissement partiel du chlore étant 19 et celui du potassium 16, l'abaissement moléculaire du chlorure de potassium  $KCl$  est  $19 + 16$ , c'est-à-dire 35 ; nombre conforme à celui que donne l'expérience. On retrouve ainsi, avec une exactitude remarquable tous les nombres donnés par l'observation pour les abaissements moléculaires communs aux différents groupes d'acides, de bases et de sels en dissolution dans l'eau.

Nous venons de voir que les sels en dissolution aqueuse agissent sur le point de congélation de l'eau, comme si leurs radicaux électro-positifs et électro-négatifs étaient, non combinés, mais simplement mélangés dans le liquide. Il importe de faire remarquer, dès à présent, que ce mode d'action si singulier n'appartient qu'aux sels dissous dans l'eau. On ne l'observe pas avec les matières organiques, pas même avec les éthers. Les éthers en effet, dissous dans l'eau, produisent tous sensiblement un même abaissement moléculaire, voisin de 19, comme toutes les autres matières organiques ; et cela, quelle que soit l'atomicité de l'acide et de l'alcool générateurs ; ils produisent également tous un même abaissement moléculaire dans la benzine et, en général, dans un dissolvant quelconque. *Les véritables sels, dissous dans l'eau, ont donc une constitution tout à fait spéciale.*

Jusqu'ici, je n'ai parlé que des effets produits par les corps

dissous dans l'eau. Il convient maintenant de dire ce qui arrive quand on emploie d'autres dissolvants que l'eau.

J'ai constaté que les courbes des coefficients d'abaissement apparents des corps dissous dans l'acide acétique et dans la benzine ressemblent à celles des corps dissous dans l'eau, et on peut leur appliquer de point en point tout ce que j'ai dit relativement à ces dernières. On peut s'en servir de la même manière, pour résoudre diverses questions d'analyse ou de statique chimique, relatives aux substances insolubles dans l'eau. Elles ressemblent également à des arcs d'hyperbole tournant leur convexité du côté de l'axe des abscisses, et elles renferment toutes une partie rectiligne ou à peu près. En multipliant l'ordonnée à l'origine de cette partie rectiligne par le poids moléculaire de la substance dissoute, supposée exempte de toute combinaison avec le dissolvant, on obtient, comme toujours, son abaissement moléculaire réel. On obtient, de même, une valeur approchée de cette quantité, au moyen d'une seule expérience dans laquelle l'abaissement du point de congélation est d'environ 1°.

Les abaissements moléculaires réels des corps dissous dans les liquides organiques sont régis par des lois plus simples que ceux des corps dissous dans l'eau.

En effet, les abaissements moléculaires communs aux différents groupes de composés s'y réduisent à deux, dont l'un est double de l'autre.

Dans l'*acide acétique*, il n'y a guère qu'un seul abaissement moléculaire pour tous les corps ; il est voisin de 39. Cet abaissement est, en effet, toujours 39, à peu près, pour toutes les matières organiques sans exception, pour les acides minéraux faibles, pour l'eau, pour les acétates des alcaloïdes et des métaux alcalins, pour les chlorures minéraux anhydres. Je ne l'ai trouvé différent que pour l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acétate de magnésie ; il est alors de 19, c'est-à-dire sensiblement moitié de 39.

Dans la benzine, l'abaissement moléculaire n'est pas aussi constant. Il est 49 pour les chlorures métalloïdiques et pour toutes les matières organiques, excepté pour les acides et les alcools. Pour ces derniers composés, l'abaissement moléculaire est moindre et généralement voisin de 25. Je considère ce dernier abaissement comme anormal et je pense qu'on peut l'expliquer

par la condensation 2 à 2 des molécules dissoutes. Dans les autres dissolvants organiques, on observe des résultats analogues.

Si l'on divise l'abaissement moléculaire normal (ou maximum) d'un composé par le poids moléculaire du dissolvant, on obtient l'abaissement normal produit par une molécule de ce composé dans 100 molécules dissolvantes. Or, pour tous les dissolvants organiques essayés, c'est-à-dire pour l'acide formique, l'acide acétique, la benzine, la nitro-benzine, le bibromure d'éthylène ce quotient est sensiblement le même et reste toujours compris entre 0°,60 et 0°65. En présence de ce résultat remarquable, je me suis cru autorisé à formuler la loi suivante :

*Si l'on dissout une molécule d'une substance quelconque, dans 100 molécules d'un dissolvant quelconque de nature organique, on détermine un abaissement du point de congélation toujours à peu près le même et voisin de 0°,62.*

Les résultats que je viens d'exposer peuvent être appliqués à la détermination des poids moléculaires. On se rappelle que, si l'on désigne par T l'abaissement moléculaire d'un corps, dans un dissolvant déterminé, par A le coefficient d'abaissement à l'origine du corps dissous, par M le poids moléculaire du corps dissous, supposé anhydre ou (plus généralement) dégagé de toute combinaison avec le dissolvant, on a  $T = A M$ , d'où

$$M = \frac{T}{A}.$$

Dans cette formule, A est donné par l'expérience ; T est une quantité commune à des groupes de corps nombreux et bien définis, et doit être considéré comme connu d'après les expériences antérieures ; on peut donc en tirer M. Le poids moléculaire M que l'on obtient ainsi n'est, bien entendu, qu'approché ; mais il l'est toujours assez pour désigner clairement la formule chimique qui convient au composé.

Tous les liquides, dont le point de congélation peut être déterminé exactement, peuvent être employés comme dissolvants pour ce genre de recherches ; mais l'eau, l'acide acétique et la benzine suffisent presque toujours. Je vais donner quelques indications pratiques sur la marche à suivre, en commençant par les matières organiques ; je terminerai par les matières minérales.

L'acide acétique peut être employé très avantageusement à la



détermination des poids moléculaires des matières organiques. Comme toutes les matières organiques, sans exception, y produisent sensiblement le même abaissement moléculaire  $T=39$ , le poids moléculaire de l'une d'elles est donné par la formule.

$$M = \frac{39}{A}$$

Dans cette formule, A est le coefficient d'abaissement à l'origine de la substance dissoute ; mais on peut lui substituer, comme je l'ai dit, et sans qu'il en résulte d'erreur grave, le coefficient d'abaissement apparent qui correspond à un abaissement du point de congélation voisin de  $1^\circ$ , et qu'on détermine au moyen d'une seule expérience.

Il importe que l'acide acétique employé soit tout à fait pur et surtout exempt d'eau mélangée, et que les corps qu'on y dissout soient parfaitement déshydratés. On arrive facilement à obtenir l'acide acétique dans un état de pureté convenable, en soumettant celui du commerce à des congélations partielles, plusieurs fois répétées. On parvient, par le même procédé, à le régénérer en grande partie, lorsqu'il a été une fois employé comme dissolvant.

Beaucoup de corps ne se dissolvent dans l'acide acétique qu'après s'être combinés avec lui ; c'est, par exemple, ce qui arrive pour les ammoniacques et les alcaloïdes ; mais il n'en résulte pas d'erreur. Cette action chimique est, en effet, tout à fait analogue à l'hydratation des corps qu'on dissout dans l'eau, qui n'empêche nullement, comme nous l'avons vu, d'obtenir l'abaissement moléculaire réel.

Pour montrer jusqu'à quel point les résultats obtenus par cette méthode sont nets et corrects, il suffirait, sur environ quatre-vingts expériences que j'ai faites, d'en écrire une au hasard ; mais j'aime mieux m'appuyer sur les données fournies par un auteur désintéressé dans la question. M. Rüdorff, qui s'est beaucoup occupé des dissolutions aqueuses, comme je l'ai dit, n'a employé qu'une seule fois l'acide acétique comme dissolvant et il n'y a dissous qu'un seul corps : l'eau ; mais il a fait, sur le point de congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau, des déterminations nombreuses et soignées. Il est possible d'en tirer parti pour calculer le poids moléculaire de l'eau, et l'on arrive ainsi, comme on va le voir, à un résultat très satisfaisant.

J'ai calculé, d'après les données de M. Rüdorff, les coefficients d'abaissement apparents  $\frac{C}{p}$  de l'eau dans l'acide acétique, pour différents abaissements C du point de congélation. La courbe de ces coefficients d'abaissement présente une partie rectiligne qui commence à partir de  $C = 2^{\circ}$  et qui se continue au delà de  $C = 5^{\circ}$ ; elle est inclinée vers l'axe des abscisses. L'ordonnée, à l'origine de cette partie rectiligne, est  $A = 2,12$ . On tire de là, pour le poids moléculaire de l'eau, en dissolution dans l'acide acétique :  $M = \frac{39}{2,12}$ , d'où

$$M = 18,3.$$

Or, pour un chimiste qui fait usage des équivalents, le poids d'une molécule d'eau peut être 9 ou un multiple de 9, c'est-à-dire 18... 27..., etc. Parmi ces nombres, 18 est évidemment celui qui est le plus rapproché de 18,3; c'est donc 18 qui est le véritable poids moléculaire de l'eau.

Ce résultat est d'autant plus intéressant et d'autant plus propre à montrer l'exactitude de ma méthode, que M. Rüdorff ne se doutait absolument pas qu'il fût contenu dans les données expérimentales qu'il a publiées.

On arriverait à la même conclusion en prenant, au lieu du coefficient d'abaissement à l'origine, le coefficient d'abaissement apparent qui correspond à un abaissement voisin de  $1^{\circ}$ . En effet, d'après les données de Rüdorff, l'abaissement du point de congélation produit par  $0^{\text{sr}},5$  d'eau dans 100 grammes d'acide acétique est  $1^{\circ},05$ . Le coefficient d'abaissement apparent correspondant à cet abaissement est  $\frac{1,05}{0,5}$  ou 2,10. Substituant 2,10 à A, il vient :

$$T = \frac{39}{2,10}, \text{ d'où}$$

$$T = 18,5.$$

On voit, par cet exemple, qu'on peut, au moyen d'une seule expérience et en n'employant qu'une quantité très faible de matière, obtenir une valeur de A suffisamment approchée pour ce genre de déterminations.

