THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

Par M. Charles VIOLLETTE,

Ancien Élève de l'École normale, Professeur de Physique au Lycée Impérial de Lille.

THÈSE DE PHYSIQUE. — Études optiques sur le formiate de strontiane.

THÈSE DE CHIMIE. — Recherches sur la préparation de l'alcool amylique actif.

Soutenues le Novembre 1856 devant la Commission d'examen.

MM. PASTEUR, Président.

MAHISTRE, } Examinateurs.
LAMY, }

LILLE,

IMPRIMERIE DE L. DANEL.

1856.

ACADÉMIE DE DOUAI.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

Doyen	MM. PASTEUR	Professeur de Chimie.
Professeurs	MAHISTRE	Professeur de Mathématiques.
	LAMY	Professeur de Physique.
	LACAZE-DUTHIERS	Professeur d'Histoire naturelle.
Professeurs-Adjoints	GUIRAUDET	Professeur de Mathématiques.
	VIOLLETTE	Professeur de Chimie.
Secrétaire	LANVIN.	

A mon Père et à ma Mère.

THÈSE DE PHYSIQUE.

ÉTUDES OPTIQUES

SUR

LE FORMIATE DE STRONTIANE.

INTRODUCTION HISTORIQUE.

Malus avait annoncé en 1810 que la lumière naturelle éprouve des modifications profondes lorsqu'elle se réfléchit à la surface des corps polis. Il avait aussi démontré l'identité de cette lumière polarisée (comme il l'appelait) avec les deux faisceaux que l'on obtient en faisant tomber un rayon de lumière naturelle sur un spath d'Islande. Mais jusqu'alors, la modification imprimée à la lumière naturelle, soit par la réflexion sur les surfaces polies, soit par la réfraction à travers le spath, s'exerçait également sur tous les rayons simples dont la lumière naturelle est composée. En effet, le faisceau réfléchi ou transmis se voyait toujours blanc.

Deux physiciens, jeunes alors et pleins d'avenir, Arago et M. Biot, s'emparèrent de la découverte de Malus, qu'une mort prématurée avait enlevé à ses travaux. Pressentant tout le parti que l'on pouvait en tirer, ils soumirent la lumière polarisée aux investigations les plus variées. L'un d'eux, Arago, découvrit en 1811 (1) que la lumière naturelle polarisée qui s'était toujours montrée blanche et sans décomposition dans les expériences faites antérieurement, se colorait des nuances les plus vives de l'arc-en-ciel par son passage à travers les lames minces cristallisées. Et c'est en

(1) Mémoires de la classe des Sciences mathématiques et physiques de l'Institut Impérial, 1811.

cherchant si la minceur des lames était nécessaire pour la réussite de ses expériences qu'il fit une nouvelle découverte d'un ordre tout différent. Voici en quoi elle consiste :

Si l'on fait passer normalement un faisceau de lumière polarisée à travers une lame de cristal de roche de 6 millimètres d'épaisseur, taillée perpendiculairement à l'axe, et si l'on reçoit ce faisceau sur un spath d'Islande, on obtient une coloration dans la lumière émergente. Dans ces circonstances, le faisceau ne reste pas simple. On obtient deux images colorées des nuances du prisme. Ces deux images sont de couleurs complémentaires ; elles ont la même intensité. Mais ce qui caractérise ces nouveaux phénomènes, c'est qu'en tournant la lame de cristal de roche dans son plan, les deux images restent les mêmes. Elles ne varient dans leurs teintes que si l'on tourne l'analyseur ; et dans ce cas elles passent par une succession de couleurs, en restant toujours complémentaires et d'égale intensité.

Arago décrivit avec soin toutes les circonstances de ce nouveau phénomène de coloration produit par la lumière polarisée. Il alla même jusqu'à en assigner la cause : « A la sortie du premier rhomboïde, dit-il (1), chaque image est formée de rayons » polarisés dans le même sens, tandis qu'après avoir traversé la plaque de cristal » de roche, les molécules de diverses couleurs dont se composent les deux faisceaux » blancs ont leurs pôles dirigés vers différents points de l'espace. »

Mais Arago a-t-il saisi toute la portée de sa nouvelle découverte ? A-t-il isolé et suffisamment dégagé les propriétés optiques du quartz des propriétés optiques des lames minces cristallisées ? Il est difficile de ne pas se poser ces questions après la lecture de son mémoire, et l'on est porté à croire qu'Arago confondit alors des phénomènes que des études subséquentes ont entièrement séparés. La place qu'il donne aux propriétés optiques du quartz, leur description au milieu des propriétés des lames minces, et la manière même dont il annonce sa découverte autorisent cette présomption : « Dans tous les exemples que j'ai cités jusqu'à présent, dit-il (2), la » dépolarisation des rayons lumineux a été effectuée à l'aide de corps plus ou moins » minces, mais cette propriété ne leur appartient pas exclusivement : j'ai trouvé, en » effet, une plaque de cristal de roche de plus de 6 millimètres d'épaisseur, qui, » placée dans les mêmes circonstances que les lames de mica et de sulfate de chaux, » a donné naissance à des phénomènes fort remarquables et analogues à ceux que » j'ai déjà décrits. » On le voit, ce qui frappe Arago dans ce fait nouveau, c'est la

(1) Mémoires de l'Institut, 1811, p. 122.
(2) Mémoires de l'Institut, 1811, p. 115.

coloration produite par une lame épaisse. Il est vrai qu'un peu plus loin (1) il établit en quoi diffère l'expérience du cristal de roche de celle des lames minces cristallisées ; mais il n'entrevoit dans les faits d'un ordre si éloigné qu'une simple opposition de caractères spécifiques.

On est moins surpris de voir Arago abandonner sa découverte, quand on se reporte au temps où elle a été faite, et que l'on songe aux circonstances dans lesquelles elle se présenta à ses observations.

L'attention d'Arago était évidemment dominée par le fait de la coloration de la lumière polarisée, que personne n'avait indiqué avant lui. C'est ce qui explique sans doute comment il arriva que cet illustre physicien ne s'attacha pas à une étude spéciale et isolée du phénomène extraordinaire qu'il venait de constater dans le cristal de roche.

Cette tâche était réservée à M. Biot, qui eut le mérite incontestable de prévoir toute l'importance de la découverte d'Arago. L'étude du quartz devint l'objet de ses constantes recherches.

Dans un premier mémoire lu le 31 mai 1813 (2) M. Biot étudie l'influence de l'épaisseur des plaques sur la succession des teintes. Mais en multipliant ses expériences sur des plaques tirées de différentes aiguilles, il découvre les deux sortes de quartz (3) qu'il a nommés levogyre et dextrogyre. Ces deux variétés offrent les mêmes caractères, à cela près que, l'une dévie la lumière polarisée à gauche, tandis que l'autre la dévie à droite, de la même quantité. Voici comment M. Biot constate cette différence (4). « Dans certaines aiguilles de cristal de roche, la rotation s'opérait » dans un sens, par exemple, de la droite vers la gauche de l'observateur, tandis » que dans d'autres, elle s'opérait dans le sens opposé, c'est-à-dire de la gauche » vers la droite, quoique toujours suivant les mêmes lois et avec les mêmes vitesses, » car les mêmes couleurs se montraient à des épaisseurs égales. En outre, si l'on » superposait deux de ces plaques à rotations contraires, les couleurs du rayon » transmis étaient les mêmes que s'il eût traversé une seule plaque égale à la diffé- » rence des deux épaisseurs ; ce qui montre que la rotation s'opère dans toute » l'épaisseur d'une même plaque avec une égale vitesse ; de sorte que l'arc décrit » par l'axe de polarisation de chaque rayon simple doit être proportionnel à l'épais-

(1) Mémoires de l'Institut, 1811, p. 117.
(2) Mémoires de l'Institut, 1812, 1.re p., p. 218.
(3) Mémoires de l'Institut, 1812, 1.re p., p. 262.
(4) Mémoires de l'Institut, 1817, t. II, p. 44.

» seur de cristal qu'il a parcourue. Par une suite nécessaire de ces résultats, si l'on
» superpose deux plaques d'épaisseur égale et à rotations contraires, la seconde
» détruit dans les rayons la rotation que leur avait imprimée la première, et toute la
» lumière transmise à travers le système se trouve ramenée à son état de polarisation
» primitif, de même que si elle eût traversé une plaque d'eau ou de toute autre
» substance qui n'aurait exercé aucune action polarisante sur les rayons lu-
» mineux. »

Cette découverte apportait dans l'histoire des propriétés optiques du quartz une particularité bien imprévue. A cette époque, on n'avait encore que des données très-imparfaites sur la forme cristalline de ce corps. Il est vrai que Haüy avait déjà décrit la variété dite plagièdre, mais il n'avait pas fait remarquer, ou peut être même n'avait-il pas reconnu que, parmi les facettes de modification des cristaux plagièdres, les unes étaient inclinées à la droite de l'observateur dans certains échantillons, tandis qu'on les trouvait à gauche dans d'autres. Cette observation, qui a acquis depuis les travaux de M. Pasteur une si grande importance, fut présentée par Sir J. Herschell vers 1820. Mais afin de mieux faire comprendre toute l'utilité d'une pareille remarque, je crois nécessaire de rappeler en quelques mots la forme cristalline du quartz.

Cette substance cristallise dans le système hexagonal. Sa forme primitive est un rhomboèdre. Elle se présente le plus ordinairement sous l'aspect d'un prisme à six pans, terminé par une pyramide à six faces, dont trois sont les faces mêmes du rhomboèdre primitif, et les trois autres des faces de modification portant sur les angles de ce même rhomboèdre. Dans les variétés dites plagièdres, on trouve que les angles solides du prisme sont modifiés de deux en deux par des facettes inégalement inclinées sur les pans, de telle sorte que dans certains échantillons ces facettes tombent toutes d'un seul côté, par exemple, à droite de l'observateur qui tiendrait le cristal verticalement, et à gauche dans d'autres échantillons. Herschell observa qu'il y avait une certaine relation entre l'inclinaison de ces facettes et le phénomène rotatoire ; de telle sorte que l'on pouvait déterminer le sens de ce dernier par le sens d'inclinaison des facettes et réciproquement. En effet, en taillant des plaques de cristal de roche perpendiculairement à l'axe dans des plagièdres droits et dans des plagièdres gauches, puis en déterminant le sens du pouvoir rotatoire, Herschell trouva que toutes les plaques provenant des premiers déviaient à droite, tandis que toutes les plaques provenant des seconds déviaient à gauche la lumière polarisée.

Une pareille remarque semblait destinée à jeter un grand jour sur l'étude du

quartz. Mais alors elle n'apparut que comme une particularité curieuse. En effet, elle ne se présentait pas avec un caractère de généralité suffisante pour éclaircir complètement la question. S'il est vrai de dire que les plagièdres droits dévient à droite, que les plagièdres gauches dévient à gauche, il est vrai aussi que l'on connaît un bien plus grand nombre d'échantillons de quartz, doués de pouvoir rotatoire, soit à droite, soit à gauche, ne portant aucune facette plagièdre. D'autre part, M. Biot avait observé qu'il existait des échantillons possédant à la fois des facettes droites et des facettes gauches. Ces considérations enlevèrent à la remarque d'Herschell une partie de son importance.

Il semblait d'autant plus difficile de trouver une relation générale entre la forme cristalline et le sens de la déviation, que déjà en 1818, M. Biot avait signalé toute une série de produits organiques liquides, doués de pouvoirs rotatoires, les uns déviant à droite, les autres déviant à gauche, absolument comme les deux espèces de cristal de roche. Cette découverte importante plaçait donc à côté du quartz, substance cristallisée, des produits qui, même à l'état liquide, offraient avec lui les plus grandes analogies. Voici dans quels termes M. Biot signale cette nouvelle découverte devenue si féconde. (1)

« Le cristal de roche, dit-il, fut pendant longtemps la seule substance où je con-
» nusse l'existence de ces propriétés ; mais ayant été conduit à observer des lames
» cristallisées placées dans des milieux très-réfringents, tels que l'huile de téré-
» benthine par exemple, je m'aperçus que ce liquide modifiait la polarisation primi-
» tivement imprimée aux rayons lumineux qui le traversaient. Et, comme un effet
» pareil ne peut pas, dans un liquide, dépendre du mode d'apposition des parti-
» cules, puisque ce mode n'a rien de déterminé et peut être changé à tout instant,
» quand on agite la masse entière, j'en conclus aussitôt qu'il devait être produit par
» les molécules mêmes, et qu'en conséquence, il y indiquait l'existence de propriétés
» analogues à celles que les molécules de cristal de roche possèdent. C'est aussi ce
» que confirma l'expérience ; car je trouvai qu'il s'opérait à travers la térében-
» thine des rotations absolument soumises aux mêmes lois que j'avais déterminées
» dans le cristal de roche, à cela près qu'elles y étaient beaucoup moins rapides, et
» qu'elles se dirigeaient toujours de la droite vers la gauche de l'observateur ; au lieu
» que dans le cristal de roche j'avais reconnu deux sens opposés de rotation. Mais je
» retrouvai bientôt cette opposition dans d'autres substances, par exemple dans la
» dissolution alcoolique de camphre naturel, qui fait tourner les axes de polarisation

(1) Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut, 1817, t. II, p. 45.

» de gauche à droite, en sens contraire de la térébenthine. Parmi les huiles essen-
» tielles même, j'en trouvai qui agissaient dans un sens, d'autres dans un autre;
» quelques-unes ne manifestèrent aucune action. »

La remarque d'Herschell parut alors bien éloignée de la cause de ces mystérieux phénomènes de polarisation rotatoire. Dans les expériences de M. Biot sur les liquides, on voit ces corps exercer une action sur la lumière polarisée, alors même que toute structure cristalline est détruite; et suivant les expériences très-curieuses de M. Biot, cette action persiste avec la même intensité, quoiqu'on agite la masse d'un mouvement rapide. Mais les choses se passent tout autrement pour le quartz. Cette substance ne possède le pouvoir rotatoire que quand elle est cristallisée. Il a été impossible jusqu'à présent d'observer la moindre action, soit dans les variétés de silice non cristallisées que l'on trouve dans la nature, soit dans la silice transparente obtenue par les procédés d'Ebelmen, soit même dans le quartz fondu.

De tous ces faits, il semblait résulter une séparation profonde entre les causes du phénomène rotatoire, dans les liquides et dans le quartz : celui-ci se présentant comme une substance entièrement isolée, malgré ses analogies manifestes avec les produits organiques actifs découverts par M. Biot. Le phénomène s'offrait avec tous les caractères d'une action moléculaire dans les liquides, tandis que dans le quartz il apparaissait comme une dépendance de la structure cristalline. Néanmoins, il ne faut pas se dissimuler que cette séparation entre les causes du phénomène dans les liquides et dans le quartz comportait une objection très-sérieuse : en effet, pour enlever au quartz sa structure cristalline, il faut le soumettre à la plus haute température, et ne se pourrait-il pas que dans cette énergique action de la chaleur, la molécule chimique elle-même du corps subît une influence capable de la modifier dans sa manière d'être.

Pour lever tous les doutes dans cette grave question, il aurait donc fallu trouver un corps jouissant des propriétés du quartz, optiquement et cristallographiquement, et qui pût se prêter à des épreuves de dissolution et de cristallisation faciles, peu énergiques, auxquels il serait impossible d'attribuer une altération quelconque dans l'arrangement des molécules chimiques.

C'est alors que M. Pasteur fit connaître les propriétés curieuses du formiate de strontiane, que je vais rappeler, en suivant les indications de son mémoire (1) :

Toute cristallisation de formiate présente des cristaux de deux sortes, les uns hémièdres à droite, les autres hémièdres à gauche, identiques et non superposables,

(1) Ann. de physique et de chimie, 3.e série, t. XXXI, p. 32.

à la manière des deux variétés plagièdres du quartz. Les cristaux droits et les cristaux gauches en dissolution séparée ne manifestent aucune action optique, et par recristallisation nouvelle ils donnent les deux espèces de cristaux droits et gauches. Evidemment donc la dissymétrie de la forme dans ces deux sortes de cristaux, ainsi que l'a fait remarquer M. Pasteur, est due entièrement à la structure cristalline. Elle est l'effet de l'arrangement cristallin, puisqu'elle disparait dès que celui-ci est détruit par l'acte de la dissolution.

Il ne manquait à cet ensemble de caractères, pour que le formiate et le quartz fussent complètement analogues, que les cristaux droits et gauches de formiate, quant à la disposition de leurs faces *plagièdres*, se montrassent optiquement droits et gauches à l'état de plaques cristallisées et convenablement taillées. M. Pasteur tenta cette étude, mais il l'abandonna pour la reprendre plus tard et à loisir, lorsqu'il vit qu'elle n'offrait pas immédiatement les résultats qu'il attendait. Il ne put l'entreprendre de nouveau et je repris cette question, d'après ses conseils mêmes, au point où il l'avait laissée. Mais je dois ajouter qu'elle reçut de recherches récentes un intérêt tout nouveau, par la publication du travail de M. Marbach, professeur à Breslau, sur le chlorate de soude. Voici un résumé des observations de ce savant physicien :

En 1853, M. Rammelsberg étudiant les formes cristallines du chlorate de soude, déjà décrites par M. Mitscherlich, vérifia que cette substance se présentait avec les différents caractères d'hémiédrie que l'on rencontre dans les formes du système cubique. Poursuivant cette étude, il annonça que dans certaines circonstances on obtenait des cristaux qui pouvaient être regardés comme des combinaisons des formes hémiédriques à faces parallèles avec les formes hémiédriques à faces inclinées. De là, il tira une conséquence entièrement nouvelle : l'existence de formes hémiédriques non superposables dans le système cubique. En effet, on rencontre le plus ordinairement le chlorate de soude sous la forme du dodécaèdre pentagonal combiné avec le tétraèdre. Or, on peut dériver du cube pyramidé deux formes hémiédriques *opposées* qui sont deux dodécaèdres pentagonaux, et l'on sait que ces deux solides sont superposables. Mais si l'on fait une troncature convenable sur quatre des huit sommets réguliers dans chaque dodécaèdre pentagonal, il en résulte une combinaison du dodécaèdre et du tétraèdre, et la superposition de ces deux combinaisons n'est plus possible. On aura donc ainsi, dans le système cubique, deux formes hémiédriques non superposables, et c'est là ce qui arrive pour le chlorate de soude. Si un observateur oriente alors de la même manière ces deux combinaisons, il verra que dans l'une les faces du tétraèdre tombent à sa gauche, tandis que dans l'autre elles tombent à sa droite. M. Rammelsberg n'envisagea la question qu'à un point de vue cristallogra-

phique. Il n'en fut pas de même de M. le docteur Hermann Marbach, qui rapprocha immédiatement les résultats de M. Rammelsberg de la loi de corrélation établie par M. Pasteur entre le phénomène rotatoire et l'hémiédrie non superposable, ce qui le conduisit à la découverte de la propriété rotatoire du chlorate de soude. On verra par l'extrait suivant, tiré du mémoire de M. Marbach, tout ce que cette nouvelle découverte présente d'intéressant. (1)

« Plusieurs cristaux du système régulier tournent le plan de polarisation de la lumière comme des plaques de quartz perpendiculaires à l'axe ; et c'est dans le chlorate de soude que l'on peut remarquer cet effet le plus distinctement. De plus, le bromate de soude, et l'acétate d'urane et de soude montrent distinctement la polarisation rotatoire.

» Le chlorate de soude, le bromate de soude et l'acétate d'urane et de soude présentent les phénomènes suivants :

» 1.° Chacune de ces substances, pourvue de polarisation circulaire, nous offre des cristaux qui font tourner le plan de polarisation à droite et d'autres qui le font tourner à gauche. Quel que soit le sens de la déviation, sa grandeur est la même dans les deux sortes de cristaux de chaque substance, si la longueur de l'espace parcouru par la lumière est la même ;

» 2.° Dans chaque substance, la rotation est proportionnelle à l'épaisseur. En associant des plaques tirées de la même substance, l'effet définitif est proportionnel à la somme ou à la différence des épaisseurs, selon que les cristaux agissent dans le même sens ou en sens contraire ;

» 3.° Quelle que soit la direction des rayons par rapport aux axes cristallographiques, la rotation du plan de polarisation est la même, pourvu qu'on emploie une même épaisseur et une même substance ;

» 4.° Pour le chlorate de soude, les combinaisons opposées des formes hémiédriques (tétraèdre et dodécaèdre) font connaître à priori si le cristal fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite ou vers la gauche de l'observateur. Ces combinaisons fournissent des solides symétriques de droite et de gauche dont le sens est le même que celui des déviations ;

« 5.° Une solution d'un tel sel dans un tube de 25 centimètres de long, n'agit pas sur la lumière polarisée, même au cas qu'on ait dissous des cristaux de même espèce (c'est-à-dire qui exerçent des déviations de même sens.) On n'est pas en état

(1) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 1855, t. XL, p. 796.

de remarquer un effet quelconque. D'une telle solution, de cristaux de même espèce, il se forme des cristaux qui tournent à droite, et d'autres qui tournent à gauche. »

Ces résultats de M. Marbach, vérifiés depuis par divers savants, notamment par M. Biot, sont passés aujourd'hui dans le domaine de la science. Ils démontrent de la manière la plus indubitable cette assertion : « que les *molécules intégrantes* d'un » corps peuvent ne point posséder individuellement le pouvoir rotatoire, quoique les » *groupes cristallins* qu'elles forment, quand on les observe à l'état de masses » sensibles, l'exerçent toujours, soit vers la droite, soit vers la gauche, par une » conséquence de leur agrégation. » (1)

On voit par tout ce qui précède que l'analogie du quartz et du chlorate de soude est évidente, et elle ne l'est pas moins entre ces deux substances et le formiate de strontiane pour toutes les propriétés de dissolution, de cristallisation et de formes hémiédriques. C'était un motif de plus pour que la difficulté relative aux propriétés optiques du formiate de strontiane fût résolue, ou du moins étudiée avec des soins particuliers. On comprend que cela exigeait une étude approfondie de la double réfraction du formiate de strontiane. C'est là le travail que j'ai entrepris. J'avais l'espoir que cette étude attentive de la double réfraction, en me donnant pour ce corps toutes les particularités et tous les éléments de la surface de l'onde, me permettrait de trouver certaines positions, pour lesquelles le phénomène de la polarisation rotatoire serait apparent. Mes espérances ont été déçues, et j'aurais certainement hésité à faire de ce travail le sujet d'une thèse, s'il ne renfermait pas une connaissance de la double réfraction d'un sel dont l'histoire est pleine d'intérêt, comme on en peut juger par les détails dans lesquels j'ai cru devoir entrer avant de donner un résumé de mes propres observations.

---

(1) Comptes-rendus, Académie des Sciences, 1855, t. XL, p. 799.

ÉTUDE DE LA DOUBLE RÉFRACTION DANS LE FORMIATE DE STRONTIANE. (1)

Le formiate de strontiane est un sel qui a pour formule chimique $C^2 HO^3$, $SrO + 2HO$. Voici la description qu'en donne M. Pasteur : « La forme cristalline du formiate de strontiane est un prisme droit, à base rhombe, portant un biseau sur les angles aigus (fig. 1.) Les angles des faces sont :

$$N : L = 117^\circ\, 3'$$
$$m : m = 118^\circ\, 20'$$
$$m : h = 143^\circ\, 16'$$
$$h : L = 143^\circ\, 42'$$

On remarquera la très-faible différence des angles N : L et *m* : *m*

Les facettes *h* devraient évidemment, d'après la loi de symétrie, exister au nombre de huit. Or, jamais cela n'arrive. Toujours il n'existe que quatre facettes *h*, et placées de telle manière que, suffisamment prolongées, elles donneraient lieu à un tétraèdre irrégulier. Nous avons donc affaire à une hémiédrie non superposable. On peut imaginer une forme identique avec celle de la (fig. 1) dans toutes ses parties respectives, mais qui ne lui soit pas superposable. Cette forme est représentée (fig. 2). Or, ce qu'il y a de très-curieux, c'est que dans toute cristallisation de formiate de strontiane, on trouve ces deux formes symétriques. Il y a toujours ces deux espèces de cristaux hémiédriques, en quantités inégales, et chaque espèce mise à cristalliser donne les deux espèces de cristaux.

---

(1) Ce travail et le suivant, sur l'alcool amylique, ont été faits au laboratoire même de la Faculté de Lille. Je suis heureux d'exprimer ici publiquement toute ma reconnaissance pour l'empressement avec lequel M. le Doyen a mis à ma disposition tout ce qui était nécessaire à mes expériences, et pour les conseils qu'il a bien voulu me donner dans le cours de ces recherches.

Je désignerai ces formes sous les noms de formiate de strontiane droit et de formiate de strontiane gauche. »

Si l'on fait dissoudre dans de l'eau chaude du formiate de strontiane, et si l'on abandonne la liqueur dans un lieu tranquille, on peut obtenir facilement de beaux cristaux; ils peuvent servir à des observations cristallographiques, mais ils sont impropres aux études optiques. En effet, ces cristaux sont complètement opaques, quoique très-réguliers, et on ne peut en extraire des plaques ou des prismes propres à l'étude de la double réfraction. Les difficultés que j'ai rencontrées en cherchant à me procurer des cristaux limpides, m'engagent à donner quelques détails sur la cristallisation du sel qui fait l'objet de ce travail.

J'essayai d'abord de faire cristalliser le sel par évaporation spontanée. Une eau mère, saturée à la température ordinaire, fut placée dans un grand cristallisoir après avoir été légèrement évaporée, et lorsqu'elle était encore chaude. Le lendemain, apparaissait à la surface et sur les parois, une multitude de petits cristaux très-limpides et très-réguliers. Ces cristaux furent placés isolément dans des cristallisoirs à fonds plats, ils continuèrent à s'accroître pendant un jour ou deux, en restant toujours limpides. Mais bientôt ils devinrent nuageux. Un autre obstacle se présente encore dans l'emploi de ce mode de cristallisation. Le formiate de strontiane est un sel peu soluble à froid, et lorsque la température s'abaisse pendant la nuit, on trouve le fond des cristallisoirs complètement recouvert d'une poussière de petits cristaux qui, souvent, recouvrent les plus gros. Cet effet se produit lors même que l'on abrite les cristallisoirs en les recouvrant de cloches. Ces difficultés me firent renoncer à l'emploi de ce procédé.

J'en revins à la cristallisation par refroidissement. Je pensai que les meilleures conditions à remplir étaient d'opérer sur des volumes assez considérables de dissolutions peu concentrées à chaud, de rendre le refroidissement le plus lent possible, et d'éviter toute agitation. Je prenais une eau mère saturée à la température ordinaire et je lui faisais dissoudre la quantité de sel que je voulais faire cristalliser. La liqueur filtrée était placée chaude dans un grand cristallisoir entouré de ouate qui, lui même, entrait dans un autre cristallisoir plus grand. D'autres fois, le vase était placé entouré de linges dans une boîte circulaire en bois, ouatée à l'intérieur. Un couvercle épais en bois, portant des fils lestés en bas par du plomb recouvrait le cristallisoir reposant sur une plate forme en maçonnerie, éloignée de tout mouvement; j'obtins de cette manière quelques cristaux limpides d'une grande régularité, mais encore trop petits pour la taille. Malgré toutes ces précautions, le plus grand nombre étaient opaques. Le refroidissement n'était pas encore assez lent.

Je ne gagnai rien dans l'emploi des liqueurs rendues acides par l'acide formique. J'en revins aux liqueurs neutres, et voici définitivement le procédé qui m'a le mieux réussi.

Une grande bassine en cuivre, de la capacité de 25 litres, était placée dans un fourneau, j'opérais sur 6 kil. de sel dissous dans 20 litres d'eau. On entretenait le feu pendant 6 h. au moins, afin de bien échauffer les parois du fourneau. La température était portée jusqu'à l'ébullition. Quand le feu était tombé, on plaçait sur la bassine un couvercle en bois très-épais, portant un grand nombre de fils lestés par du plomb. Toutes les ouvertures supérieures étaient bouchées avec des linges, et la porte du fourneau murée, en ayant soin d'y laisser de la cendre chaude. Tout courant d'air qui aurait pu refroidir trop rapidement le fourneau et la bassine se trouvait ainsi évité. Au bout de trois jours, j'obtenais sur les fils un petit nombre de cristaux transparents propres à la taille. Les parois de la bassine étaient tapissées d'une magnifique géode de cristaux, presque tous transparents, du moins partiellement. Mais ils étaient tellement enchevêtrés les uns dans les autres, qu'on ne pouvait en tirer parti.