Si l'eau est le dissolvant employé, la valeur approchée du poids

moléculaire de la substance organique dissoute est donnée par la formule.

$$M = \frac{19}{A}.$$

Nous avons vu, en effet, que toutes les matières organiques dissoutes dans l'eau y produisent le même abaissement moléculaire 19.

Si la *benzine* est le dissolvant employé, le poids moléculaire de la substance dissoute est, en général,

$$M = \frac{49}{A}.$$

Les corps qui font exception sont, comme je l'ai dit, les acides et les alcools.

Si donc il s'agit de ces sortes de composés, l'acide acétique et l'eau doivent être substitués à la benzine, ou du moins être employés concurremment avec elle.

Il est toujours bon, d'ailleurs, quelle que soit la substance dissoute, d'effectuer la même détermination avec deux de ces dissolvants, ou même avec les trois, si la substance y est soluble. Dans tous les cas, les résultats obtenus doivent être les mêmes. Si, cependant, ils ne s'accordaient pas, c'est le plus faible qu'il faudrait adopter.

J'ai déterminé, par ce procédé, les poids moléculaires et les formules d'une centaine de composés organiques bien étudiés, appartenant à tous les types, et je suis arrivé à des résultats toujours conformes à ceux qui sont admis par les chimistes modernes.

Voyons maintenant comment on peut arriver à fixer le poids moléculaire des matières minérales.

La benzine et l'acide acétique peuvent dissoudre un nombre considérable de composés organiques renfermant des métaux ou des acides minéraux, tels que les radicaux organo-métalliques et les éthers. Ils peuvent aussi dissoudre quelques chlorures ou bromures métalliques anhydres. On peut donc, au moyen des formules que je viens d'indiquer, trouver les poids moléculaires de tous ces composés et en déduire l'atomicité des métaux et la basicité des acides. L'atomicité d'un métal et la basicité d'un acide étant connues, la formule chimique du sel qui résulte de leur combinaison est déterminée et, par conséquent aussi, son

poids moléculaire. On peut donc, indirectement, arriver à fixer le poids moléculaire des acides, des bases et des sels, en employant exclusivement la *benzine* et *l'acide acétique* comme dissolvants.

On arrive au même résultat en employant *l'eau* pour dissoudre les matières minérales. Je vais montrer comment on y parvient.

Soit proposé de déterminer l'atomicité d'un métal dans un sel soluble.

Nous avons vu que l'abaissement moléculaire d'un sel à acide monobasique fort, d'un azote par exemple, dissous dans l'eau, varie avec l'atomicité du métal de la base ; on a :

$$\begin{array}{ll} \text{Si le métal est monobasique} & A \times M = 35 \\ \text{Si le métal est bibasique} & A \times M = 45 \end{array}$$

Désignons par E le poids de sel contenant *un équivalent* d'acide monoatomique ;

$$\begin{array}{ll} \text{Si le métal est monoatomique} & E = M \\ \text{et alors } A \times E = 35 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Si le métal est biatomique} & E = \frac{M}{2} \\ \text{et alors } A \times E = 22,5. & \end{array}$$

Cela posé, si l'on veut déterminer l'atomicité d'un métal, on prend *l'azote* de ce métal, on le dissout dans l'eau, on détermine son coefficient d'abaissement à l'origine A ; enfin, on forme le produit  $A \times E$ . Suivant que ce produit est voisin de 35 ou de 22,5, le poids moléculaire de l'azote est égal à E ou 2 E, et le métal de la base est monoatomique ou biatomique.

Exemple : *l'azote de cadmium*, dissous dans l'eau, possède, d'après mes expériences, un coefficient d'abaissement à l'origine  $A = 0,192$ . On sait, d'autre part, que le poids d'azote de cadmium qui renferme 1 équivalent d'acide azotique est  $E = 118$ . On a donc ici  $A E = 0,192 \times 118$  ou  $A E = 22,7$ . Or ce nombre est évidemment plus près de 22,5 que de 35 ; par conséquent, la molécule de l'azote de cadmium a un poids égal à deux E, et elle renferme deux équivalents d'acide azotique. Le cadmium est donc diatomique et son poids atomique est double de son équivalent.

J'ai appliqué cette méthode à la détermination du poids atomique et de l'atomicité d'une vingtaine de métaux, choisis parmi les

plus importants, et j'ai toujours trouvé des résultats conformes à ceux qui satisfont à la loi de Dulong et Petit. En ce qui concerne l'uranium, j'ai trouvé un poids atomique double de celui qui est actuellement admis, et égal par conséquent à 240, comme le veut la loi périodique de Mendéléeff.

Voyons maintenant comment on peut déterminer la basicité d'un acide, en employant l'eau comme dissolvant.

Nous avons vu que l'abaissement  $A \times M$ , produit par une molécule d'un sel alcalin dissous dans l'eau est de 35 pour les sels alcalins à acide monobasique, de 41 pour les sels neutres à acide bibasique, de 45 pour les sels alcalins neutres à acide tribasique ou quadribasique.

Désignons par E le poids de sel qui renferme 1 équivalent de métal alcalin ;

Si l'acide est monobasique,  $E = M$   
 et, par suite,  $A \times E = 35$ .

Si l'acide est bibasique,  $E = \frac{M}{2}$   
 et  $A \times E = 20,5$

Si l'acide est tribasique,  $E = \frac{M}{3}$ ,  
 d'où  $A \times E = 15$ .

Cela dit, pour déterminer la basicité d'un acide, on le fait passer à l'état de sel alcalin neutre, on dissout le sel dans l'eau, on détermine son coefficient d'abaissement à l'origine A et on calcule la valeur du produit  $A \times E$ . Suivant que ce produit se rapproche de 35, de 20,5 ou de 15, le poids moléculaire du sel est E, 2 E ou 3 E et l'acide qu'il renferme est monobasique, bibasique ou tribasique. Le résultat est toujours très net.

En ce qui concerne les acides organiques, leur poids moléculaire peut également être donné, comme nous le savons, par la formule

$$M = \frac{19}{A}$$

Les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats, et ceux-ci sont toujours conformes aux nombres bien établis.

Toutes les fois que le poids moléculaire d'un acide est incertain, il est de règle de lui assigner la formule la plus simple

possible; mais alors, selon qu'on fait usage des équivalents ou des poids atomiques, on donne implicitement des indications très différentes sur son poids moléculaire et sur sa basicité. Pour l'acide pyrophosphorique, par exemple, la formule la plus simple est, si l'on fait usage des équivalents,  $H^2 Ph O^7$ ; et, si l'on fait usage des poids atomiques,  $H^4 Ph^2 O^7$ . formule qui correspond à un poids double de la précédente. La première présente cet acide comme bibasique et la seconde comme tétrabasique. Or, dans ce cas, comme dans tous les cas pareils, c'est toujours à la formule atomique que la cryoscopie donne raison.

En résumé, il est possible de calculer le poids moléculaire de tous les composés solubles dans l'acide acétique, dans la benzine et dans l'eau; et généralement, même, on y peut parvenir de différentes manières et contrôler ainsi les résultats obtenus. Il y a donc fort peu de substances dont le poids moléculaire et la formule chimique ne puissent être fixés par ce moyen.

Je serais heureux si, parmi les chimistes qui m'ont entendu, quelques-uns éprouvaient le désir d'appliquer à leur tour ces méthodes si variées et si fécondes; et, plus heureux encore, s'ils voulaient bien s'adresser directement à moi, pour se procurer les renseignements dont ils pourraient avoir besoin.

F. RAOULT.

Il n'est pas inutile de montrer qu'en opérant comme je l'ai dit (p. 14), on obtient exactement la température à laquelle commence la congélation, malgré la séparation inévitable d'une petite quantité de dissolvant, sous forme de glace.

- Soit M la masse en eau du liquide à congeler;  
*m* la masse en eau du thermomètre et de l'agitateur;  
*C* la chaleur spécifique de la dissolution;  
*S* le degré de surfusion au moment où l'on provoque la solidification;  
*t* le temps qui s'écoule depuis le commencement de la congélation, jusqu'au moment où le thermomètre est stationnaire;  
*T* le temps nécessaire pour que le liquide s'abaisse de 1° sous l'influence des parois constamment refroidies de l'éprouvette;  
*L* la chaleur latente de fusion du dissolvant.

Supposons que l'on provoque la congélation du liquide au moment où il est à une température inférieure de *S* degrés à son point de congélation normal. La quantité de chaleur nécessaire pour réchauffer ce liquide de

S degrés sera  $(m + M)S C$ ; et, pour produire cette quantité de chaleur, il faudra qu'il se congèle un poids de dissolvant égal à  $\frac{1}{L}(m + M)S C$ .

Pendant la période de réchauffement  $t$ , il y a un abaissement de température  $\frac{t}{T}$  et, par suite, une perte de chaleur égale à  $(m + M)C\frac{t}{T}$  qui, pour être compensée, exige, de son côté, la formation d'une quantité de glace égale à  $\frac{1}{L}(m + M)C\frac{t}{L}$ . La somme de ces quantités, représentant le poids total de glace qui se formera avant que le thermomètre arrive à son état stationnaire, sera  $\frac{1}{L}(m + M)C(S + \frac{t}{T})$ . Le rapport E entre cette quantité de glace et

le poids M du liquide est donc  $E = \frac{C}{L}(1 + \frac{m}{M})S + \frac{t}{T}$ .