Les cristaux étaient placés sur du papier buvard. On choisissait les plus limpides que l'on avait soin d'essuyer un à un immédiatement ; sans cette précaution, on court risque de les perdre ; car les gouttes d'eau mère qui restent dissolvent les faces en partie, si la température du laboratoire s'élève ; ou bien forment un dépôt en s'évaporant, et de toute façon, il se produit des taches qui rendent impossible la mesure des angles. Cette opération demande beaucoup de soins : les cristaux, en sortant de l'eau mère, se brisent facilement lorsqu'on les tient entre les doigts ou lorsqu'on les touche avec des pinces. Le mieux est de les envelopper et de les frotter entre plusieurs doubles de papier mou. Il faut ensuite les abandonner à l'air, pour qu'ils perdent l'eau interposée dans leurs pores. Au bout de quelque temps, ils deviennent limpides comme du cristal et se laissent manier assez facilement.

Quand une eau mère a fourni plusieurs cristallisations, elle renferme une certaine quantité de plomb et de cuivre. Il se forme alors à la surface une couche blanchâtre d'un aspect gras. Cette couche adhère aux cristaux lorsqu'on les retire, et s'incruste sur leurs faces en produisant des aspérités dont on ne peut se débarrasser. Il convient alors de faire passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, puis de saturer par de la strontiane. On fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré, on filtre, et la liqueur est mise à cristalliser comme précédemment.

Lorsque j'eus à ma disposition une quantité convenable de cristaux, je commençai l'étude optique du formiate de strontiane. La méthode que j'ai employée se déduit

de la belle théorie de Fresnel sur la double réfraction ; elle a été appliquée par Rudberg à l'arragonite et à la topaze incolore (1), et par M. de Senarmont (2) à la détermination des axes optiques de plusieurs substances. Elle consiste à déterminer les indices de réfraction du rayon ordinaire dans trois plans perpendiculaires aux trois axes d'élasticité du cristal ; voici comment, avec ces simples données on peut arriver à la connaissance de tous les éléments de la surface de l'onde.

En général, l'élasticité est très-inégale suivant les différentes directions que l'on peut concevoir dans un corps cristallisé. Pour les cristaux à deux axes, il existe trois directions rectangulaires, et trois seulement qui jouissent de la propriété suivante : Tout déplacement d'une molécule d'éther suivant l'une d'elles, développe une élasticité qui coïncide pour la direction avec le déplacement. Ces trois directions ont été appelées par Fresnel *axes d'élasticité*. Lorsqu'un rayon de lumière tombe sur un cristal perpendiculairement à un axe d'élasticité, il se divise en deux, l'un ordinaire qui suit la loi de Descartes, l'autre extraordinaire qui ne la suit pas. Dès lors, on pourra déterminer les trois indices de réfraction du rayon ordinaire dans les trois plans perpendiculaires aux trois axes d'élasticité, que je désignerai par A, B, C, lorsque l'on connaîtra la direction de ces axes par rapport aux éléments du cristal. Brewster a démontré que dans le système du prisme droit à base rhombe, les trois axes d'élasticité coïncidaient en direction avec la hauteur du prisme et les deux diagonales de la base, c'est-à-dire avec les trois axes cristallographiques. En taillant trois prismes dont les arêtes soient parallèles aux axes du cristal, on aura les trois indices du rayon ordinaire, perpendiculairement aux axes A, B, C. Je désignerai ces indices par n', n'', n'''.

La comparaison de ces indices permet de trouver la grandeur relative des trois axes d'élasticité, A, B, C, dont la connaissance est nécessaire pour déterminer le plan des axes optiques. En effet, si a^2, b^2, c^2 sont les élasticités correspondantes aux trois axes d'élasticité, les vitesses de propagation de la lumière suivant ces trois directions, étant les racines carrées des élasticités, seront a, b, c. Mais ces vitesses sont en raison inverse des indices de réfraction d'un rayon de lumière dirigé et en même temps polarisé normalement aux trois axes, de sorte que l'on aura

$$a = \frac{1}{n'} \qquad b = \frac{1}{n''} \qquad c = \frac{1}{n'''}.$$

(1) Ann. de chimie et de physique, 1831, t. XLVIII, p. 236.
(2) Ann. de chimie et de physique, 1851, 3e. s., t. 33.

Si maintenant l'on suppose que l'observation ait donné

$$n' < n'' < n'''$$

il en résultera

$$a > b > c$$

par conséquent

A sera l'axe de plus grande élasticité ;
B l'axe de moyenne élasticité ;
C l'axe de plus petite élasticité.

Le plan des axes optiques coïncidant avec le plan des deux axes de plus grande et de plus petite élasticité, c'est-à-dire, d'après notre hypothèse, avec A et C, la position de ce plan sera parfaitement déterminée, puisque l'on connaît par les indices les directions de A et de C.

Il n'y a plus à présent qu'à assigner la position des axes optiques dans ce plan. L'un des deux axes A ou C de plus grande ou de plus petite élasticité, bissecte l'angle aigu des axes optiques ; on lui a donné le nom de *ligne moyenne ;* l'autre bissecte l'angle obtus. Si l'on désigne par α l'angle des axes optiques, $\frac{1}{2}\alpha$ sera l'angle que A ou C font avec chacun des axes optiques. L'angle $\frac{1}{2}\alpha$ que l'axe A fait avec chacun des axes optiques, est donné par la formule

$$\text{Tang}\,\frac{1}{2}\alpha = \pm\frac{a}{c}\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-b^2}}$$

D'où l'on voit que si l'angle $\frac{1}{2}\alpha$, trouvé par cette formule, est plus petit que 45.°, l'axe A de plus grande élasticité sera la ligne moyenne ; et si l'angle $\frac{1}{2}\alpha$ est plus grand que 45.°, ce sera l'axe C de plus petite élasticité qui sera la ligne moyenne.

Si l'on veut employer directement les indices pour le calcul de l'angle α, on pourra se servir de la formule suivante, donnée par Rudberg et qui se déduit de la précédente.

$$\text{Sin}\,\frac{1}{2}\alpha = \pm\sqrt{\frac{n''^2-n'''^2}{n'^2-n'''^2}}$$

L'angle que fait le même axe A de plus grande élasticité avec l'axe de réfraction conique O N (fig. 10), sera, en désignant par θ l'angle des axes de réfraction conique.

$$\text{Tang}\,\frac{1}{2}\theta = \pm\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-b^2}}$$

Enfin, l'angle que fait le même axe A de plus grande élasticité avec le rayon vecteur O P (fig. 10) sera, en désignant l'angle de ces rayons vecteurs par γ :

$$\text{Tang}\,\frac{1}{2}\gamma = \pm\frac{a^2}{c^2}\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-b^2}}$$

L'angle du cône N O P sera donc :

$$\frac{1}{2}\gamma - \frac{1}{2}\delta.$$

Ainsi, en résumé, il suffit d'avoir trois prismes de formiate de strontiane dont les arêtes soient parallèles aux trois axes d'élasticité pour obtenir tous les éléments de la détermination des axes optiques. La forme cristalline du formiate me donnait immédiatement deux de ces prismes. L'un était formé par les deux pans N du cristal (fig. 1). On verra plus loin, d'après la valeur des indices, que son arête qui résulterait du prolongement des pans est parallèle à l'axe de plus grande élasticité, c'est-à-dire à l'axe désigné par A. Le second était formé par les faces *m* et R. On verra aussi que son arête, qui serait parallèle à la petite diagonale de la base du cristal, est parallèle à l'axe de plus petite élasticité, c'est-à-dire à l'axe C. Je n'avais donc à tailler qu'un seul prisme, celui dont l'arête est parallèle à l'axe de moyenne élasticité, c'est-à-dire à l'axe B. L'arête de ce dernier prisme devait être parallèle à la grande diagonale de la base du cristal, c'est-à-dire perpendiculaire à l'arête du biseau formé par les deux faces *m*. Cette disposition facilitait le travail et rendait les mesures plus sûres. L'on comprendra aisément qu'il est infiniment préférable d'avoir pour faces des prismes des faces naturelles.

Je me suis servi pour déterminer les indices, du goniomètre de M. Babinet. Cet instrument est très-commode pour ce genre d'expériences. Voici les dispositions que j'ai adoptées. L'instrument était placé sur un support isolé, vis-à-vis d'une lampe ordinaire à globe dépoli, dont la lumière était projetée sur la lunette fixe par une lentille convergente. Les deux lunettes étaient d'abord réglées de manière que les deux fils horizontaux restassent parallèles en déplaçant la lunette mobile. Puis, comme la lumière était faible et les cristaux petits, l'oculaire de la lunette fixe était remplacé par une fente étroite que l'on plaçait parallèlement au fil vertical de la lunette mobile. Le cristal, dans certains cas, préalablement collé sur une lame de verre dépoli ou sur une lame de clinquant, était ajusté au centre de l'appareil sur un peu de cire molle, Je procédais ensuite à la mesure des angles du prisme ; puis, je mesurais la déviation minimum correspondante aux rayons jaunes. A l'aide d'une plaque de tourma-

line, taillée parallèlement à l'axe, je pouvais distinguer facilement le spectre ordinaire du spectre extraordinaire. Les indices étaient alors calculés par la formule

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (A + D)}{\sin \frac{1}{2} A}$$

dans laquelle A désigne, comme on sait, l'angle réfringent du prisme, D la déviation minimum, n l'indice correspondant.

Voici maintenant quels sont les détails des expériences faites sur différentes sortes de prismes.

L. N.° 1. *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe A de plus grande élasticité.*

L'angle réfringent du prisme est formé par les faces verticales N du cristal. On ne distingue pas de facettes hémiédriques. Quoique le cristal fût très-limpide, j'ai cru devoir coller à la gomme de petites lames de verre sur les faces, afin de rendre la réflexion plus intense.

On trouve :

Angle réfringent du prisme..... A =	62° 30′
Déviation minimum du jaune dans le spectre ordinaire.....	38° 30′
Id. Id. extraordinaire.	42°

Par suite :

Indice ordinaire.....	1,48740
Id. extraordinaire.....	1,52415

Autre détermination faite plus tard avec le même prisme rajusté :

Angle réfringent..... A =	62° 25′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	38° 24′
Id. Id. extraordinaire.....	41° 55′

Par suite :

Indice ordinaire.....	1,48722
Id. extraordinaire.....	1,52426

Les spectres, très-nets, disparaissent complètement lorsqu'on les observe à la tourmaline, savoir : le spectre ordinaire pour l'axe de la tourmaline, horizontal, et le spectre ordinaire pour l'axe de la tourmaline, vertical.

N. N.° 1. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.*

L'angle réfringent du prisme est formé par les faces R et *m'* du cristal (fig. 3). Des lames de verre très-minces furent collées sur les faces.

On trouve :

Angle réfringent du prisme..... A =	$\left\{ \begin{array}{l} 58^\circ\ 50' \\ 58^\circ\ 57' \end{array} \right\}$	$= 58^\circ\ 53'\ 30''$
Déviation minimum pour le spectre ordinaire....	$39^\circ\ 40'$	
Id. id. extraordinaire	$35^\circ\ 50'$	

Par suite :

Indice ordinaire.....	1,54166
Id. extraordinaire.....	1,49642

Les spectres très-nets ont disparu complètement par l'action de la tourmaline. Une des faces présentait des réflexions multiples, on les a fait disparaître en plaçant de petits écrans contre les faces.

Jusqu'alors, j'avais collé sur les faces des lames de verre qui rendent les observations plus faciles, mais je m'aperçus que, pour peu qu'il y eut la moindre irrégularité, on pouvait commettre une erreur très-grave sur la mesure de l'angle A, erreur qui pouvait aller jusqu'à 2°. A partir de cet instant, je cessai d'employer des lames de verre et j'observai directement les faces du cristal. Je conserve néanmoins les résultats précédents à cause de la limpidité des cristaux qui les ont fournis.

N. N.° 3. Cristal droit. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.*

Afin de vérifier si je ne m'étais pas trompé sur la mesure des angles dans les prismes précédents par suite de l'emploi des lames de verre collées sur les faces, je choisis un cristal naturel extrêmement limpide, et je cherchai à mesurer l'angle réfringent. Je fus très-surpris d'observer quatre images de la fente lumineuse par réflexion sur la face *m*, au lieu d'une seule qui doit s'y trouver dans l'état normal de cette face. Il n'était pas permis de négliger l'une ou l'autre de ces raies, car elles étaient très-intenses, et elles occupaient une largeur de 2° 20'. En observant la réflexion sur la face *m*, je remarquai aussi deux images de la fente, distantes de 45'.

En étudiant attentivement le cristal à l'œil nu, je pus constater que la face *m*

n'était pas simple, qu'elle présentait une combinaison de quatre faces que je désignerai d'après leur ordre de grandeur par m_1, m_2, m_3, m_4. La face m' était composée également de deux faces m'_1, m'_2. En cachant par des écrans successivement les faces, de manière à ne laisser apparaître qu'une seule raie lumineuse par réflexion, je reconnus à quelles faces les raies appartenaient. Les figures (4), (5), (6), rendront le phénomène plus facile à comprendre. Je mesurai alors les distances de chaque raie, et je trouvai pour la face m

	de la raie	(3)	à la raie	(1)	50′
	—	(3)	—	(2)	1° 40′
	—	(3)	—	(4)	2° 20′
pour la face m'	—	(2)	—	(1)	45′

Il y aurait donc lieu de considérer plusieurs angles réfringents (1). Mais les spectres sont confondus en un seul dans lequel domine le spectre produit par les faces m_1 et m'_1 qui sont les plus grandes. C'est pour cette raison que j'ai adopté les mesures suivantes:

$$m_1 : m'_1 = 117^\circ\ 5'$$
$$m_1 : R' = 58^\circ\ 30'$$
$$m'_1 : R = 58^\circ\ 20'$$

I. *Prisme formé par les faces m′ et R.*

Les spectres sont peu intenses mais assez nets.

La lumière entre par la face m'.