La partie qui se solidifie étant constituée par le dissolvant pur ou sensiblement, la quantité E exprime en même temps l'accroissement relatif du degré de concentration de la partie restée liquide. Comme l'abaissement du point de congélation est sensiblement proportionnel au degré de la concentration, la quantité E représente encore l'accroissement relatif de l'abaissement du point de congélation qui résulte du changement de degré de concentration; en d'autres termes, la quantité E représente l'erreur relative, dont la mesure de l'abaissement du point de congélation est entachée, par suite de la séparation d'une partie du dissolvant sous forme solide, pendant l'expérience.

Si l'on opère comme je l'ai indiqué, cette erreur est négligeable. Alors, en effet,  $\frac{m}{M} = 0,038$  ordinairement;  $S = 0^{\circ},3$ ,  $T = 2'$  et  $T = 5'$  environ. Si, pour préciser, nous supposons que l'eau soit le dissolvant employé,  $L = 80$  et  $C = 1$ , sensiblement. Substituant ces valeurs dans l'équation précédente, il vient

$$E = \frac{1}{80}(1,038)(0,3 + \frac{2}{5}),$$

d'où  $E = 0,009$ .

C'est-à-dire que l'erreur relative est inférieure à un centième, dans les conditions ci-dessus qui sont les plus ordinaires. Il est aisé de la réduire encore en faisant  $T = 10'$ .

# CONSTITUTION DES MATIÈRES PROTÉIQUES

*Conférence faite le 1<sup>er</sup> juin 1886*

PAR **M. Paul SCHUTZENBERGER**

MESSIEURS,

Le très grand intérêt qui s'attache à l'étude des matières albuminoïdes tient surtout à leur rôle prépondérant dans les phénomènes chimicobiologiques. Partout où la vie apparaît avec une certaine intensité, les matières albuminoïdes, dont les principes immédiats du blanc d'œuf et du sérum du sang représentent les types les plus parfaits, se révèlent à nous en proportions notables.

La levure de bière elle-même, cette cellule végétale qui jouit de la remarquable propriété de scinder le sucre en alcool et en acide carbonique, et dont M. Pasteur a si bien étudié les conditions de développement et d'activité, la levure de bière contient en principes voisins de l'albumine, plus des deux tiers de sa masse totale.

Pour les animaux d'un ordre supérieur, les tissus sont exclusivement constitués par des corps de cet ordre, ou par des principes que nous réunissons sous le nom général de matières protéiques.

Les matières protéiques n'ont aucun de ces caractères physiques et chimiques qui font le bonheur du chimiste. Elles ne sont ni cristallisables, ni volatiles, ni aptes à se prêter à une série de réactions nettes et élégantes, permettant de tirer d'un seul produit, une riche moisson de composés nouveaux.

Au point de vue physique, elles rentrent dans la classe des produits colloïdaux sur lesquels M. Grimaux nous a fait récemment



une très intéressante conférence. Amorphes, et d'apparence cor née, à l'état sec, masses molles et translucides, lorsqu'elles sont imbibées d'eau ; voilà leur signalement peu attrayant.

Mais les choses changent d'aspect du tout au tout, lorsqu'on réfléchit que c'est par l'étude attentive des transformations chimiques des matières protéiques dans l'organisme vivant, que l'on peut espérer atteindre la solution de la plupart des problèmes posés par la biologie.

D'autre part, comment concevoir des travaux fructueux dirigés dans cette voie, tant que l'on n'aura pas acquis une idée nette et précise sur la nature intime, sur la structure moléculaire de ces corps, et les dédoublements auxquels ils peuvent se prêter.

— On voit de suite, et sans grands efforts, que la constitution chimique des substances protéiques, domine la chimie biologique, et la biologie tout entière. Vous ne serez donc pas surpris, Messieurs, en apprenant (et la plupart d'entre vous le savent déjà) que cette question a été, depuis longtemps, l'objet des travaux et des préoccupations d'un grand nombre de savants. La solution du problème a été généralement cherchée comme elle devait l'être, par l'analyse.

Briser, ou plutôt cliver, par des moyens convenablement choisis, la molécule si complexe et si élevée de l'albumine et de ses congénères ; étudier les fragments de constitution plus simple et plus abordable ; tel est le seul moyen pratique pouvant mener au but. C'est ainsi, du reste, que l'on a procédé dans tous les cas analogues où le succès est venu couronner les efforts des savants.

On a essayé successivement, pour dédoubler les matières albuminoïdes en principes plus simples, tous les moyens connus dont dispose à cet effet la chimie : les oxydants ; les agents d'hydratation tels que les alcalis, les acides minéraux, les ferments figurés et les ferments solubles.

D'utiles renseignements ont été ainsi fournis. On a pu extraire, après réaction faite, des produits bien définis, cristallisables ou liquides ou volatiles : la leucine, la tyrosine, le glycolle, des acides gras volatils, des aldéhydes, des nitriles. Mais, malgré tout, il n'était pas possible de formuler une théorie précise et complète. Tantôt la réaction étudiée, telle que l'oxydation, était trop destructive et susceptible d'interprétations variées et

multiples; tantôt, comme dans les dédoublements par hydratation effectués par les acides, les alcalis ou les ferments, on n'obtenait qu'une fraction assez faible de termes définis (15 à 20 p. 100), accompagnée d'un abondant résidu sirupeux ou incristallisable, dont la nature restait aussi mal connue que celle de la substance initiale.

L'équation qui devait donner la solution du problème, restait ainsi indéterminée.

Avant de développer devant vous mes propres recherches et les résultats atteints, je devrais vous rappeler, par un rapide aperçu historique, les travaux effectués, et préciser l'état de la question au moment où je l'ai abordée, il y a douze ans. Malheureusement, je me trouve en face d'une bibliographie si complexe et si étendue, que plusieurs conférences ne me suffiraient pas, si je voulais rendre justice à chacun. En entrant dans cette voie, je resterais certainement bien loin du but que je veux atteindre aujourd'hui. Permettez-moi donc, Messieurs, de sauter à pieds joints sur le passé et de vous exposer mes propres travaux et les résultats acquis. Ceux-ci se rencontrent sur plus d'un point avec ceux de mes devanciers, et il ne pouvait en être autrement, dans un sujet aussi étudié. Si j'ai rendu quelques services à la science, en consacrant plusieurs années de travail à la solution du problème posé par l'albumine et ses analogues, ce n'est qu'en reculant les limites de l'inconnu.

Je fixerai principalement votre attention sur trois points :

- 1° La méthode expérimentale ;
- 2° Les données fournies par elle ;
- 3° L'interprétation des faits.

La méthode expérimentale à laquelle je me suis uniquement attaché, est connue. C'est celle qui a permis à M. Chevreul de fixer la constitution des corps gras. C'est la méthode par saponification ou par dédoublement accompagné d'une hydratation.

Les agents employés sont : l'eau et l'hydrate de baryte, avec le concours de la chaleur. L'hydrate de baryte offre l'avantage de pouvoir être facilement éliminé sous forme de carbonate et de sulfate de baryte insolubles, une fois que la transformation est complète.

Les termes de la réaction sont poursuivis dans leurs moindres détails par l'analyse qualitative et l'analyse quantitative. On

peut alors construire, au moyen des seules données expérimentales, sans le secours d'aucune hypothèse, une équation, dans laquelle figurent en premier membre, la matière albuminoïde plus de l'eau, et en second membre, tous les produits de la décomposition.

J'ai soumis à cette expérience, non seulement les matières albuminoïdes proprement dites, c'est-à-dire les corps qui, comme la caséine, la fibrine, etc., se rapprochent le plus de l'albumine, mais encore les matières collagènes et leurs dérivés : osséine, gélatine, ichtyocolle, tissu des cartilages, chondrine, ainsi que les productions épidermiques : corne, poils, laine, soie, poils de chèvre, etc.

Toutes ces substances qui forment la base de l'organisme vivant, ont donné des résultats, sinon identiques, du moins de même ordre et assez comparables, pour qu'il soit permis d'affirmer qu'elles possèdent, comme les corps gras neutres, une constitution analogue, qu'elles sont toutes bâties sur le même modèle, d'après les mêmes principes et avec des matériaux de même nature.

J'espère vous faire partager ma conviction à cet égard, lorsque vous aurez vu les termes du dédoublement de deux matières protéiques, assez éloignées l'une de l'autre : l'albumine, placée au sommet de l'échelle : l'osséine et la gélatine, formant les tissus où l'activité vitale est la moins grande.

Nous nous contenterons de ces deux exemples. Étudions d'abord l'albumine :

L'albumine du blanc d'œuf, n'est pas un principe immédiat dans le vrai sens de ce mot, mais, comme l'ont montré M. Armand Gautier et M. Béchamp, elle est un mélange de plusieurs principes très voisins, ne se distinguant les uns des autres que par des nuances très délicates, telles que l'intensité du pouvoir rotatoire et la température de coagulation. Ces différences ne peuvent influer sérieusement ni sur la composition élémentaire, ni sur la constitution générale. En prenant comme matière première le blanc d'œuf coagulé par la chaleur et lavé, nous disposons d'un produit facile à obtenir en grandes quantités, et qui nous rendra, au point de vue où nous nous plaçons, d'aussi utiles services que si nous cherchions à opérer avec une albumine bien définie, et péniblement isolée. Sans doute, dans la suite, il sera utile et intéressant de soumettre aux mêmes expé-

riences les diverses espèces d'albumine, afin de voir par quel côté de leur constitution elles peuvent différer. Mais c'est là un côté de la question qui ne peut être abordé aujourd'hui, et que nous réservons pour le moment où la structure générale sera établie avec entière certitude.

Les résultats ne sont pas tout à fait semblables, suivant que l'on chauffe l'albumine à 100° seulement, ou en vase clos vers 200°.