Angle réfringent du prisme. . . . . A =	58° 20′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire. . . .	39° 20′
Id. id. extraordinaire	35° 30′

Par suite :

Indice ordinaire.	1,544467
Id. extraordinaire.	1,49863

---

(1) En prenant la raie de gauche marquée (3), qui est très-nette et très-fine, j'avais trouvé d'abord :

$$R : m = 121^\circ\ 50'$$
$$m : m' = 117^\circ\ 35'$$
$$m' : R' = 121^\circ\ 10'$$

En prenant la raie (1) on trouve R : $m = 121^\circ$, c'est-à-dire la différence de 50′ qui existe entre la raie (1) et la raie (3). (Cette vérification fait voir la précision avec laquelle les angles peuvent être mesurés par le goniomètre de Babinet.)

II. *Prisme formé par les faces m et R'.*

Les spectres sont moins intenses que les précédents et moins nets. Cet effet est dû, sans contredit, à la présence des faces multiples de *m*.

Angle réfringent du prisme.... A =	58° 30′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire....	39° 10′
Id. id. extraordinaire	35° 30′

Par suite :

Indice ordinaire.....	1,54056
Id. extraordinaire.....	1,49677

Ces nombres diffèrent peu des précédents, et si l'on compare ces deux résultats avec ceux obtenus pour le prisme N. N.° 1, on voit que ces derniers sont compris entre les deux premiers. Cependant, comme la différence de tous ces résultats est de 0,003, et qu'elle ne peut résulter de l'erreur provenant de l'instrument, j'ai continué mes recherches sur d'autres cristaux, en ayant bien soin de choisir ceux qui me paraissaient les plus nets à l'œil nu.

N. N.° 4. Cristal gauche. — ***Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.***

L'angle réfringent du prisme est formé par les faces R et *m'* (fig. 7). La face *m'* était très-nette et donnait une seule image fine de la fente. Mais la face R produisait une raie lumineuse de 30′, due à de petites inégalités. On a pris pour mesurer les angles, le milieu de la raie brillante.

$$\text{Angle réfringent du prisme R : } m' \text{ ou A} = \left\{ \begin{array}{l} 59^\circ\ 50' \\ 59^\circ\ 50' \\ 59^\circ\ 45' \end{array} \right\}$$

Cette différence avec la mesure du même angle dans les prismes précédents, m'a fait reprendre la mesure plusieurs fois de suite, en rajustant à chaque fois le cristal, et en plaçant l'arête du prisme successivement à droite et à gauche, afin de voir si la différence ne serait pas due à l'ajustement du goniomètre. Je trouvai un écart maximum de 5′. J'adopterai donc :

A =	59° 48′ 20″
Déviation minimum du spectre ordinaire.....	40° 35′
Id. id. extraordinaire...	36° 45′

Si l'on compare ces déviations avec les précédentes, on voit qu'elles ne s'éloignent pas plus que les angles réfringents. L'angle du prisme n'est donc plus le même dans ce cristal. On trouve avec ces nombres

Indice ordinaire..... 1,53910
Id. extraordinaire..... 1,49716

Ces valeurs des indices sont les mêmes que tout-à-l'heure, quoique les angles réfringents diffèrent.

Nouvelle détermination après avoir ajusté le cristal de l'autre côté du cercle :

Déviation minimum pour le spectre ordinaire.... 40° 40′
Id. id. extraordinaire 36° 45′

Par suite :

Indice ordinaire..... 1,54191
Id. extraordinaire..... 4,49716

N. N.° 5. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.*

L'angle réfringent du prisme est formé par les faces R et *m′* (fig. 7.) ; les faces sont très-nettes et ne donnent qu'une seule image de la fente lumineuse.

$$\text{Angle réfringent du prisme R : } m' \text{ ou A} = \left\{ \begin{array}{l} 59^\circ\ 10' \\ 59^\circ\ \ 5' \\ 59^\circ\ 10' \end{array} \right\}$$

Il y a donc une différence de 40′ avec l'angle du prisme N. N.° 4.

1.° La lumière entre par *m′*

A = 59° 8′ 20″
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.... 39° 45′
Id. id. extraordinaire 36°

Par suite :

Indice ordinaire..... 1,53963
Id. extraordinaire..... 1,49570

2.° Si l'on fait entrer la lumière par R, on trouve

Déviation minimum pour le spectre ordinaire.... 39° 55′
Id. id. extraordinaire 36° 12′

Par suite :

Indice ordinaire.....	1,54151
Id. extraordinaire.....	1,49802

Dans les deux cas, les spectres ont à peu près la même intensité et la même netteté.

Si l'on compare les résultats trouvés avec les cristaux N. N.° 4 et N. N.° 5, on est porté à conclure que les faces du biseau *m* : *m'* ne sont pas toujours les mêmes. Il est dont nécessaire de mesurer à chaque fois l'angle réfringent du prisme.

N. N.° 6. Cristal droit. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.*

Les différences observées dans les angles des prismes N. N.° 4 et N. N.° 5 m'ont engagé à faire de nouvelles déterminations, en mesurant à chaque fois tous les angles du cristal, opérations que je n'avais pu effectuer jusqu'alors, parce que certaines faces étaient trop petites.

La lumière, en se réfléchissant, donne : 1.° sur R, une bande large, et à côté, de la lumière diffuse provenant de petites inégalités de la face (fig. 3).

2.° Sur *m*, deux bandes étroites très-nettes, distantes de 35′. Elles proviennent de ce que la face *m* est composée de deux facettes que l'on distingue très-bien à l'œil nu.

3.° Sur *m'*, deux bandes étroites, l'une beaucoup plus faible que l'autre, mais très-nettes et distantes de 28′.

R : *m*	de R à la 1.re raie de *m*.....	121° 45′
	Id. à la 2.e id.	121° 10′
m : *m'*	de la 1.re raie de *m* à la 1.re de m'.	118° 5′
	Id. id. à la 2.e id.	117° 35′
	de la 2.e id. à la 1.re id, ...	118° 45′
	Id. id. à la 2.e id.	118° 10′
m' : R′	de la 1.re raie de *m'* plus intense à R′....	121° 8′
	de la 2.e id.. id.	000° 00′
R : *m'*	de la 1.re raie intense de *m'* à R.....	59° 50′
	de la 2.e raie faible id.	59° 22′
m : R′	de la 1.re raie à gauche de *m* à R′.....	59° 12′
	de la 2.e id.	59° 50′

Il suit de là que l'on a deux angles réfringents à considérer : l'un de 59°12, il est le même que l'angle réfringent du prisme N. N.° 5 que nous avons trouvé égal à 59° 10′ : l'autre de 59° 50′, il est le même que celui du prisme N. N.° 4. Le cristal N. N.° 6 se présente donc comme une combinaison des cristaux N. N.° 4 et N. N.° 5. Dès lors, il doit y avoir deux spectres ordinaires et deux spectres extraordinaires. C'est en effet ce que j'ai pu observer en examinant les spectres dans une position éloignée du minimum de déviation. A côté du spectre intense qui apparaît tout d'abord, il s'en trouve un autre beaucoup plus faible, et si l'on ne fait pas attention à cette particularité, on peut commettre une erreur assez grave sur la détermination du minimum de déviation. Car dans le voisinage du minimum, les deux spectres se rapprochent tellement qu'ils se confondent ; seulement, le rouge de l'un se mêle avec le jaune de l'autre ; il en résulte une teinte orangée, et l'on reporte alors trop loin le fil de la lunette mobile en visant au jaune. Dans ce qui va suivre, j'ai déterminé successivement les indices de chacun des deux spectres ordinaires, et de chacun des deux spectres extraordinaires, en prenant l'angle réfringent convenable :

1.° La lumière entre par R′

Déviation minimum du 1.er spectre ordinaire intense..... 40° 15′
Angle réfringent..... A = 59° 12′
Indice correspondant..... 1,54462

Déviation minimum du 2.e spectre ordinaire faible..... 40° 55′
Angle réfringent..... A = 59° 50′
Indice correspondant..... 1,54436

Déviation minimum du 1.er spectre extraordinaire intense. 36° 10′
Angle réfringent..... A = 59° 12′
Indice correspondant..... 1,49701

Déviation minimum du 2.e spectre extraordinaire faible.. 36° 45′
Angle réfringent..... A = 59° 50′
Indice correspondant..... 1,49676

2.° La lumière entre par *m*

Déviation minimum du 1.er spectre ordinaire intense..... 40°
Indice correspondant..... 1,54176

Déviation minimum du 2.e spectre ordinaire faible..... 40° 30′
Indice correspondant..... 1,53970

Les spectres ne sont pas aussi faciles à observer que les précédents ; aussi je n'ai pas autant de confiance dans ces derniers nombres que dans ceux qui ont été déterminés lorsque que la lumière entrait par R′

Pour les deux spectres extraordinaires, les déviations minimum ont été 36° 10′ 36° 45′, c'est-à-dire égales aux deux premières.

N. N.° 7. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.*

Le cristal est entier (fig. 8).

R : m =	de R à la 1.re raie de m	121° 20′
	Id. 2.e id.	120° 45′
m : m' =	de m' à la 1.re raie de m	118° 5′
	Id. 2.e id.	118° 25′

R : m' = 59°
m_1 : m'_1 = 118° 30′
R_1 : m_1 = 59° 5′

I. *Prisme formé par R : m′*

1.° La lumière entre par m'. Les spectres sont un peu larges.

Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	39° 40′
Id. id. extraordinaire...	35° 50′

2.° La lumière entre par R, spectres très-nets.

Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	39° 35′
Id. id. extraordinaire....	35° 50′
Angle réfringent..... A =	59°
Indice ordinaire.....	1,53940
Id. extraordinaire.....	1,49525

II. *Prisme formé par R : m_1*

Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	40°
Id. id. extraordinaire....	36° 15′
Angle réfringent..... A =	59° 5′
Indice ordinaire.....	1,54319
Id. extraordinaire.....	1,49920

Il y a encore ici des effets dus, comme dans les cas précédents, à des faces multiples que je n'ai pas toutes déterminées.

N. N.° 9. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* C *de plus petite élasticité.*

Les faces du cristal sont très-nettes. On n'observe qu'une seule raie un peu large sur chaque face (fig. 7).

Mesure des angles :

R : *m*	=	121° 54′	
m : *m′*	=	117° 56′	
m′ : R′	=	120° 47′	
R : *m′*	=	59° 45′	(calculé 59° 50′).
m : R′	=	58° 47′	(id. 58° 43′).

Je regarde ces mesures comme très-bonnes. On peut voir ici que les faces *m* et *m′* ne sont pas identiques, puisqu'elles ne sont pas également inclinées sur les pans. Il y aura donc à considérer deux angles réfringents formés par R : *m′* et *m* : R′ qui diffèrent de 1.°

I. *Prisme formé par R : et m′*

La lumière entre par *m′*. Un second spectre très-faible vient se placer à côté du premier. Je ne le mesure pas.

Angle réfringent du prisme..... A =		59° 45′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....		40° 32′
Id. id. extraordinaire....		36° 41′
Indice ordinaire.....	1,54109	
Id. extraordinaire.....	1,49700	

II. *Prisme formé par R′ : m.*

Les spectres sont moins intenses que les précédents.

Angle réfringent du prisme..... A =		58° 47′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....		39° 22′
Id. id extraordinaire....		35° 40′
Indice ordinaire.....	1,53953	
Id. extraordinaire.	1,49564	

Ces résultats inattendus, relatifs à l'existence de facettes multiples, me firent

craindre que des irrégularités du même genre n'existent sur les faces du prisme. L. N.° 1 dont l'arête est parallèle à l'axe A de plus grande élasticité, irrégularités que je n'aurais pas aperçues à cause de la gomme qui m'avait servi à coller des lames de verre sur les faces réfringentes. Je repris alors les mesures suivantes :

L. N.° 2. Cristal droit. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe A de plus grande élasticité.* — (Fig. 9).

Mesures des angles :

A : B =	121° 25′	
B : C =	121° 35′	
C : D =	117° 10′	
D : E =	121° 25′ 121°	à cause d'une double raie sur E.
F : A =	117° 5′ 117° 35′	à cause d'une double raie sur F.
A : C =	63°	calculé 62° 50′.
D : F =	62° 50′ 62° 20′	à cause de la double raie de F.

I. *Prisme formé par les faces A : C.*

Les spectres sont faibles.

Angle réfringent..... A =	63°
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	38° 55′
Id. id. extraordinaire....	42° 30′
Indice ordinaire.....	1,48649
Id. extraordinaire.....	1,52345

II. *Prisme formé par les faces D : F.*

A côté de chaque spectre ordinaire et extraordinaire, on voit un spectre plus faible, ce qui tient à ce que les faces F et D ne sont point parfaitement planes. Dans la position du minimum, le rouge du deuxième spectre fait suite au rouge du premier.

Angle réfringent..... A =	62° 20′
Déviation minimum du 1.er spectre ordinaire.....	38° 45′
Id. id. extraordinaire.....	42° 5′
Indice ordinaire.....	1,49187
Id. extraordinaire.....	1,52695

Ces nombres présentent trop de différence avec les précédents et les suivants po être conservés.

Déviation minimum du 2.e spectre ordinaire.....	39° 00′
Id. id. extraordinaire ...	42° 30′
Angle réfringent.....	63°
Indice ordinaire.....	1,48736
Id. extraordinaire.....	1,52345

N. N.° 8. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* A *de plus grande élasticité.* — (Fig. 9.)

Le cristal est limpide et gros.

Mesure des angles :

A : B = 121° 58′
B : C = 121° 8′
C : D = 118° 8′
D : E = 120° 30′
E : F = 121° 21′ au milieu de la raie de F.
F : A = 117° 15′ du milieu de la raie de F.

Ces nombres présentent, comme on le voit, des différences assez considérab avec ceux du prisme (L. n.° 2). J'ai déterminé directement les angles réfringents, j'ai calculé ces mêmes angles en partant des données ci-dessus. On arrive à u concordance suffisante, comme on peut le voir :

	Trouvé.	Calculé.
A : C =	63° 7′ 63° 3′	63° 6′.
D : F =	61° 35′	61° 51′.

Le désaccord des deux nombres 61° 35′ et 61° 51′ tient sans doute à la réflex irrégulière produite sur la face F.

I. *Prisme formé par les faces A : C.*

Angle réfringent	63° 5′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire	38° 50′
Id. id. extraordinaire	42° 35′
Indice ordinaire	1,48473
Id. extraordinaire	1,52333

II. *Prisme formé par les faces D : F.*

Les déviations n'ont pu être observées dans le prisme formé par les faces D : F. à cause des irrégularités apportées par les raies de F.

Je continue l'étude du même cristal en considérant les arêtes parallèles à l'axe C de plus petite élasticité.

N. N.° 8. Même cristal. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* C *de plus petite élasticité.* (Fig. 3.)

La face *m* donne naissance à une bande assez large dans laquelle on distingue une raie brillante.

Mesure des angles :

R : *m* =	122° 6′		
m : *m′* =	117° 52′	calculé 117° 18′	
m′ : R′ =	120° 36′		
m : R′ =	58° 35′	au milieu de la raie de *m*	calculé 58° 68′.
	58° 42′	à la plus brillante	
R : *m′* =	60° 6′	calculé 59° 58′.	

Malgré les différences entre le calcul et l'observation, différences qui sont dues à l'irrégularité de la réflexion sur la face *m*, on peut conclure que les faces *m* et *m′* ne sont pas de même espèce, puisque R : *m* = 122° 6′, et que *m′* : R′ = 120° 36′.

I. *Prisme formé par m : R'*

La lumière entre par *m*. Spectres nets.

Angle réfringent.....	58° 42′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	39° 32′
Id. id. extraordinaire....	35° 45′
Indice ordinaire.....	1,54246
Id. extraordinaire.....	1,49757

II. *Prisme formé par m' : R.*

La lumière entre par *m'*. Spectres nets.

Angle réfringent.....	60° 6′
Déviation minimum pour le spectre ordinaire.....	40° 42′
Id. id. extraordinaire....	36° 50′
Indice ordinaire.....	1,53870
Id. extraordinaire.....	1,49454

La détermination des indices de réfraction dans des prismes dont les arêtes seraient parallèles à l'axe B de moyenne élasticité, m'obligeait à tailler des cristaux. J'usais d'abord le cristal à la lime, en l'humectant d'alcool de temps en temps, afin d'empêcher une élévation de température qui aurait pu briser le cristal. J'achevais ensuite de polir la face artificielle sur un plan de verre dépoli. Je commençais par établir une face artificielle parallèle au plan qui passe par l'axe vertical et la grande diagonale de la base du cristal. Le goniomètre d'application me permettait de voir si cette face artificielle faisait le même angle avec les deux faces *m* et *m'*, et avec les deux faces de modification situées aux extrémités de la grande diagonale. Je faisais ensuite une autre face artificielle, de telle sorte que son intersection avec la première fût parallèle à la grande diagonale de la base, et par suite à l'axe de moyenne élasticité. Il suffisait pour cela que cette face fît des angles égaux avec les deux faces adjacentes *m* et *m'* que j'avais soin de ménager. Je collais ensuite à la gomme des lames de verres sur les faces artificielles, et j'obtenais ainsi des prismes dont l'arête était parallèle à l'axe de moyenne élasticité. Tout ce travail est fort délicat.

Voici les résultats donnés par ces prismes à faces artificielles :

M. N.° 1. Cristal droit. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* B *de moyenne élasticité.*

Les spectres sont très-nets et très-intenses. A côté du spectre ordinaire se voit un spectre plus faible qui ne disparaît pas dutout, quelle que soit la position de la tourmaline. Il est dû à la réfraction occasionnée par le baume qui se trouve sur les côtés du prisme de formiate. Dans le spectre extraordinaire on remarque un effet analogue. Une partie de ce spectre ne disparait jamais lorsqu'on le regarde à travers la tourmaline. Les mesures suivantes ont été prises en visant à la partie jaune des spectres que la tourmaline pourrait éteindre.

1.°

Angle réfringent..... A =	40° 53′
Déviation minimum pour le rayon ordinaire.....	23° 17′
Id. id extraordinaire.....	21° 53′
Indice ordinaire.....	1,52082
Id. extraordinaire.....	1,49143

2.° Nouvelle détermination faite un mois après la première :

Angle réfringent..... A =	40° 55′
Déviation minimum pour le rayon ordinaire.....	23° 15′
Id. id. extraordinaire.....	21° 57′
Indice ordinaire.....	1,51964
Id. extraordinaire.....	1,49204

Ainsi, les erreurs provenant des mesures ne peuvent jamais s'élever à plus de 0,001.

Je remarquerai ici que ce prisme avait été taillé bien avant ceux qui me restent maintenant à décrire.

M. N.° 2. *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* B *de moyenne élasticité.*

Angle réfringent..... A =	43° 40′
Déviation minimum pour le rayon ordinaire.....	25° 27′
Id. id. extraordinaire.....	23° 48′
Indice ordinaire.....	1,52523
Id. extraordinaire.....	1,49319

M. N.° 3. Cristal gauche. *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* B *de moyenne élasticité.*

Le cristal est un peu fendillé à l'intérieur. Une raie a 45′ de largeur sur une des faces du prisme. On a pris le milieu.

Angle réfringent..... A =		55° 43′
Déviation minimum pour le rayon ordinaire.....		35° 17′
Id. id. extraordinaire.....		33° 12′
Indice ordinaire.....	1,52636	
Id. extraordinaire.....	1,49884	

M. N.° 4. Cristal gauche. — *Prisme dont l'arête est parallèle à l'axe* B *de moyenne élasticité.*

Angle réfringent..... A =		38° 12′
Déviation minimum pour le rayon ordinaire.....		21° 45′
Id. id. extraordinaire.....		20° 23′
Indice ordinaire.....	1,52688	
Id. extraordinaire.....	1,49519	

En comparant les résultats fournis par les prismes M. N.° 2, N.° 3 et N.° 4 avec ceux fournis par le prisme M. N.° 1, on est frappé de la différence qu'ils présentent. Les angles des premiers ne sont pas identiques, et cependant l'indice ordinaire y reste à peu près constant. L'indice extraordinaire varie, il est vrai, mais on sait qu'il ne suit pas la loi de Descartes, et ces variations peuvent même confirmer cette anomalie. Ces circonstances m'ont déterminé à ne pas faire entrer dans les moyennes les indices fournis par le prisme M. N.° 1, d'autant plus que je n'étais pas aussi sûr de la taille que pour les autres prismes.

Les tableaux suivants résument tous les résultats que je viens de rapporter :

TABLEAU I.

Prismes dont l'arête est parallèle à l'axe A de plus grande élasticité.

DÉSIGNATION DES PRISMES	CRISTAL.	ANGLE RÉFRINGENT.	DÉVIATION MINIMUM des RAYONS JAUNES		INDICES	
			ordinaires.	extraordinaires.	ordinaires.	extraordinaires.
L. N.° 1. .		62° 30′	38° 30′	42°	1,48740	1,52415
Id.		62° 25′	38° 24′	41° 55′	1,48722	1,52426
L. N.° 2. .	droit. .	63°	38° 55′	42° 30′	1,48649	1,52345
Id.	Id. . . .	63°	39°	42° 30′	1,48736	1,52345
N. N.° 8. .	Gauche.	63° 5′	38° 50′	42° 35′	1,48473	1,52333

Moyenne. . . . . $n' = 1,48664$.

TABLEAU II.

Prismes dont l'arête est parallèle à l'axe B de moyenne élasticité.

DÉSIGNATION DES PRISMES.	CRISTAL.	ANGLE RÉFRINGENT.	DÉVIATION MINIMUM des RAYONS JAUNES		INDICES	
			ordinaires.	extraordinaires.	ordinaires.	extraordinaires.
M. N.° 2. .		43° 40′	25° 27′	23° 48′	1,52523	1,49319
M. N.° 3. .	Gauche.	55° 43′	35° 17′	33° 12′	1,52636	1,49884
M. N.° 4. .	Gauche.	38° 12′	21° 45′	20° 23′	1,52688	1,49519

Moyenne. . . . . $n'' = 1,52616$.

TABLEAU III.

Prismes dont l'arête est parallèle à l'axe C de plus petite élasticité.

DÉSIGNATION DES PRISMES.	CRISTAL.	ANGLE RÉFRINGENT.	DÉVIATION MINIMUM des RAYONS JAUNES		INDICES	
			ordinaires.	extraordinaires.	ordinaires.	extraordinaires.
N. N.° 1. .	Gauche.	58° 53′ 30″	39° 40′	35° 50′	1,54166	1,49642
N. N.° 3. .	Droit...	58° 20′	39° 20′	35° 30′	1,54447	1,49863
Id.....	Id....	58° 30′	39° 10′	35° 30′	1,54056	1,49677
N. N.° 4. .	Gauche.	59° 48′ 20″	40° 35′	36° 45′	1,53910	1,49716
Id.....	Id....	59° 48′ 20″	40° 40′	36° 45′	1,54191	1,49716
N. N.° 5. .	Gauche,	59° 8′ 20″	39° 45′	36°	1,53963	1,49570
Id.....	Id....	59° 8′ 20″	39° 55′	36° 12′	1,54151	1,49802
N. N.° 6. .	Droit...	59° 12′	40° 15′	36° 10′	1,54462	1,49701
Id.....	Id....	59° 50′	40° 55′	36° 45′	1,54436	1,49676
N. N.° 7. .	Gauche.	59°	39° 35′	35° 50′	1,53940	1,49525
Id.....	Id....	59° 51′	40°	36° 15′	1,54319	1,49920
N. N.° 9. .	Gauche.	59° 45′	40° 32′	36° 41′	1,54109	1,49700
Id.....	Id....	58° 47′	39° 22′	35° 40′	1,53953	1,49564
N. N.° 8. .	Gauche.	58° 42′	39° 32′	35° 45′	1,54246	1,49757
Id.....	Id....	60° 6	40° 42′	36° 50′	1,53870	1,49454

Moyenne..... $n''' = 1,54148$.

On voit, d'après la comparaison des indices, que le sens dans lequel le cristal est hémiédrique ne paraît pas avoir d'influence sur la valeur de ces indices.

On prendra donc pour valeurs des trois indices de réfraction d'un rayon jaune dirigé et polarisé normalement aux trois axes d'élasticité du formiate de strontiane, les nombres suivants :

Perpendiculairement à l'axe de plus grande élasticité...		A	n'	$= 1,48664$
Id.	moyenne id. ...	B	n''	$= 1,52616$
Id.	plus petite id. ...	C	n'''	$= 1,54148$

On déduit de là que les vitesses de propagation de la lumière suivant les trois axes d'élasticité, sont : (La vitesse dans l'air étant prise pour unité.) (1)

Suivant A.....	a	$= 0,67266$
— B.....	b	$= 0,65524$
— C.....	c	$= 0,64871$

Les élasticités correspondantes aux trois axes d'élasticité, c'est-à-dire les coefficients de l'équation de la surface de l'onde

$$x^2+y^2+z^2)\left(a^2x^2+b^2y^2+c^2z^2\right)-a^2(b^2+c^2)x^2-b^2(a^2+c^2)y^2-c^2(a^2+b^2)z^2+a^2b^2c^2=0$$

seront donc :

$$a^2 = 0,45247$$
$$b^2 = 0,42934$$
$$c^2 = 0,42083$$

et enfin l'angle des axes optiques, donné par la formule

$$\text{Tang}\,\frac{1}{2}\alpha = \pm\frac{a}{c}\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-b^2}}$$

---

(1) Je joins ici les éléments du calcul :

$$\text{Log } a = \bar{1},8277942 \quad \text{Log } b = \bar{1},8163999 \quad \text{Log } c = \bar{1},8120520$$

$$\text{Log}\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-b^2}} = \bar{1},7829798$$

$$\text{Log}\,\frac{a}{c} = 0,0157422$$

sera

$$\alpha = 64^\circ\ 20'$$

Comme $\frac{1}{2}\alpha$ est plus petit que 45°, la ligne moyenne est l'axe A de plus grande élasticité ; d'ailleurs le plan des axes optiques est le plan mené suivant la hauteur du prisme et la petite diagonale de la base.

L'angle des axes de réfraction conique désigné par β devient :

$$\beta = 62^\circ\ 30'$$

Quant à l'angle des deux rayons vecteurs que nous avons désigné par γ, il sera

$$\gamma = 66^\circ\ 14$$

Ainsi, tous les éléments de la surface de l'onde dans le formiate de strontiane sont déterminés.

Afin de vérifier si ces résultats théoriques s'accordaient avec l'expérience, je taillai une plaque perpendiculairement à la direction que le calcul assignait à l'axe optique ; puis, je l'observai dans la lumière polarisée divergente, à l'aide de la pince à tourmalines ; j'aperçus les anneaux colorés traversés par une bande noire tels que la théorie les indique. L'angle des axes optiques est donc bien celui que j'ai trouvé.

Si l'on étudie des plaques provenant de cristaux droits ou de cristaux gauches, on ne voit absolument aucune différence dans les anneaux.

L'écartement des axes optiques est trop considérable pour que l'on puisse voir les lignes isochromatiques produites simultanément par les deux axes dans des plaques perpendiculaires à la section moyenne.

Une fois en possession de toutes ces données, je dirigeai mes recherches vers le but que j'ai indiqué en commençant ce travail. Des plaques de formiate de strontiane furent observées dans la lumière polarisée parallèle ; mais il m'a été impossible de découvrir la moindre coloration en employant des plaques perpendiculaires aux axes optiques ou aux trois axes d'élasticité, ou enfin des plaques formées par les faces naturelles des cristaux. Je cherchai alors à augmenter l'épaisseur des lames, mais je me trouvai bientôt arrêté par la difficulté de les obtenir épaisses et transparentes. Il est très-rare qu'il n'y ait pas un léger nuage ou des fissures dans le cristal ; dès lors les observations deviennent impossibles ou douteuses, car on peut attribuer à des phénomènes de coloration le résultat d'une inégale absorption de la lumière dans son passage à travers le cristal.

Quoique je ne sois arrivé jusqu'ici qu'à des résultats négatifs, je ne désespère point de manifester le pouvoir rotatoire dans le formiate de strontiane, s'il existe, maintenant que je possède tous les éléments optiques du cristal.