Dans les deux cas, il se sépare de l'ammoniaque, en même temps qu'il se précipite un mélange de carbonate et d'oxalate de baryte.

On emploie 3 parties d'hydrate barytique pour 1 partie d'albumine coagulée sèche.

Si l'on veut opérer en vase clos à température élevée, le mélange est introduit avec 4 ou 5 parties d'eau, dans un autoclave chauffé au bain d'huile à 200°.

Au bout de 50 à 60 heures, l'action est complète.

Le vase est ouvert après refroidissement, et son contenu est porté à l'ébullition dans un appareil disposé de façon à pouvoir chauffer et recueillir l'ammoniaque libre : quand celle-ci a été entièrement expulsée, on recueille le dépôt insoluble presque uniquement formé de carbonate et d'oxalate de baryte que l'on dose par les méthodes connues.

Le liquide filtré est précipité par l'acide carbonique pour séparer la baryte libre : on filtre de nouveau et on précipite complètement et exactement par l'acide sulfurique, la baryte qui est restée en solution, et que l'acide carbonique n'a pu entraîner. Le poids du sulfate de baryte ainsi obtenu est déterminé et sert de mesure à la quantité des acides forts que contient le produit du dédoublement.

Enfin, le liquide filtré est évaporé dans le vide, et fournit comme produit distillé, de l'eau chargée d'un peu d'acide acétique que l'on dose acidimétriquement, et un résidu fixe dont on détermine le poids et la composition élémentaire.

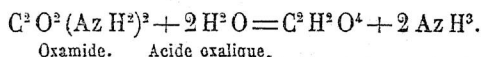
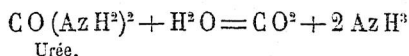
A 100°, l'opération est conduite de même, avec cette différence qu'au lieu de chauffer dans un autoclave, on fait bouillir, avec une quantité suffisante d'eau, le mélange de baryte et d'albumine, dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux et communiquant avec des flacons de Woolf, contenant de l'acide sulfurique normal, pour absorber l'ammoniaque, à mesure qu'elle est

mise en liberté. L'ébullition est prolongée pendant 50 à 60 heures, tant qu'il se sépare de l'ammoniaque et qu'il se précipite de l'oxalate et du carbonate.

Dans les deux cas, les doses d'ammoniaque séparée, et de carbonate et d'oxalate de baryte, sont les mêmes et constantes. 10 parties d'albumine coagulée, séchée à 110° degrés, donnent 4,1 d'azote, sous forme d'ammoniaque; c'est-à-dire exactement le quart de l'azote total de la substance, puisque 100 parties d'albumine, contiennent 16,5 d'azote.

Le rapport entre l'acide oxalique et l'acide carbonique, se rapproche beaucoup de celui que présenterait un mélange de 4 molécules du premier et de 3 molécules du second. Enfin, on constate une relation très simple entre les doses d'ammoniaque d'acide carbonique et d'acide oxalique : pour chaque molécule de l'un ou de l'autre de ces deux acides, il y a deux molécules d'ammoniaque.

L'observation est importante, car, ce sont précisément les proportions de dédoublement de l'urée ou de l'oxamide



Toutes les matières protéiques fournissent, quand on les soumet à l'action de la baryte, de l'ammoniaque libre, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. Pour chaque espèce, la quantité absolue de ces produits de dédoublement, est distincte, mais on constate la même relation entre l'ammoniaque et les acides carbonique et oxalique, comme le montre le tableau suivant :

|   | Laine. | Cheveux. | Osséine. | Ichthyocolle. | Fibroïne de la soie. | Chondrine. | Gélatine. |
|---|--------|----------|----------|---------------|----------------------|------------|-----------|
| Azote ammoniacal..                        | 5,3    | 5,14     | 3,35     | 3,4           | 2,00                 | 2,88       | 2,8       |
| Carbonate de baryte.                      | 20,3   | 19,8     | 14,02    | 13,24         | 9,0                  | 11,00      | 12,2      |
| Oxalate de baryte...                      | 20,4   | 19,4     | 9,8      | 11,3          | 8,1                  | 11,4       | 8,9       |
| Azote calculé d'après la loi précédente.. | 5,3    | 5,1      | 3,15     | 3,22          | 2,2                  | 2,87       | 2,79      |

Le gluten seul fait exception, et fournit une dose d'ammoniaque notablement supérieure à celle que donne le calcul.

|                          |      |
|--------------------------|------|
| Azote ammoniacal.....    | 4,62 |
| Carbonate de baryte..... | 5,2  |
| Oxalate de baryte.....   | 7,5  |
| Azote calculé.....       | 1,63 |

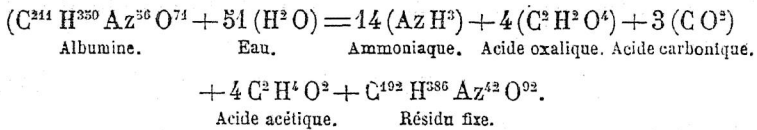
Cette concordance remarquable montre bien que nous nous trouvons en présence d'une loi générale, et non d'une relation fortuite.

Le poids du résidu fixe, séché à 120°, est, pour l'albumine, à très peu de chose près, égal au poids de la matière première employée. Si l'on a eu soin d'opérer des lavages complets, on trouve pour 100 d'albumine, 96 à 96,5 de résidu fixe. La fixation d'une certaine proportion d'eau, est donc venue compenser à peu près exactement la perte de matière, due au départ des produits signalés plus haut : ammoniacque, acides carbonique, oxalique, acétique, plus une très faible quantité d'une huile odorante, volatile, de nature pyrrolique.

Si, maintenant, nous joignons à ces données numériques l'analyse élémentaire du résidu fixe et celle de l'albumine, nous aurons à notre disposition tous les éléments nécessaires pour écrire l'équation de la réaction provoquée par l'hydrate de baryte.

Cette équation est assez complexe ; nous la donnons tout d'abord, sans aucune préoccupation théorique, et comme l'expression numérique abrégée des déterminations analytiques. Au moyen d'une hypothèse très plausible, il nous sera facile, dans la suite, de la simplifier notablement.

Voici cette équation :



Cette équation répond aussi rigoureusement qu'on peut le désirer, aux données expérimentales, comme le montre le tableau suivant :

1° Le poids de l'albumine employée (4802), est au poids du résidu fixe obtenu (4750) dans le rapport de 100 à 98,8. On a trouvé pour 100 d'albumine, 96,0 à 96,5 de résidu fixe. En tenant

compte d'une moyenne de 1,5 pour 100 de matières minérales, (phosphates alcalino-terreux) contenues dans l'albumine coagulée et qui restent mélangées au carbonate et à l'oxalate de baryte, et du soufre que nous négligeons (1,5 pour 100), on voit que l'accord est complet;

2° Le poids de l'azote éliminé sous forme d'ammoniaque est exactement égal au quart de l'azote total;

Azote total..... 56 atomes.

$$\text{Azote ammoniacal } 14 = \frac{56}{4}$$

3° Le poids de l'acide oxalique pour 100 d'albumine est de 7,49.

On a trouvé 7,36 à 7,45.

4° Le poids de l'acide carbonique pour 100 d'albumine est de 2,74;

On a trouvé 2,6 à 2,8.

5° L'équation donne 14 molécules d'ammoniaque ou 14 atomes d'azote ammoniacal pour 7 molécules d'acides oxalique et carbonique; c'est le rapport constant fourni par l'expérience;

6° La formule attribuée à l'albumine coagulée, correspond, en centièmes, à :

|             |       |             |             |        |
|-------------|-------|-------------|-------------|--------|
| Carbone.... | 52,7  |             | Carbone ... | 52,80  |
| Hydrogène . | 7,2   |             | Hydrogène . | 7,16   |
| Azote.....  | 16,3  | On a trouvé | Azote.....  | 16,40  |
| Oxygène. .  | 23,8  |             | Oxygène...  | 23,64  |
|             | <hr/> |             |             | <hr/>  |
|             | 100,0 |             |             | 100,00 |

7° La formule attribuée au résidu fixe, correspond, en centièmes, à :

|             |        |             |             |        |
|-------------|--------|-------------|-------------|--------|
| Carbone.... | 48,50  |             | Carbone.... | 48,5   |
| Hydrogène . | 8,12   |             | Hydrogène . | 8,1    |
| Azote.....  | 12,38  | On a trouvé | Azote.....  | 12,4   |
| Oxygène...  | 31,00  |             | Oxygène...  | 31,0   |
|             | <hr/>  |             |             | <hr/>  |
|             | 100,00 |             |             | 100,00 |

8° L'équation correspond à 4,99 d'acide acétique pour 100 d'albumine. On a trouvé 4,92 à 4,65.

Remarquons que le nombre des molécules d'eau fixées pendant la réaction (51 molécules) est très rapproché du nombre des atomes d'azote contenus dans l'albumine (56 atomes). La différence s'explique naturellement par la production d'anhydrides. Ainsi le groupe urée,



ne fixe, pour se dédoubler, qu'une seule molécule d'eau au lieu de deux, pour former l'anhydride carbonique. Cette question sera discutée un peu plus tard, lorsque nous connaîtrons mieux la nature du résidu fixe.

On peut donc considérer comme prouvé que la rupture de la molécule complexe de l'albumine en divers termes, se fait par hydratation entre des groupes élémentaires azotés, et des groupes élémentaires carburés, comme par exemple :



R et R' représentent des résidus quelconques plus ou moins compliqués.

Ce fait capital est un résultat direct de l'expérience; il domine l'histoire du dédoublement de l'albumine par la baryte, et ne peut, en aucun cas, être perdu de vue.