Au terme où je l'ai conduit, mon travail est plutôt l'étude de la double réfraction dans le formiate de strontiane que celle de son pouvoir rotatoire.

Vu et approuvé.
Lille, le 29 octobre 1856.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. PASTEUR.

Permis d'imprimer.
Le Recteur de l'Académie,
GUILLEMIN.

THÈSE DE CHIMIE.

RECHERCHES

SUR

LA PRÉPARATION DE L'ALCOOL AMYLIQUE ACTIF.

HISTORIQUE.

L'alcool amylique paraît avoir été découvert en 1785 par Schéele dans le fousel, eau-de-vie de grains d'une odeur et d'une saveur très-désagréables. « Il avait remarqué que l'eau-de-vie de grains faible, exposée à un froid violent, devenait blanche, se troublait et laissait déposer quelquefois une substance blanche qui coulait comme de l'huile lorsqu'on l'exposait à la chaleur. Cette huile, dont l'odeur était très-désagréable, donnait à l'eau-de-vie de France, dans laquelle on en dissolvait un peu, l'odeur de fousel de l'eau-de-vie de grain. Il conclut de là que cette huile qu'il supposait produite par la fermentation, était la véritable cause du goût désagréable de l'eau-de-vie de grain (1). »

Il serait difficile d'affirmer que Schéele eût entre les mains l'alcool amylique tel que nous le connaissons aujourd'hui.

La lecture attentive des divers travaux qui ont été publiés sur ce sujet porte à penser que Pelletan est le premier chimiste qui ait obtenu ce corps à peu près pur.

(1). Von Crell's Chem.; année 1785.
Ann. de Chim. et de Phys. 1817. T. VI, p. 89.

et que c'est à lui également que l'on doit la première idée des relations qu'il présente avec l'alcool ordinaire.

Pelletan soumit à un examen particulier une huile provenant des derniers produits de la distillation à feu nu, de la fécule de pommes de terre fermentée. Cette substance lui avait été remise par deux fabricants d'esprits rectifiés qui regardaient, dit-il, cette huile de pommes de terre comme tout-à-fait semblable à l'huile que fournit la rectification de l'alcool de grain (1). La description qu'il en donne fait voir qu'il l'avait obtenue à un assez grand état de pureté, et on peut encore y reconnaître aujourd'hui quelques-uns des caractères de l'alcool amylique.

« L'huile de pommes de terre, dit-il (2), est blanche, limpide, très-fluide, d'une odeur pénétrante sans être fétide, d'une saveur chaude, âcre et persistante, ne tâchant pas le papier; sa densité à 16° est 0,821; elle est très-fluide à — 18°; mais à un ou deux degrés plus bas, elle prend l'aspect de l'huile d'anis congelée; elle bout à 125°. L'huile non purifiée bout beaucoup plus tôt, à cause de l'alcool et de l'eau qu'elle contient: mais à mesure qu'elle est privée de ces deux corps, la température s'élève et se fixe enfin à 125°.

» L'huile de pommes de terre brûle sans fumée; elle prend feu à l'approche d'un corps enflammé et s'éteint bientôt après; elle ne brûle d'une manière continue que lorsqu'elle est un peu échauffée. L'eau en dissout une grande quantité. L'huile dissout aussi de l'eau. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool. Elle dissout les huiles fixes, les résines, etc.

» L'acide sulfurique concentré se mêle très-bien avec l'huile de pommes de terre et se colore en cramoisi plus ou moins foncé. L'eau détruit le mélange et l'huile surnage, légèrement colorée en jaune sale. »

Pelletan pense que l'huile pourrait bien encore retenir un peu d'alcool. « Mais, ajoute-t-il, si, par suite une plus grande dépuration est admise comme impossible, on pourra regarder cette huile comme tenant le milieu entre l'alcool et les huiles essentielles, et comme n'étant qu'une modification particulière de l'alcool qui conserve la propriété de former des éthers par l'action des acides. »

Ce rapprochement fait par Pelletan entre l'huile de pommes de terre et l'alcool, engage M. Dumas à étudier cette huile par lui-même à une époque où, comme il le dit dans son mémoire, il cherchait plus que personne à s'éclairer par l'étude conscien-

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 1825. T. XXX, p. 221.

(2) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXX, p. 221 et suiv.

cieuse des faits sur la question de l'alcool et des éthers (1). M. Dumas vérifie les principales propriétés de l'huile décrite par Pelletan. Il donne seulement un point d'ébullition un peu plus élevé, 131° 5 au lieu de 125°. Enfin il complète cette étude par une analyse de la substance et assigne à l'huile de pommes de terre une composition qui n'a pas été changée depuis (2). A la suite de son travail, M. Dumas énonce son opinion sur la manière dont il envisage l'huile de pommes de terre. « Elle se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dit-il, dans des rapports qui sembleraient indiquer quelqu'affinité entre elle et la famille de l'alcool et des éthers. »

Cependant, cette analogie de composition entre l'huile et l'alcool ne suffit pas pour porter une entière conviction dans l'esprit de M. Dumas, car il ajoute : « Il est probable que c'est simplement un corps de la famille des camphres, ou des huiles essentielles analogues. »

Cette affinité entre l'huile de pommes de terre et l'alcool, entrevue par Pelletan, signalée plus tard par M. Dumas, fut établie d'une manière indubitable par un travail de M. Cahours.

Dans une note insérée au compte-rendu des séances de l'Académie des Sciences, en mars 1837, ce chimiste fait connaître plusieurs expériences qui lui permettent de regarder l'huile de pommes de terre comme l'analogue d'un alcool. Puis, dans deux mémoires publiés en 1839 et 1840 (3), il confirme ses prévisions. Il obtient avec l'huile de pommes de terre toute une série de produits, d'éthers simples, d'éthers composés, qui ont la plus grande analogie avec les mêmes substances dérivées de l'alcool du vin. Désormais l'huile de pommes de terre est rangée dans la classe des alcools et reçoit le nom d'alcool amylique.

Vers la même époque M. Balard, occupé de recherches sur l'huile de marc, déjà étudiée par Aubergier (4), constate l'identité de cette huile avec celle examinée par Pelletan et M. Dumas.

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 1834. T. LVI, p. 316.

(2) Composition de l'huile de pommes de terre :

	M. Dumas.	M. Cahours.	M. Balard.	Calcul.
Carbone...	69,3	68,90	67,9	68,2
Hydrogène.	13,6	13,58	13,8	13,6
Oxygène...	17,1	17,52	18,3	18,2
	100.	100.	100.	100.

(3) Ann. de Chim. et de Phys. 1839. 1.er mem., t. LXX, p. 81.
Ann. de Chim. et de Phys. 1840. 2.e Mém., t. LXXV, page 193.

(4) Ann. de Chim. et de Phys. 1820. T. XIV, p. 210.

La découverte de quelques-uns des composés de l'huile de marc et notamment l'éther chlorhydrique et les sels analogues aux sels viniques, avait conduit M. Balard à regarder l'huile de marc comme un véritable alcool. La publication des travaux de M. Cahours suspendit momentanément ses recherches. Ce fut seulement en 1844 (1) qu'il fit paraître son mémoire sur l'alcool amylique provenant de l'huile de marc. On y trouve démontrée l'identité de ce produit avec l'huile de pommes de terre, quoique ces deux corps soient d'origine très-différente. Enfin, on lui doit la connaissance d'un grand nombre de composés nouveaux qui établissent un parallélisme parfait entre la série amylique et les séries de l'alcool et de l'esprit de bois.

L'histoire de l'alcool amylique s'enrichit dans ces derniers temps d'une découverte tout-à-fait imprévue. En 1855, M. Pasteur a annoncé (2) que cet alcool amylique, regardé par tous les chimistes comme un corps toujours identique à lui-même, « est formé d'un mélange en proportions variables, suivant son origine, d'un alcool amylique actif et d'un alcool amylique isomère inactif sur la lumière polarisée. » Ces deux alcools, qui présentent à première vue une ressemblance telle qu'on les a confondus ensemble pendant très-longtemps, diffèrent cependant de tout point lorsqu'on fait une étude plus attentive de leurs propriétés. Ils n'ont en effet ni la même densité, ni le même point d'ébullition. Leurs sels ne possèdent point la même solubilité.

Il résulte de cette découverte remarquable de M. Pasteur que tout est à refaire dans l'étude de l'alcool amylique, non pas en ce qui touche aux faits généraux, qui ont été parfaitement établis dans les travaux antérieurs, mais tous les détails des propriétés particulières des dérivés de l'alcool amylique, densités, points d'ébullition, etc., etc., exigent des déterminations nouvelles. C'est ce travail que j'ai essayé d'aborder et que je poursuivrai ultérieurement. Aujourd'hui je m'attacherai à la préparation de l'alcool amylique actif, qui présente des difficultés spéciales bien plus grandes que celles de la préparation de l'alcool amylique inactif. Ce dernier a été obtenu par M. Pasteur dans un grand état de pureté et en quantité considérable.

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 1844. T. XII, p. 294.

(2) Compte-rendu de l'Ac. des Sc. Août 1855. T. XLVI, p. 296.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL AMYLIQUE ACTIF.

§ I.er *Traitement de l'alcool amylique du commerce.*

On peut se procurer aujourd'hui de l'alcool amylique brut en quantité assez considérable, surtout depuis que la distillerie des mélasses et des jus de betteraves a acquis une grande importance commerciale. L'alcool amylique se rencontre en effet dans les résidus de la distillation, qui, soumis à plusieurs lavages et à des rectifications successives, finissent par donner une huile convenable. Dans cet état, l'huile renferme de l'alcool ordinaire, de l'eau en quantité assez considérable et divers produits encore mal connus jusqu'à ce jour. Si l'on rectifie l'huile brute dans un alambic de laboratoire, en ménageant doucement le feu d'abord et en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 127°, on obtient de l'alcool amylique assez pur.

Il serait impossible de retirer de ce produit, par des distillations successives, les deux alcools actif et inactif qu'il renferme. Il faut, pour les obtenir, avoir recours au procédé que M. Pasteur a brièvement indiqué dans son mémoire. La séparation s'effectue par le traitement des sulfamylates de baryte actifs et inactifs.

J'ai d'abord distillé 120 litres d'huile brute provenant de mélasses et j'ai obtenu 60 litres d'alcool ayant passé à la distillation au-dessus de 127°. Cet alcool déviait de 10°. Les 60 litres furent transformés par portions en acide sulfamylique, en traitant directement l'alcool par son poids d'acide sulfurique concentré. J'opérais à chaque fois sur 5 k. d'alcool, c'est-à-dire 6 l. 2, qui nécessitaient l'emploi de 5 k. d'acide sulfurique.

Je reconnus bientôt que la manière dont le mélange d'alcool et d'acide est effectué a beaucoup d'influence sur la proportion d'acide sulfamylique formée. Je cherchai donc en premier lieu à déterminer quelle était l'influence de la température du mélange, des proportions respectives d'alcool et d'acide, et enfin du temps pendant lequel il fallait laisser la réaction s'opérer avant de dissoudre.

§ II. *Recherche des conditions les plus avantageuses pour la préparation de l'acide sulfamylique.*

I. Influence de la température du mélange.

Expérience N.° 1.

100 gr. d'acide sulfurique furent mélangés rapidement avec 100 gr. d'alcool amylique dans une fiole en verre. La température s'éleva beaucoup et la masse présentait un aspect brun violacé. Au bout de 24 heures le mélange fut dissous dans 700 gr. d'eau et formait un volume de 850^{cc}. Presque tout se dissout. On traita 50^{cc} de cette dissolution par du carbonate de baryte artificiel pur ; 8^{g} 9 furent employés pour la saturation. La liqueur filtrée est amenée après lavage du précipité à occuper 250^{cc}. On évapore 50^{cc} de cette dissolution et on obtient un résidu de sulfamylate de baryte. Ce résidu, calciné dans un creuset de platine, fournit 0^{g} 669 de sulfate de baryte correspondant à 1^{g} 455 de sulfamylate. Par suite, les 50^{cc} de la dissolution primitive contenaient 7^{g} 275 de sulfamylate. On conclut de là que dans cette expérience, 100 *gr. d'alcool et* 100 *gr. d'acide auraient donné* 123^{g} 675 *de sulfamylate*.

Expérience N.° 2.

100 gr. d'acide sulfurique portés à zéro ont été mélangés très-lentement avec 100 gr. d'alcool maintenus dans la glace. Je ne fis le mélange que peu à peu et en attendant à chaque fois que les liqueurs reprissent la température de 0°. La liqueur reste incolore, excepté vers la fin, où les dernières gouttes d'acide lui donnent une teinte violacée peu intense. Après 24 heures, la masse présente un aspect brun violet comme dans l'expérience N.° 1. On dissout dans 700 gr. d'eau. Une grande partie de l'huile vient surnager à la surface et forme une couche noire. Le volume de la dissolution occupe 875^{cc}. On sature 50 gr. par le carbonate de baryte : après filtration et lavage on ramène le volume à 250^{cc}; puis on évapore 50^{cc}, et le résidu, qui est du sulfamylate de baryte, calciné, donne 0^{g} 302 de sulfate de baryte, correspondant à 0^{g} 656 de sulfamylate. Par suite les 50^{cc} de la dissolution primitive contenaient 3^{g} 280 de sulfamylate. On conclut de là que 100 *gr. d'alcool et* 100 *gr. d'acide auraient fourni* 57^{g} 400 *de sulfamylate, c'est-à-dire moins de la moitié du sulfamylate de l'expérience précédente.*

On voit donc qu'il est nuisible d'empêcher la température de s'élever pendant le mélange.

Expérience N.° 3.

Elle a été entreprise dans le but de voir si une élévation de température serait favorable à la combinaison.

On mélange rapidement 100 gr. d'alcool et 100 gr. d'acide sulfurique, et on porte rapidement dans de l'eau bouillante pendant une demi heure. 50^{cc} de ce mélange sont étendus d'eau jusqu'au volume de 835^{cc}. On sature 50^{cc} par le carbonate de baryte. La liqueur filtrée est amenée à 250^{cc} sur lesquels on prélève 50^{cc}, qui, après évaporation et calcination ont donné 0^{g} 671 de sulfate de baryte, correspondant à 1^{g} 459 de sulfamylate. Par suite les 50^{cc} du volume primitif contenaient 7^{g} 298 de sulfamylate, et les 100 *gr. d'alcool auraient fourni* 121^{g} 826 *de sulfamylate.*

La différence de ce résultat et de celui de l'expérience N.° 1 est insignifiante, surtout si l'on considère que j'opérais avec une balance ordinaire pour avoir les poids de l'alcool et de l'acide. On n'a donc rien gagné à élever la température et à la maintenir un certain temps à 100°.

II. **Influence de la quantité d'acide.**

Expérience N.° 4.

On a mélangé rapidement 150 gr. d'acide avec 100 gr. d'alcool. L'élévation de température est considérable et la masse fortement colorée. Après 24 heures on dissout dans l'eau. La dissolution occupe 860^{cc}; on en sature 50^{cc} par le carbonate de baryte; 14^{g} 5 de carbonate de baryte sont employés; on filtre et on amène la liqueur à occuper 500^{cc}, à cause des eaux de lavage, qui sont dans ce cas plus abondantes. On évapore alors 100^{cc} et on trouve, après calcination du sulfamylate, 0^{g} 891 de sulfate de baryte comme résidu, qui correspondent à 1^{g} 459 de sulfamylate. Les 50^{cc} du volume primitif renferment donc 9^{g} 685 de sulfamylate, et par suite, on trouve que 100 gr. *d'alcool et* 150 gr. *d'acide auraient donné* 166^{g} 582 *de sulfamylate de baryte, c'est-à-dire une augmentation de* 42^{g} 907 *sur la quantité obtenue dans l'expérience N.° 1.*

Il y aurait donc avantage à employer plus d'acide qu'on ne le fait ordinairement. Mais dans la pratique d'une opération en grand, il n'en serait peut-être pas de même; il faudrait une quantité de carbonate de baryte considérable pour saturer les acides, près du double de celle qu'on emploie quand on opère sur des poids égaux. Car, dans la 1.re expérience on a employé 8^{g} 9 de carbonate de baryte, tandis que dans la 4.e il en a fallu 14^{g} 5. Le précipité de sulfate serait très-abondant, il retiendrait par

conséquent beaucoup de sulfamylate. Si on voulait l'enlever par des lavages, on rencontrerait une autre difficulté dans l'évaporation, qui demanderait beaucoup de temps.

On conclut de là qu'il n'y a rien à changer quant aux opérations en grand, relativement aux proportions d'acide, mais que dans des essais de laboratoire, sur de petites quantités d'un produit précieux, il sera préférable d'employer une quantité d'acide supérieure au poids de l'alcool.

III. Influence du temps.

Expérience N.° 5.

On a mélangé 100 gr. d'acide et 100 gr. d'alcool, en ayant soin de maintenir le mélange à 0°, comme dans l'expérience N.° 2, puis on a attendu plusieurs jours avant d'étendre d'eau. La dissolution ne présente plus une couche huileuse épaisse comme dans l'expérience N.° 2. Elle occupe 860^{cc}. On sature 50^{cc} par le carbonate de baryte et on amène le volume à 250^{cc}. On évapore 50^{cc} et la calcination du résidu donne 0^{g} 714 de sulfate de baryte, correspondant à 1^{g} 533 de sulfamylate. Par suite, les 50^{cc} auraient donné 7^{g} 765 de sulfamylate et les 100 *gr. d'alcool* 133^{g} 558 *de sulfamylate*.

On voit par là que l'on peut compenser l'effet résultant de la lenteur du mélange par un contact prolongé de l'alcool et de l'acide.

Comme il était très-important de vérifier ce dernier résultat pour les opérations en grand que j'avais à faire, je recommençai une nouvelle série d'expériences plus précises que les précédentes.

Je fis un mélange de 5 k. d'alcool brut et de 5 k. d'acide sulfurique, en ayant soin d'opérer le plus rapidement possible. La température s'éleva beaucoup. Je me proposai alors de rechercher à quelle époque la quantité d'acide sulfurique deviendrait maximum. Il me suffisait pour cela de traiter chaque jour, comme dans les expériences précédentes, 50^{cc} de la combinaison.

Expérience N.° 6.

Deux heures après le mélange des 5 k. d'alcool et des 5 k. d'acide, la liqueur étant encore chaude, on a pris 50^{cc} que l'on a étendus de manière à faire un demi litre; il s'est formé une couche huileuse à la partie supérieure du vase. On a pris 50^{cc} de cette liqueur, on a saturé par le carbonate de baryte, puis après avoir amené à 250^{cc} on a évaporé à sec 50^{cc} de la dissolution de sulfamylate, et après calcination on trouva comme résidu 0^{g} 342 de sulfate de baryte, correspondant à 0^{g} 7438 de sulfamylate; les 250^{cc} en contenaient 3^{g} 719 et les 50^{cc} *de la liqueur primitive auraient donné, après deux heures*, 37^{g} 193.

Expérience N.° 7.

Après 24 heures, la masse ayant été agitée, on a pris de nouveau 50cc qui furent traités comme il a été dit dans l'expérience N.° 6. On trouva 0g 372 de sulfate de baryte, correspondant à 0g 809 de sulfamylate, et par suite, les 50cc *de la liqueur primitive auraient donné* 40g 355, *c'est-à-dire une augmentation de* 3g 262 *sur le premier jour.*

Expérience N.° 8.

Après 48 heures, on traite 50cc du mélange, comme dans les expériences N.os 6 et 7, et on trouve 0g 375 de sulfate de baryte, correspondant à 0g 816 de sulfamylate; d'où l'on déduit que les 50cc *de la liqueur primitive auraient donné* 40g 781, *c'est-à-dire une augmentation de* 0g 326.

Il suit de là qu'après 24 heures le mélange renferme à peu de chose près le maximum d'acide sulfamylique qu'il peut fournir.

Ces diverses expériences me fixèrent sur le mode le plus avantageux de la préparation en grand de l'acide sulfamylique. Il consiste à mêler ensemble rapidement des poids assez considérables d'alcool et d'acide, en ayant soin de laisser reposer le mélange 24 heures avant d'étendre d'eau. J'opérais chaque fois sur 10 k. de mélange.

§ III *Préparation en grand du sulfamylate de baryte.*

Les 10 k. d'acide sulfamylique brut préparés comme on vient de le voir, sont versés dans un tonneau contenant 70 litres d'eau distillée. Au bout de quelques instants une légère couche d'huile noirâtre se montre à la surface; on a soin de l'enlever. Puis on ajoute peu à peu du carbonate de baryte naturel. L'effervescence est très-vive, aussi faut-il que les tonneaux aient un volume au moins double de celui de l'eau qu'ils contiennent. On agite continuellement pendant la saturation, et lorsqu'elle est terminée, on laisse reposer pendant 12 heures. La liqueur, devenue très-limpide, est évaporée dans une grande bassine; on y joint les eaux de lavage d'une opération précédente. Pendant l'évaporation il se dégage beaucoup de vapeurs d'alcool amylique, aussi doit-on se placer en plein air.

La première cristallisation fournit environ 3k 5 de sulfamylate de baryte parfaitement blanc. La seconde et la troisième 1 k. environ de sulfamylate coloré en jaune, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. En somme, on retire environ 4k 5 de sulfamylate pour 5 k. d'alcool amylique brut.

Les eaux mères sont fortement colorées en brun ; elles refusent de cristalliser, bien qu'on les ait amenées à consistance sirupeuse ; ce sont de véritables mélasses ; aussi, comme j'aurai occasion d'en parler plusieurs fois, leur conserverai-je ce nom.

Dans une opération en grand comme celle que j'ai exécutée, ces mélasses finissent par devenir très-abondantes.

Si on les évapore même à feu très-doux, il arrive un moment où toute la masse se décompose d'un seul coup en donnant un liquide extrêmement acide et un magma épais parfaitement blanc, qui empâte toute la bassine. Cette matière blanche n'est autre chose que du sulfate de chaux ; le liquide acide est de l'acide sulfamylique.

Exposées à l'air, pendant l'été, dans des terrines peu profondes, ces mélasses se recouvrirent d'une croûte de mamelons cristallins que l'on enlevait chaque jour. Cette matière contient à peine des traces de baryte et elle offre tous les caractères du sulfamylate de chaux.

Je conclus de là que les mélasses sont constituées en majeure partie par du sulfamylate de chaux, substance très-hygrométrique. Ce sel ne peut provenir que du carbonate naturel de baryte, qui renferme toujours une certaine quantité de carbonate de chaux. Comme les mélasses constituent une perte dans la préparation, il est important d'employer un carbonate de baryte qui renferme le moins de chaux possible.

Cependant, on pourrait utiliser ces mélasses de la manière suivante : On les traiterait d'abord par de l'acide sulfurique, pour se débarrasser de la chaux, puis on saturerait par du carbonate de baryte. On retirerait même de là un sulfamylate de baryte plus actif que celui que l'on a obtenu dans la première cristallisation. Elles m'ont fourni un alcool déviant de 12° à l'état brut ; l'alcool d'où l'on est parti déviait seulement de 10°.

§ IV. *Traitement des eaux mères.*

Le sulfamylate de baryte préparé comme il a été dit au § III est une combinaison, en proportions inconnues, de deux corps isomorphes, le sulfamylate actif et le sulfamylate inactif de baryte. Comme le premier est deux fois et demi à trois fois plus soluble que le second, il arrivera que si l'on fait une cristallisation de sulfamylate brut, l'eau mère sera plus riche en sulfamylate actif que les cristaux d'où l'on est parti. Cette eau mère évaporée donnera une eau plus chargée encore de sulfamylate actif, et ainsi de suite. Des cristallisations successives permettront d'accumuler dans les eaux mères le sulfamylate actif, qui augmentera de plus en plus leur densité. Aussi l'emploi de l'aréomètre de Baumé ou du densimètre est un excellent moyen pour juger de l'état plus ou moins avancé des liqueurs.

Ce procédé, très-simple en théorie, conduit à des résultats certains; mais on ne doit pas se dissimuler qu'il faut un temps considérable pour obtenir une quantité assez faible de sulfamylate actif. En voici la preuve par l'application de la méthode à un sulfamylate peu avancé.

Expérience N.° 1.

30 litres d'une eau mère marquant 7° à l'aréomètre de Baumé, ont donné, après évaporation, 6 litres d'une eau mère de 8° B. Ces 6 litres ont fourni 1 l 5 de 9° B; et enfin, avec cette quantité de 9° B on a obtenu 1/2 litre de 10° B. (L'alcool que l'on retire de cette eau mère de 10° B dévie seulement de 11°.)

Ainsi, 1 litre de 10° B exige 3 litres de 9° B; 1 litre de 9° B exige 4 litres de 8° B, et 1 litre de 8° B exige 5 litres de 7° B. C'est-à-dire que pour obtenir 1 litre de 10° B, il a fallu évaporer 60 litres de 7° B.

On peut juger par là des évaporations qu'il faudra faire pour obtenir un certain volume de 15° ou 18° B.

Il est vrai de dire que le rendement est un peu plus considérable quand on opère sur des sulfamylates avancés; mais il ne s'éloigne pas beaucoup de celui qui résulte des nombres que je viens de citer.

Je soumettais les sulfamylates à un traitement méthodique que je vais indiquer:

Le sulfamylate brut décrit au § III était traité par deux fois environ son poids d'eau; après avoir porté à l'ébullition, on mettait à cristalliser dans de grandes terrines et le lendemain, on séparait, à l'aide de la presse, les cristaux des eaux mères. Ces dernières marquaient 10° à l'aréomètre. Les cristaux étaient redissous, les eaux mères évaporées de moitié, et au bout de quelques jours j'obtenais une série d'eaux mères et une série correspondante de cristaux. L'aréomètre me servait à classer les eaux mères par ordre de richesse; je réunissais ensemble toutes celles qui marquaient le même degré et je n'évaporais que lorsqu'elles occupaient un volume assez grand, par exemple 10 litres pour les eaux mères de 10° B et 30 litres pour les eaux mères de 7° B. Les cristaux étaient également classés d'après le degré que l'aréomètre avait indiqué dans les eaux mères d'où ils sortaient. Tous ceux qui provenaient d'une eau mère du même degré étaient mélangés, et j'attendais pour les redissoudre qu'ils fussent en quantité suffisante. Chaque jour, j'avançais les liqueurs de 1° en les évaporant de moitié, et j'appauvrissais les cristaux en les dissolvant.

Je rapporterai ici quelques expériences entreprises dans le but d'abréger le traitement des sulfamylates. Elles se rapportent à la concentration des eaux, à la durée de l'ébullition et au mode de cristallisation.

Expérience N.° 2.

J'évaporai en une seule fois 10 litres d'une eau mère de 8° B jusqu'à siccité, et je retirai des cristaux compacts une très-petite quantité d'eau mère, environ 0l 1, marquant 11° B. Pour obtenir une eau de 11° B avec du 8° B en suivant la voie ordinaire, il faudrait trois évaporations, et l'on retirerait environ le soixantième du volume primitif, d'après l'expérience N.° 1 du § IV, c'est-à-dire, dans ce cas, 0l 16.

On voit donc que l'on ne gagne rien à concentrer par trop les liqueurs ; je ne parle point ici des inconvénients que l'on rencontrerait dans la pratique pour la séparation de l'eau mère.

Expérience N.° 3.

Une eau mère marquant 7° à l'aréomètre pour une température de 13°, est partagée en deux parties égales de 1 litre 1/2 chacune. La première portion, que je désignerai par A, fut évaporée comme dans les opérations ordinaires. La seconde, B, fut maintenue en ébullition pendant 12 heures, en ayant soin d'ajouter de l'eau au fur et à mesure. Au bout de ce temps, j'amenai par évaporation la liqueur au poids de la dissolution A ; une petite quantité de sel s'était décomposée pendant cette ébullition prolongée. Le lendemain, les eaux mères de A et B furent comparées. La température étant 12°, l'eau mère de A marquait 7° 4 à l'aréomètre et l'eau mère de B 7° 5.

L'aréomètre n'indiquant pas une différence sensible, je fis l'étude des cristaux provenant de A et B, en déterminant leur solubilité. A cet effet, les cristaux furent mis en contact avec de l'eau pendant 24 heures dans une pièce dont la température constante était de 11° 8. Au bout de ce temps, les liquides furent filtrés et le poids de sulfamylate tenu en dissolution calculé d'après le résidu de sulfate de baryte obtenu après évaporation d'un poids déterminé de la liqueur, et après calcination du sulfamylate.