Messieurs, nous avons tiré tout le parti possible des données établies jusqu'à présent. Pour aller plus loin, il nous faut soumettre à un examen approfondi le résidu fixe, qui contient, comme son poids l'indique, la grosse part des matériaux de l'albumine hydratée.

Remarquons d'abord que la formule qui résume les analyses et les traduit, révèle deux faits très intéressants :

1° Le rapport atomique entre le carbone et l'hydrogène est presque égal au rapport simple 1 : 2. La différence (2 H sur 386 H) est même si faible, qu'elle échappe à l'analyse élémentaire, et rentre dans les erreurs que l'on peut commettre dans les meilleures expériences.

2° Le rapport entre l'azote et l'oxygène est très voisin du rapport simple 1 : 2. Il est égal à 1 : 2,19 (théorie) 1 : 2,18 (expérience). La différence ici est trop grande pour pouvoir dériver d'une incertitude d'analyse, et elle s'explique tout naturellement par la constitution même du résidu fixe. Parmi les termes, tous



azotés, disons-le de suite, qui par leur mélange forment ce résidu, la plus grande partie offrent, pour l'azote et l'oxygène, le rapport simple 1 : 2 ; mais ils sont accompagnés d'autres produits moins abondants pour lesquels ce rapport est 2 : 5 ou 1 : 3 et même 1 : 4.

Je n'entrerai pas ici dans les détails longs et minutieux de l'analyse immédiate de cette masse à peine colorée que nous avons appelé résidu fixe et qui reste après l'évaporation dans le vide du liquide fourni par la réaction, après qu'il a été débarrassé de baryte par l'acide carbonique et par l'acide sulfurique.

Ici commence un travail qui, pour être mené à bonne fin, exige des traitements répétés, se prolongeant pendant des semaines et des mois. J'ai dû consacrer près de quatre mois, avec le concours dévoué d'un élève habile et patient à isoler les divers produits que j'ai l'honneur de vous présenter.

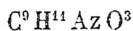
Je suis heureux de pouvoir remercier publiquement M. Zalocostas, mon préparateur, des bons et utiles services qu'il m'a rendus dans cette occasion.

Contentons-nous de dire en quelques mots que c'est par l'emploi seul des dissolvants neutres, eau, alcool absolu, alcools à divers degrés de dilution, éther, que l'on réussit à séparer les principes immédiats assez nombreux contenus dans le produit brut. Ce travail est rendu plus pénible par le nombre considérable d'analyses élémentaires qu'il nécessite. La combustion, compliquée d'un dosage d'azote, est le seul moyen certain, permettant de juger de la pureté des composés isolés. Ceux-ci, en effet, ne sont ni fusibles ni volatils sans décomposition ; nous ne disposons donc pas des méthodes physiques si rapides et si commodes, dont on fait usage dans l'analyse immédiate des acides gras et des carbures d'hydrogène.

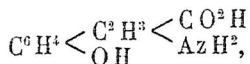
Quoiqu'il en soit, avec de la patience et du temps, on arrive à partager le résidu fixe en produits définis et de composition constante, qui sont tous ou presque tous susceptibles de cristalliser avec plus ou moins de facilité. Les résultats ne sont pas les mêmes, suivant que l'on opère le dédoublement à 100°, en vase ouvert, ou à 200° dans l'autoclave. Les deux ordres de faits sont utiles à étudier, et se prêtent un mutuel concours dans l'interprétation des données expérimentales.

Examinons d'abord le résidu fixe provenant d'un traitement à 100° : il se compose :

1° D'une très petite quantité (3 à 3, 5 pour 100 d'albumine) de tyrosine

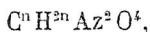


ou dérivé amidé dans la branche latérale d'un acide hydrocoumarique



facile à isoler en raison de sa très faible solubilité dans l'eau et dans l'alcool, et aisément caractérisé par la forme de sa cristallisation en fines aiguilles et par les réactions colorées de Millon et de Piria ;

2° D'une série de termes homologues, répondant à la formule générale

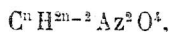


avec des valeurs de  $n$ , égales à 11, 10, 9, 8, 7.

Ces corps sont incolores, de saveur sucrée assez prononcée. Leur solubilité dans l'eau est assez grande : elle va en augmentant, à mesure que  $n$  diminue. La solubilité dans l'alcool absolu, diminue au contraire, en même temps que la valeur de  $n$ . La séparation est rendue possible par cette double circonstance. Ils cristallisent d'autant plus aisément et distinctement, que la molécule est plus riche en carbone. Les cristaux obtenus par concentration et refroidissement des solutions aqueuses et alcooliques, sont généralement peu distincts, sauf pour les termes supérieurs, et offrent l'apparence de mamelons ou de grumeaux.

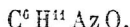
J'ai donné à ces corps le nom de glucoprotéines, pour rappeler leur saveur sucrée et leur origine ;

3° D'un produit, dont la quantité est notablement inférieure à celle des glucoprotéines, très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu froid, cristallisant avec une extrême difficulté et dont les solutions se dessèchent à 120°, sous forme d'une masse jaunâtre, transparente, amorphe, dure et cassante à froid, molle à 120° : de saveur un peu sucrée, acidulée et désagréable. L'analyse du produit séché à 125°, conduit à une expression de la forme

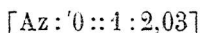


avec une valeur de n, intermédiaire entre 9 et 10 (1);

4° On trouve également une dose relativement faible de leucinimide



L'analyse élémentaire du résidu fixe obtenu à 100° conduit à une expression dans laquelle le rapport atomique de l'azote à l'oxygène est plus rapproché de 1 : 2 que dans le résidu fixe, formé à 200°



La proportion atomique du carbone à l'hydrogène, est un peu moins forte que ne l'exige le rapport 1 : 2.

La composition immédiate dont nous venons de donner les résultats, s'accorde avec ces données, et est en réalité fort simple, puisque nous n'avons rencontré comme produits de quelque importance, que des homologues ayant la forme

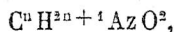


La valeur moyenne de n, est, dans l'un et l'autre groupe, égale à 9.

Abordons maintenant l'examen du résidu fixe obtenu à 200°. Si, comme l'expérience l'apprend, nous le trouvons plus compliqué par sa composition immédiate, nous saurons de suite que les produits nouveaux dérivent de ceux de la première expérience, et se sont formés par suite d'un dédoublement plus avancé et plus profond, provoqué par la baryte à une température plus élevée. Dans ce cas, nous voyons apparaître :

1° De la tyrosine ou acide amido-hydro-coumarique dont le poids ne dépasse jamais 3, 5 pour 100 d'albumine ;

2° Des acides amidés correspondant aux acides gras inférieurs de la forme



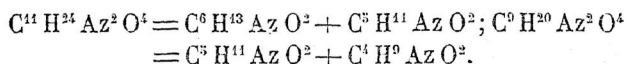
avec une valeur de n, variant de 6 à 4.

(1) La formule  $C^n H^{14} Az^2 O^4 + C^{10} H^{18} Az^2 O^4$  ou  $C^{10} H^{18} Az^2 O^4$ , exige

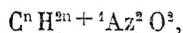
|              |      |             |              |       |
|--------------|------|-------------|--------------|-------|
| Carbone..... | 51,4 |             | Carbone..... | 50,90 |
| Hydrogène..  | 7,6  | On a trouvé | Hydrogène..  | 7,70  |
| Azote.....   | 12,5 |             | Azote.....   | 12,60 |

Leucine ou acide amidocaproïque  $C^6 H^{13} Az O^2$ ;  
 Butalanine ou acide amidovalérique  $C^5 H^{11} Az O^2$ ;  
 Acide amidobutyrique  $C^4 H^9 Az O^2$ .

Le poids total de ces acides amidés, remarquables par la netteté de leurs cristaux et par la facilité avec laquelle on peut les amener sous cette forme, est d'environ 30 à 35 pour 100 du poids du résidu fixe. Ils cristallisent successivement, par concentration étagée et refroidissement de la solution aqueuse du résidu fixe, privée, par l'acide carbonique de toute la baryte que cet agent peut éliminer à l'état de carbonate insoluble. La leucine et la butalanine dominent dans le mélange, qui présente une valeur moyenne de  $n$ , égale à 5,5. Dans les cristallisations successives obtenues pendant les purifications, en concentrant la solution aqueuse des premiers dépôts cristallisés, on constate très fréquemment la production de cristaux que leur composition élémentaire conduit à envisager comme une combinaison moléculaire de deux homologues voisins. C'est ainsi que nous avons isolé très fréquemment des produits répondant aux expressions



Les produits de cette espèce se laissent toujours finalement dédoubler, en leurs constituants plus simples, par des cristallisations répétées; ils se présentent aussi avec des caractères cristallographiques moins nets que les composés définis; généralement, ils apparaissent sous forme de mamelons ou de grains. La constitution des acides amidés de la forme



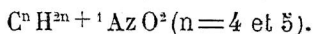
est connue et fixée par l'ensemble de leurs réactions et par la synthèse; aucun doute ne subsiste sur ce point, et nous n'avons point à y insister davantage. Poursuivons donc plus loin l'analyse immédiate.

Les derniers dépôts cristallins homologues du glyocolle, que, pour abrégé, je désignerai sous le nom de leucines, se sont formés au sein d'une eau mère, déjà demi-sirupeuse. En concentrant celle-ci davantage, on voit encore se former des grains cristallins, mais ils sont alors empâtés dans une eau-mère tellement épaisse que la séparation devient très difficile à opérer

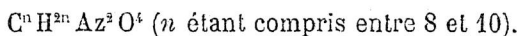
sans trop grandes pertes de matière. Il est plus avantageux de dessécher complètement cette eau mère dans le vide, à 100°, avec le concours de la trompe, et de recourir à l'emploi de l'alcool.

Le résidu est épuisé à plusieurs reprises, à l'aide de l'alcool bouillant à 90 p. 100. On obtient ainsi : 1° des solutions ; 2° un résidu insoluble.

Les solutions alcooliques fournissent de nouveaux cristaux, par concentration et refroidissement, cristaux qui, après purification, rentrent dans le groupe des leucines



L'alcool mère étant distillé, donne un résidu qui, traité par l'alcool absolu, se scinde : 1° en un *produit soluble à froid dans ce liquide* ; et 2° en grumeaux insolubles appartenant au groupe des leucines ( $n=4$ ). Le premier produit est très soluble dans l'eau, incristallisable, de saveur sucrée ; ses solutions se dessèchent sous la forme d'une masse transparente, amorphe et jaunâtre. L'analyse de ce composé conduit à une expression de la forme

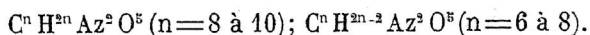


nous y reviendrons tout à l'heure, désignons-le provisoirement, sous le nom de glucoprotéine  $\beta$ .

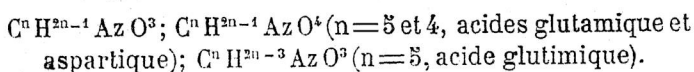
Tous les produits isolés par solution dans l'alcool bouillant à 90 p. 100, retiennent un peu de baryte, dont il convient de se débarrasser, par précipitation sulfurique.

Le résidu non dissous dans l'alcool bouillant à 90 p. 100, est, en grande partie, formé par les sels barytiques d'un ou de plusieurs acides.

Ces acides appartiennent à plusieurs types. Les deux les plus importants comme masse, les seuls qui méritent sous ce rapport de fixer notre attention pour établir la constitution de l'albumine sont représentés par les formules générales :



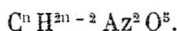
Exceptionnellement et toujours en très petites quantités, nous avons pu isoler des acides appartenant aux types :



## Les acides



du premier type sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, même à froid, déliquescents, de saveur acidule prononcée; ils cristallisent difficilement, et ce n'est qu'à la longue que leurs solutions aqueuses, amenées à consistance sirupeuse, finissent par se prendre en une masse cristalline, composée de minces aiguilles brillantes, groupées autour de centres. Nous désignons ces acides sous le nom générique d'acides *hydroprotéiques*, en réservant celui d'acides protéiques aux acides du second type



Les acides hydroprotéiques se transforment, lorsqu'on les maintient longtemps entre 100 et 120° en anhydrides amorphes, de saveur désagréable, un peu amère, déliquescents, très solubles dans l'alcool absolu froid et offrant l'apparence de masses transparentes, jaunâtres, se ramollissant à 100°.

J'ai signalé et décrit ces anhydrides sous le nom de leucéines. L'acide acétique anhydre et bouillant ne les convertit pas en dérivés acétylés stables. Leur solution dans l'anhydride acétique évaporée à 125° laisse un résidu brun dont le poids est égal à celui du produit initial séché à la même température.

Bouilli avec un excès d'iodure d'éthyle, en présence de l'alcool étendu et d'un alcali (hydrate de baryte) ils se convertissent en dérivés diéthylés, sirupeux, épais, de saveur amère, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffés vers 330° avec un excès de poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène, ils fournissent une proportion notable de bases liquides, volatiles, non oxygénées, douées d'une odeur qui rappelle celle de l'huile animale de Dippel.

Ces bases sont solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, peu solubles dans l'eau, insolubles dans une lessive de potasse.

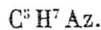
Elles se colorent assez rapidement en brun au contact de l'air et se résinifient. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, elles donnent lentement à froid, plus rapidement à chaud, les dépôts floconneux rouges ou rouge brun, caractéristiques des bases pyrroliques. Leur solution dans l'acide chlorhydrique étendu précipite immédiatement en noir bleuté ou en noir foncé

par le perchlorure de fer. D'après ces réactions, on est conduit à les envisager comme des dérivés du pyrrol dont les homologues (méthyl et diméthyl pyrrols) ont été extraits du goudron provenant de la distillation sèche des matières animales.

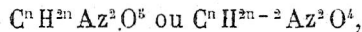
Je n'ai pas pu me procurer assez de ces bases liquides pour en effectuer le fractionnement complet. Le point d'ébullition s'élève graduellement de 80° environ à 150 et 300°. On constate néanmoins un point d'arrêt vers 140 et 150°. Les portions qui passent au dessous de 100° ont donné à l'analyse élémentaire des nombres s'accordant avec la formule



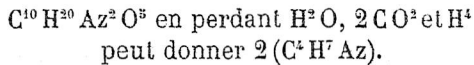
confirmée par la densité de vapeur. Dans les parties qui passent vers 130° le rapport du carbone à l'hydrogène augmente et la formule tend vers l'expression



Ce sont donc des bases hydropyrroliques. Il est à remarquer qu'elles ne prennent naissance qu'aux dépens des composés azotés de la forme

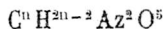


tandis que le glycocolle  $C^2 H^7 Az O^3$  et ses homologues n'en donnent pas trace. On est donc conduit à admettre que, dans les leucéines et les acides hydroprotéiques et protéiques, l'azote entre sous forme de groupe d'imide  $R. Az H. R'$  et non de groupe d'amide  $R. Az. H^2$ . Un acide tel que



il est probable que dans cette réaction la poudre de zinc n'intervient que comme corps conducteur de la chaleur.

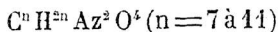
Les acides protéiques du type



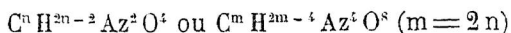
crystallisent plus facilement et sont moins déliquescents que les précédents, Leur réaction est franchement acide ; leurs sels barytiques sont très solubles dans l'eau, incristallisables, insolubles dans l'alcool fort. La dose de baryte non éliminable par l'acide

carbonique correspond à un équivalent de baryum pour la formule proposée.

Si nous nous rappelons maintenant que dans le dédoublement de l'albumine opéré à 100° nous n'avons trouvé que des glucoprotéines cristallisables



et 15 à 20 pour 100 d'un produit incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, du type



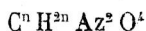
nous sommes forcément amenés à dériver de ces produits, termes uniques d'un premier dédoublement :

1° Les homologues de la leucine,  $C^n H^{2n+4} Az O^3$ ;

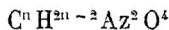
2° Les acides hydroprotéiques  $C^n H^{2n} Az^2 O^3$  et leurs anhydrides  $C^n H^{2n-2} Az^2 O^4$  ou  $C^p H^{2p-4} Az O^2$  ( $p = \frac{n}{2}$ ), ainsi que les acides protéiques  $C^n H^{2n-2} Az^2 O^5$ ; et enfin les glucoprotéines  $\beta$  non dédoublables à 200°;

C'est à dire les corps trouvés après la décomposition opérée à 200°.

En soumettant isolément les glucoprotéines cristallisables



et le corps incristallisable très soluble

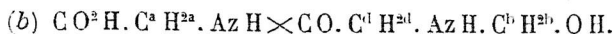
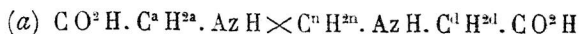


à l'action de la baryte à 200°, il est facile de se rendre compte de la part apportée par chacun d'eux.

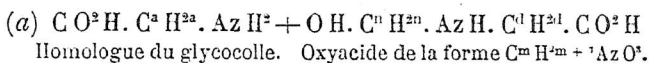
Nous avons vu que les résidus fixes obtenus à 100 et à 200° offrent à peu de choses près la même composition élémentaire ; il semble, d'après cela, que le second dédoublement s'opère sans le concours de l'eau, par simple rupture de molécule. Cette anomalie peu admissible se laisse écarter par une interprétation simple et rationnelle,

Envisageons d'abord les glucoprotéines. Nous ne pouvons guère leur attribuer que l'une ou l'autre des deux formules suivantes :

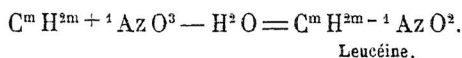
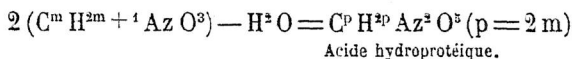




Sous l'influence de l'hydrate de baryte à 200° la rupture se fait avec addition d'une molécule d'eau (H. O H.) au point marqué par une croix  $\times$  On obtient ainsi :



Les oxyacides  $\text{C}^m \text{H}^{2m} + {}^1 \text{Az O}^3$  se condensent ensuite en anhydrides :



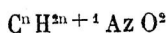
Nous donnons la préférence à la formule *a*, et voici pourquoi : l'expression *b* à laquelle nous nous étions d'abord arrêtés ne rend pas compte de l'apparition si nette de deux phases dans le dédoublement et de la nécessité de porter pendant longtemps la température à 200° pour atteindre la seconde phase. Si la soudure qui réunit les deux moitiés d'une glucoprotéine était formée par un lien d'amide.



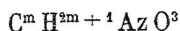
ce lien devrait s'ouvrir en même temps que ceux qui fixent la glucoprotéine à l'urée et à l'oxamide et les acides carbonique, oxalique et acétique à l'ammoniaque, c'est-à-dire par une ébullition prolongée à 100°. Or, nous avons vu qu'il n'en est rien. Dans la formule *a* la soudure étant de la forme



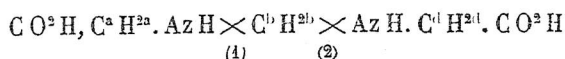
l'utilité de faire intervenir une action plus énergique est nettement indiquée. On voit également que dans ce cas la rupture par hydratation, avec production d'une leucine



et d'un oxyacide

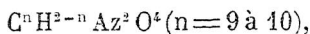


est effectuable à volonté entre les deux points (1) et (2), entre Az H<sub>(1)</sub> et C<sup>b</sup>, ou entre Az H<sub>(2)</sub> et C<sup>b</sup>



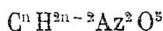
On explique ainsi la production simultanée de plusieurs homologues dans chacun des types de composés azotés formés aux dépens de l'albumine.

Le corps incristallisable du type

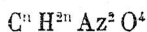


qui accompagne les glucoprotéines  $\alpha$  dans le dédoublement à 400°, offre une constitution analogue mais plus complexe.

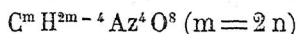
L'expérience directe conduit à le faire envisager comme le générateur des acides protéiques



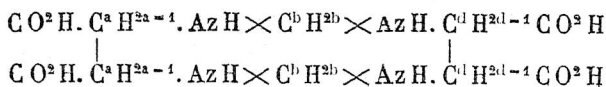
et des glucoprotéines  $\beta$



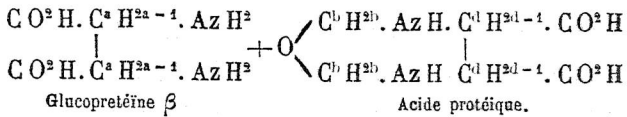
non dédoublables, trouvées après décomposition à 200°. Ce corps est isomère en apparence avec les leucéines ou anhydrides hydroprotéiques. En réalité, il doit avoir un poids moléculaire double



et se scinde à 200° sous l'influence de la baryte, en glucoprotéines  $\beta$  non dédoublables et en acides protéiques. Il représente donc deux molécules de glucoprotéines  $\alpha$ , soudées en deux points distincts par le carbone, et dont chacune aurait perdu 2 atomes d'hydrogène. Nous donnons à ce produit le nom de *dileucéine*. Sa formule, décomposée, se présente sous la forme



Par fixation d'une molécule d'eau on a :



En posant  $b = 1$  et  $d = 2$ , l'acide protéique devient  $\text{C}^8 \text{H}^{14} \text{Az}^3 \text{O}^5$  qui est l'une des formules trouvées.

Nous connaissons actuellement tous les termes du dédoublement ; il ne nous reste plus qu'à reconstruire la molécule successivement démolie, en utilisant les matériaux obtenus.

Ce travail peut être simplifié, si nous négligeons les corps tout à fait secondaires comme masse, tels que la tyrosine, les acides glutimique, glutamique et aspartique. On peut, en effet, admettre, comme nous l'avons dit plus haut, que l'albumine coagulée est un mélange de plusieurs principes immédiats très voisins, ne différant dans leur structure que par des détails tout à fait accessoires. Ainsi, telle albumine fournirait de la tyrosine tandis que dans une autre variété, ce groupement serait remplacé par une quantité équivalente de leucine.

Disons cependant qu'il nous serait facile, avec les points de soudure dont nous disposons, d'édifier une molécule assez complexe pour correspondre à un groupement tyrosique. Cette molécule pèserait environ 5500. Une telle manière de procéder ne modifierait en rien le sens général et essentiel de nos conclusions. Il vaut donc mieux nous borner au cas le plus simple, pouvant satisfaire à toutes les données expérimentales de quelque importance.

Rappelons-les sommairement :

1° Analyse élémentaire de l'albumine coagulée :

|                 |      |
|-----------------|------|
| Carbone .....   | 52,8 |
| Hydrogène ..... | 7,16 |
| Azote .....     | 16,4 |
| Soufre .....    | 1,5  |

2° Analyse élémentaire du résidu fixe séché à 110° :

|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Carbone .....   | 48,2 à 48,5 |
| Hydrogène ..... | 8,0 à 8,2   |
| Azote .....     | 12,4 à 12,6 |

3° Poids du résidu fixe pour 100 d'albumine = 93,8 à 96,5 (1);

4° Azote ammoniacal = 1/4 de l'azote total (4,1 p. 100);

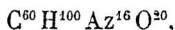
5° Somme des acides carbonique et oxalique correspondant à 1 molécule d'acide pour 2 molécules d'ammoniaque;

6° Poids de l'acide acétique = 4,5 à 5 pour 100 d'ammoniaque;

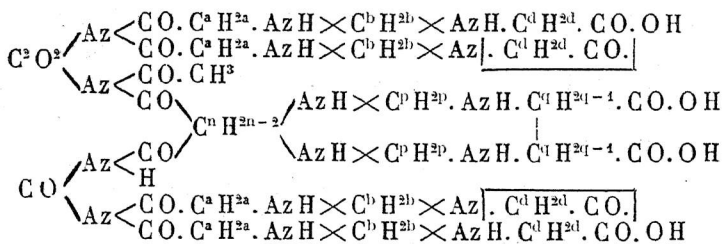
7° Nombre des molécules d'eau fixées dans le dédoublement, égal ou très peu inférieur à celui des atomes d'azote de l'albumine.

8° Nature et modes de transformations des termes de dédoublement.

La formule de structure suivante satisfait à *toutes* les conditions énumérées plus haut et nous la présentons avec une certaine confiance, comme le résumé de nos longues recherches. Il suffit d'y attribuer aux lettres a, b, d, n, p et q, qui servent d'exposants ou de facteurs des valeurs numériques, convenablement choisies et égales à leur valeur moyenne dans chaque type de composés, en s'arrangeant de façon à arriver à une expression aussi voisine que possible de



dans laquelle nous négligeons provisoirement le soufre.

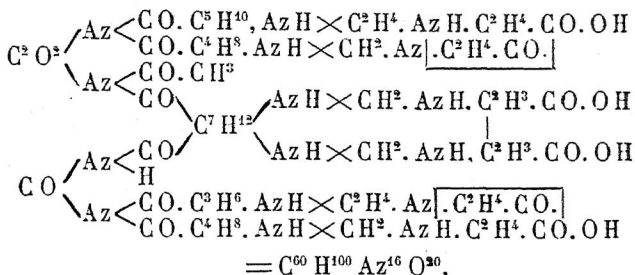


La répartition des valeurs numériques des exposants est une question accessoire, dépendant de l'homologie. Les CH<sup>3</sup> enlevés d'un côté doivent se retrouver d'un autre. L'important est de constater que cette formule théorique ne rencontre aucune opposition de fait, qu'elle les explique tous d'une manière ration-

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (5). t. XVI, p. 29.

nelle et satisfaisante; en d'autres termes, qu'elle remplit toutes les conditions d'une bonne théorie.

Donnons lui d'abord une forme numérique correspondant à la composition élémentaire de l'albumine :



Poids moléculaire..... 1364 (1)

Déduisons ensuite de cette formule l'histoire chimique du dédoublement de l'albumine.

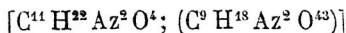
Par l'ébullition à 100° avec l'eau de baryte, les liens d'amides, entre CO et Az se dénouent tous, en fixant chacun une molécule d'eau; on obtient :

*Ammoniaque*, 4 molécules pour 16 atomes d'azote.

*Acide carbonique*, 1 molécule; } 2 molécules d'acides oxalique  
*Acide oxalique*, 1 molécule (2); } et carbonique pour 4 molécules d'ammoniaque.

*Acide acétique*, 1 molécule; ce qui correspond à 4,39 pour 100 d'albumine; on a trouvé 4,5 à 5.

*Glucoprotéines* α



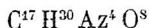
formées par la séparation des deux branches supérieures et des deux branches inférieures.

(1) Cette formule exige, 

|   |             |      |   |             |            |     |
|---|-------------|------|---|-------------|------------|-----|
| } | Carbone.... | 52,8 | } | Carbone.... | 52,8       |     |
|   | Hydrogène.  | 7,3  |   | On a trouvé | Hydrogène. | 7,2 |
|   | Azote.....  | 16,4 |   | Azote.....  | 16,4       |     |

 pour 100 :

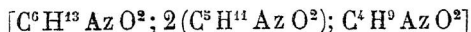
(2) L'expérience donne 4 molécules d'acide oxalique pour 3 molécules d'acide carbonique; mais il suffit d'admettre un mélange de 2/3 d'albumine oxalocarbonique avec 1/3 d'albumine dioxalique pour faire disparaître cette faible différence entre la théorie et l'expérience.

*Dileucéine*

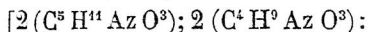
formée par le groupement moyen à cheval sur l'urée et sur l'oxamide.

A 200° les glucoprotéines  $\alpha$  et la dileucéine éprouvent un nouveau dédoublement par hydratation, aux points marqués par des croix.

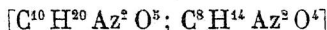
Les glucoprotéines  $\alpha$  se partagent chacune en une molécule de leucines ou homologues du glycocole



et en uné molécule d'oxyacide

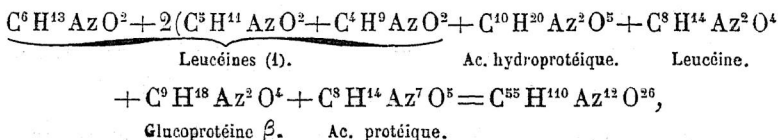


ces oxyacides se convertissent en anhydrides



La dileucéine se scinde en glucoprotéine  $\beta$  non {dédoubleable  $[C^9 A^{18} Az^2 O^4]$  et en acide protéique  $[C^8 H^{14} Az^2 O^5]$ .

Le résidu fixe se composerait comme il suit :



formule dont le poids est égal à 1354.

Ce poids de résidu fixe comparé à celui de la formule attribuée à l'albumine (1364) donne le rapport 100 : 99. On a trouvé le rapport moyen, 100 : 96,5. La faible différence s'explique par les pertes inévitables dans ce genre d'opérations, mais surtout par le départ du soufre et des phosphates alcalinoterreux dont nous n'avons pas tenu compte. Au lieu de 100 d'albumine nous n'avons en réalité dans nos expériences que 97,5 à 98.

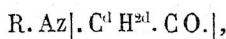
La formule du résidu fixe à laquelle nous arrivons exige :

|              |      |             |              |      |
|--------------|------|-------------|--------------|------|
| Carbone..... | 48,7 |             | Carbone..... | 48,4 |
| Hydrogène..  | 8,1  | On a trouvé | Hydrogène..  | 8,1  |
| Azote.....   | 12,4 |             | Azote.....   | 12,4 |

Lorsque le résidu fixe n'est pas très bien desséché, son poids peut-être un peu supérieur à celui de l'albumine employée par suite de la deshydratation incomplète des oxyacides.

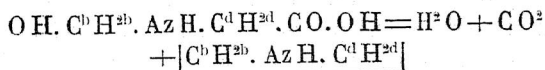
L'accord entre la théorie et l'expérience se maintient si nous comparons les quantités d'eau fixée dans le dédoublement total. Le résidu fixe de 100 d'albumine dégraissée et privée de cendres pèse en moyenne 99,0; pour une molécule (1364) d'albumine il pèsera 1350. L'eau fixée dans la réaction est donc égale à la somme des poids des acides carbonique, oxalique, acétique et de l'ammoniaque, somme diminuée de la différence entre 1364 et 1350, ou de 14, soit égale à  $262 - 14 = 248$ , nombre qui correspond à peu près exactement à 14 molécules d'eau. Or, d'après notre formule et le mode de décomposition adopté, en tenant compte de ce fait que l'urée donnant l'anhydride carbonique n'exige qu'une molécule d'eau, nous arrivons à la même valeur 14 pour le nombre des molécules d'eau fixée, s'il reste dans le résidu fixe un groupe d'acide hydroprotéique. Ce nombre s'abaisse à 13 si nous supposons l'acide hydroprotéique entièrement converti en leucéine (anhydride).

Remarquons encore que les deux soudures de droite de la forme

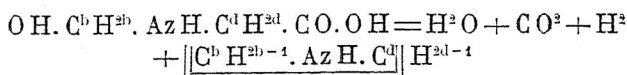


doivent pouvoir se résoudre facilement, qu'il peut s'en former davantage (en tout 6), sans que pour cela la molécule soit brisée et décomposée en termes plus simples. On rencontre là une explication très rationnelle des transformations variées que peut subir un corps comme l'albumine sous des influences même faibles, ferments solubles et digestifs, eau avec le concours de la chaleur, acides et alcalis étendus, etc. Cette explication trouve un appui sérieux dans les travaux de M. Henninger sur les peptones et rentre dans la théorie proposée par M. Grimaux pour la coagulation.

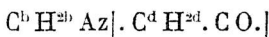
On voit aussi combien il est facile de rendre compte de la formation des bases cycliques hydropyrroliques aux dépens des oxyacides  $C^n H^{2n} + {}^4Az O^3$



ou



Nous ne pouvons quitter l'albumine sans dire quelques mots du soufre qui n'entre dans sa composition que pour une faible part (1, 5 p. 100). Il se sépare pendant le dédoublement à 200° sous forme de sulfure, d'hyposulfite et même de sulfite et de sulfate quand l'opération est prolongée. On peut admettre qu'il remplace dans la molécule une quantité proportionnelle d'oxygène et qu'il est à son tour remplacé pendant la décomposition par de l'oxygène. Il suffirait de substituer S à O dans l'un des groupes CO qui figurent dans la formule pour obtenir une dose de soufre (1, 5) correspondante à celle que donne l'expérience. Après hydratation le groupe R. C O S H deviendrait R. C O<sup>2</sup> H + S H<sup>2</sup>. Cette modification ne changerait rien d'essentiel aux considérations numériques que nous avons établies et au besoin nous rétablirions aisément l'équilibre rompu en portant à 3 au lieu de 2 le nombre des liens d'amide de droite de la forme



L'hydrogène théorique diminuant de 2 atomes se rapprocherait même davantage de celui de l'expérience

$$[7,17 \text{ (théorie)}; 7,2 \text{ (expérience)}]$$

Les développements que nous avons donnés sur la détermination de la structure de l'albumine, nous permettent d'être beaucoup plus bref en ce qui touche les autres matières protéiques. Les phénomènes généraux sont du même ordre. Partout nous constatons l'élimination d'ammoniaque formant une fraction du poids total de l'azote, fraction variable avec l'espèce, mais constante pour un même corps. L'ammoniaque est toujours accompagnée d'acide oxalique et d'acide carbonique. Le rapport entre ces trois termes est partout tel, qu'on peut les envisager comme liés par la même loi que dans l'albumine. Le résidu fixe est constitué uniquement par des corps amidés ou imidés appartenant à des séries analogues à celles trouvées avec l'albumine,



c'est-à-dire par des homologues du glyocolle et par des termes moins hydrogénés ou plus oxygénés : acides hydroprotéiques, leucéines, etc. Les différences de composition entre les matières protéiques les plus variées, tiennent surtout à l'homologie, aux valeurs des exposants et à l'absence de certains des groupements trouvés dans l'albumine.

Bornons-nous à un seul exemple.

L'ichthyocolle, a fourni les résultats suivants :

Pour 100 de matière :

|                           |                                      |
|---------------------------|--------------------------------------|
| Azote ammoniacal. . . . . | 3,48 (1/5 du poids total de l'azote) |
| Acide oxalique. . . . .   | 3,60                                 |
| Acide carbonique. . . . . | 2,90                                 |
| Acide acétique. . . . .   | 1,5                                  |

Poids du résidu fixe, 98 ; à ce nombre, il convient d'ajouter 5, représentant la quantité de matières entraînées par le carbonate de baryte lors de la précipitation de la baryte par l'acide carbonique.

Le poids du résidu fixe, peut donc être porté à 103.

|  |   |                    |      |
|--|---|--------------------|------|
| Composition du résidu fixe<br>séchés à 120°. | { | Carbone. . . . .   | 45,3 |
|  |   | Hydrogène. . . . . | 7,36 |
|  |   | Azote. . . . .     | 14,3 |

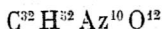
Nombres, que l'on peut traduire approximativement par la formule  $C^{30} H^{60} Az^8 O^{16}$  qui exige :

|                    |      |
|--------------------|------|
| Carbone. . . . .   | 45,6 |
| Hydrogène. . . . . | 7,4  |
| Azote. . . . .     | 14,2 |

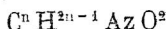
La composition de l'ichthyocolle, d'après Mulder, est :

|                    |      |
|--------------------|------|
| Carbone . . . . .  | 50,1 |
| Hydrogène. . . . . | 6,6  |
| Azote. . . . .     | 18,3 |

Nombres que l'on peut traduire approximativement par la formule

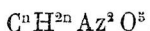


L'analyse immédiate du résidu fixe obtenu à 200°, conduit à isoler : 1° des acides amidés de la forme



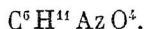
Ceux-ci, rangés par ordre d'importance comme masse, sont : le glycocole  $C^2 H^3 Az O^2$ ; l'alanine  $C^3 H^7 Az O^2$  (1), l'acide amidobutyrique  $C^4 H^9 Az O^2$ ; la leucine  $C^6 H^{13} Az O^2$ , et probablement de l'acide amido valérique  $C^5 H^{11} Az O^2$ . La valeur moyenne de l'exposant, se rapproche de 3.0;

2° Des acides hydroprotéiques.



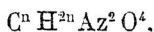
avec une valeur de n, comprise entre 8 et 10 ainsi que leurs anhydrides  $C^n H^{2n-2} Az^2 O^4$  (leucéines) et  $C^{2n} H^{4n-2} Az^4 O^9$ . Ces corps offrent les caractères indiqués plus haut, à l'occasion de l'albumine;

3° Outre ces termes qui forment la presque totalité du résidu fixe, nous n'avons pu isoler qu'une très petite quantité d'un acide paraissant répondre à la formule

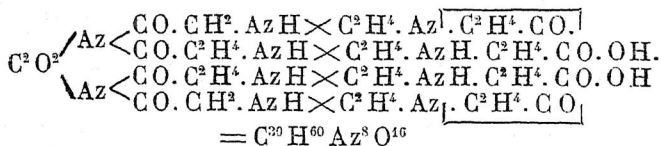


Les glucoprotéines  $\beta$  non dédoublables, et les acides protéiques font défaut.

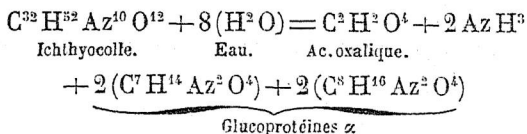
On peut donc envisager l'ichthyocolle, comme essentiellement formée de groupements glucoprotéiques.



associés en amides, à l'urée et à l'oxamide. La formule



La décomposition se fait d'après l'équation



Les glucoprotéines se scindent comme il a été dit plus haut, en homologues du sucre de gélatine, et leucéines ou anhydrides des acides hydropotéiques.

Il est facile de montrer, comme nous l'avons fait pour l'albumine, que cette formule satisfait d'une manière complète à toutes les données de l'expérience.

On voit donc que, par l'étude attentive et développée du dédoublement subi par les matières protéiques sous l'influence de l'hydrate de baryte à 100° et à 200°, on peut arriver à une notion exacte de leur structure. Les résultats fournis par cette méthode d'investigation appliquée successivement à toutes les matières protéiques et albuminoïdes, formeront le meilleur terrain pour une classification rationnelle et réellement scientifique, des nombreux composés qui sont la base de l'organisme vivant.











BIBLIOTEKA GŁÓWNA

348077LW