Solubilité des cristaux A

Poids de liquide....	4g739	
Poids de sulfate après évaporation et calcination..	0g187	
Poids de sulfamylate correspondant.....	0g406	(dissous par 4g333 d'eau.)

On conclut de là que :

100g d'eau dissolvent à 11°8 9g37 de cristaux provenant de l'évaporation de A.

Solubilité des cristaux B.

Poids de liquide	7g183	
Poids de sulfate après évaporation et calcination..	0g3595	
Poids de sulfamylate correspondant.....	0g7815	(dissous par 6g4015 d'eau.)

On conclut de là que :

100g d'eau dissolvent 12g20 de cristaux provenant de l'évaporation de B.

La différence entre la solubilité des cristaux est assez grande. Vient-elle de cette ébullition prolongée? ou bien ne tiendrait-elle pas à ce que les liqueurs n'ont pas cristallisé dans les mêmes circonstances ? ou bien enfin, ne serait-elle pas le résultat de la décomposition partielle du sulfamylate ? Il faudrait, pour résoudre ces questions, de nouvelles expériences faites dans de meilleures conditions. Mais cette expérience me suffisait pour le but que je m'étais proposé ; elle me permettait de conclure qu'une ébullition prolongée ne produit pas une séparation assez grande entre les deux corps isomorphes, pour qu'il soit possible d'en tirer parti. Quoi qu'il en soit, les résultats de cette expérience sont très-curieux. et je m'empresserai de les vérifier ultérieurement par de nouveaux essais.

Expérience N.° 4.

Je fis deux parts égales d'une certaine quantité de cristaux identiques, et après les avoir fait dissoudre dans la même quantité d'eau, je les mis à cristalliser. L'une fut abandonnée à elle-même comme dans les procédés ordinaires , l'autre fut agitée constamment jusqu'à ce qu'elle fût revenue à peu près à la température ambiante , puis les cristaux furent séparés, et le lendemain, l'eau mère fut comparée avec l'eau mère de la première portion. La température étant la même, l'aréomètre indiqua le même nombre de degrés.

On aurait pu croire qu'en troublant la cristallisation, le sulfamylate inactif moins soluble aurait cristallisé le premier et que le sulfamylate actif serait resté en majeure partie dans les liqueurs comme étant plus soluble. Cette expérience démontre l'inexactitude de cette opinion.

L'évaporation des eaux mères exige une surveillance attentive ; il ne faut pas qu'elle soit faite à trop grand feu, sans quoi l'on ne tarde pas à voir se former un dépôt blanc de sulfate de baryte qui s'attache au fond des bassines et qui facilite la décomposition. De l'acide sulfamylique s'est régénéré : une partie attaque les bassines,

une autre se décompose en acide sulfurique et en alcool amylique qui s'échappe avec la vapeur d'eau. Quelque soin que l'on prenne, cet effet se produit toujours, surtout lorsqu'on arrive à des liqueurs avancées, parce qu'alors les eaux mères sont très-chargées de sulfamylate ; aussi voit-on les liqueurs se colorer en bleu verdâtre quand on opère dans des bassines de cuivre. Il est de toute nécessité d'examiner de temps en temps si les liqueurs ne deviennent pas acides, et dans ce cas, on les sature par de la baryte qui précipite tous les oxydes métalliques et l'acide sulfurique libre. On peut même, sans inconvénient, évaporer les liqueurs à grand feu, dès qu'elles sont rendues légèrement alcalines.

En suivant les prescriptions contenues dans ce paragraphe, on peut amener les eaux mères à marquer 14° environ. On leur fait alors subir un nouveau traitement pour en retirer l'acool amylique actif.

§ V. *Préparation de l'alcool amylique actif.*

Les dernières eaux mères sont visqueuses, cristallisent difficilement, et ont une grande tendance à devenir acides. Elles renferment, outre le sulfamylate de baryte actif, des produits d'oxydation de l'alcool amylique, et une certaine quantité de sulfamylate de chaux provenant des cristaux primitifs. On les rend aptes à cristalliser de nouveau par une petite quantité de sous-acétate de plomb, ou mieux en déterminant au sein de la liqueur la formation d'un léger précipité de sulfate de baryte qui entraîne toutes les matières grasses. En tout cas, il faut avoir soin de neutraliser par la baryte, avant l'évaporation qui doit être faite très-lentement. J'opérais dans une bassine d'argent placée au-dessus d'une flamme de gaz très-faible.

En s'entourant de toutes ces précautions, on peut obtenir plusieurs cristallisations nouvelles, et retirer des eaux la totalité du sulfamylate de baryte actif qu'elles renferment. Mais ce sulfamylate est-il complètement actif? S'il en est ainsi, les cristaux retirés des cristallisations successives à partir de 14°, devraient être toujours identiques à eux-mêmes. La question sera résolue par la détermination de la solubilité de chaque sorte de cristaux. Voici les résultats d'une opération de ce genre.

Une liqueur marquant 13° 4 B, évaporée de moitié, a donné des cristaux A, et une liqueur marquant 14° 5 B ($t = 12°$). Cette eau évaporée a donné des cristaux B et une eau mère de consistance huileuse marquant 16° 4 B ($t = 12$)°. Enfin, cette huile évaporée au bain marie, se colore en jaune, en donnant une odeur particulière. Elle fournit des cristaux C et une mélasse incristallisable marquant 26° B. La solubilité des cristaux A, B et C, a été déterminée comme il a été dit au § IV, expérience N.° 3.

Expérience N.° 1.

Solubilité des cristaux A *provenant d'une eau mère de* 13°4.

Poids de liquide..... 3g600
Poids de sulfate après évaporation et calcination.. 0g332
Poids de sulfamylate correspondant..... 0g7217 (dissous par 2,878 d'eau.)
Température..... 11°8

On déduit de là que :

100g d'eau dissolvent à 11°8 25g07 des cristaux A.

Expérience N.° 2.

Solubilité des cristaux B *provenant d'une eau mère de* 14°5.

Poids de liquide..... 3g7745
Poids de sulfate après évaporation et calcination.. 0g3615
Poids de sulfamylate correspondant..... 0g7859 (dissous par 2g9886 d'eau.)
Température..... 11°8

On déduit de là que :

100g d'eau dissolvent à 11°8 26g29 des cristaux B.

Expérience N.° 3.

Solubilité des cristaux C *provenant d'une eau mère de* 16°4.

Poids de liquide..... 6g3315
Poids de sulfate après évaporation et calcination.. 0g651
Poids de sulfamylate correspondant..... 1g4152 (dissous par 4g9163 d'eau).
Température..... 11°8

On déduit de là que :

100g d'eau dissolvent à 11°8 28g78 (1) des cristaux C.

---

(1) Je pense que ce nombre est un peu trop fort, attendu que les cristaux, qui étaient en trop petite quantité, n'ont pu être parfaitement lavés et purifiés. Aussi le liquide, légèrement coloré en jaune, devait retenir une petite quantité d'eau mère, formée principalement de sulfamylate de chaux.

Les expériences N.° 1, N.° 2 et N.° 3, faites avec la plus grande précision, nous conduisent à conclure que le sulfamylate sortant des eaux mères même très-avancées, renferme encore du sulfamylate de baryte inactif.

La difficulté de ce travail résulte de ce que l'on ne possède point pour le sulfamylate actif, un caractère de cristallisation aussi précis que pour le sulfamylate inactif, indiquant nettement que le traitement est terminé.

Je pensai que les mélasses devaient contenir les produits les plus actifs que l'on pouvait se procurer par la méthode que j'avais employée. Elles furent traitées par l'acide sulfurique, et l'acide sulfamylique régénéré très-étendu d'eau fut mis à bouillir pendant cinq heures. J'obtins un alcool déviant à l'état brut de 17° à gauche dans un tube de 50 centimètres de long. Comme l'alcool pouvait renfermer des éthers à acides gras, il fut maintenu à l'ébullition pendant quatre heures sur la potasse caustique, puis, mis en contact pendant quatre jours avec la chaux vive. J'obtins finalement un alcool déviant de 18°90 dans un tube de 50 centimètres.

Cet alcool analysé a fourni les résultats suivants :

Poids de la substance.	0g3030
Poids de l'acide carbonique. . .	0g7525
Poids de l'eau.	0g3795

D'où il résulte, pour la composition en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.	67,79	68,2
Hydrogène.	13,97	13,6
Oxygène.	18,24	18,2
	100,00	100,00

Cette analyse prouve que j'avais à faire à de l'alcool amylique pur.

Plus tard, des mélasses très-riches, traitées comme celles dont je viens de parler, me donnèrent finalement un alcool qui, après ébullition sur la potasse, déviait de 21°6 dans un tube de 50 centimètres.

C'est l'alcool le plus actif que j'aie obtenu. J'ai tout lieu de croire que l'on ne peut aller plus loin. Néanmoins, avant de décider la question, de nouvelles expériences sont nécessaires. Je compte les entreprendre aussitôt que j'aurai à ma disposition une quantité suffisante de matière.

§ VI. *Essai d'une nouvelle méthode pour la préparation de l'alcool amylique actif.*

La présence du sulfamylate de chaux dans les mélasses qui sont, en définitive les produits les plus riches en alcool actif, donne tout lieu de croire que ce sel pourrait jouer un rôle important dans la préparation de l'alcool actif. J'entrepris quelques expériences pour éclaircir cette question.

Expérience N.° 1.

Je choisis des cristaux très-purs, sortant d'une eau mère de 9° B. Une partie fut décomposée; elle fournit un alcool déviant de 9°6 dans un tube de 50 centimètres. Une autre partie fut transformée en sulfamylate de chaux, et ce sel dissous avec le reste des cristaux. L'eau mère provenant de cette cristallisation fut évaporée, afin de la débarrasser du sulfamylate de baryte. La portion incristallisable a fourni un alcool déviant de 15° dans un tube de 50 centimètres.

Expérience N.e 2.

Des cristaux très-purs sortant d'une eau mère de 12° B fournissent un alcool déviant de 13° 2 dans un tube de 50 centimètres. J'en transforme 150° en sulfamylate de chaux que je fais cristalliser avec les 400g restants. L'eau mère contenant tout le sulfamylate de chaux est mise à cristalliser successivement avec des cristaux sortant de 13°, 14°, 18° B, et j'obtiens finalement de la partie incristallisable un alcool brut déviant de 21° dans un tube de 50 centimètres. Cet alcool contient encore de l'eau et des éthers, car il exhale une mauvaise odeur.

Afin de rendre l'expérience plus concluante, je décompose les derniers cristaux sortant de 18° B, ils fournissent un alcool déviant à l'état brut de 18° 6 dans un tube de 50 centimètres.

Ces expériences m'autorisent à penser qu'il y a double décomposition entre le sulfamylate de chaux et la combinaison des sulfamylates actifs et inactifs de baryte; le sulfamylate actif de baryte passe à l'état de sulfamylate actif de chaux, et le sulfamylate inactif de chaux passe à l'état de sulfamylate inactif de baryte, qui cristallise le premier parce qu'il est le moins soluble.

Pour appliquer cette nouvelle méthode de préparation de l'alcool amylique actif,

il faudra se procurer d'abord une série de cristaux sortant des eaux mères de 8°, 9°,... 18° B, puis, transformer une faible quantité de cristaux sortant de 8° en sulfamylate de chaux et faire cristalliser successivement avec tous les autres cristaux. Les dernières eaux mères incristallisables seront décomposées pour en retirer l'alcool amylique actif.

Vu et approuvé.

Lille, le 29 octobre 1856.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. PASTEUR.

Permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie,

GUILLEMIN.

Lille-Imp. L. Danel

Fig. 1. Cristal droit.

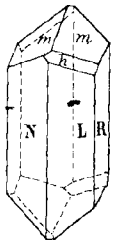


Fig. 2. Cristal gauche.

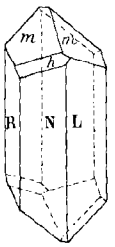


Fig. 3.

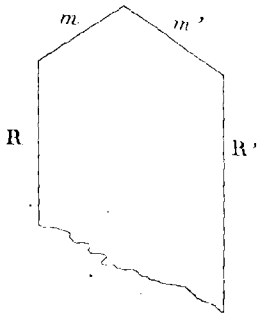


Fig. 4.

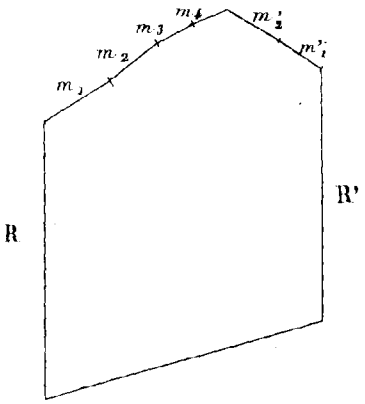


Fig. 5.

Raies de m

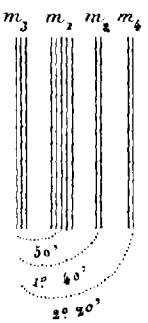


Fig. 6.

Raies de m'

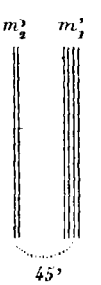


Fig. 7

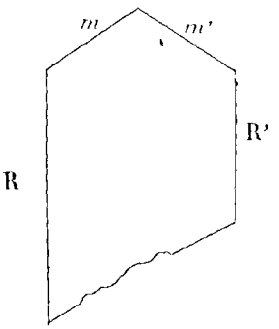


Fig. 8.

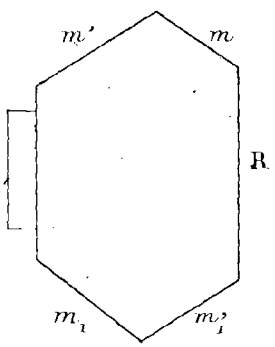


Fig. 9.

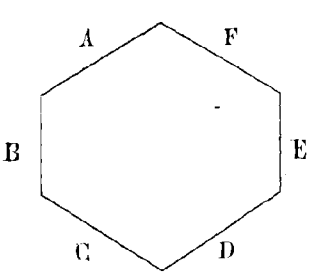
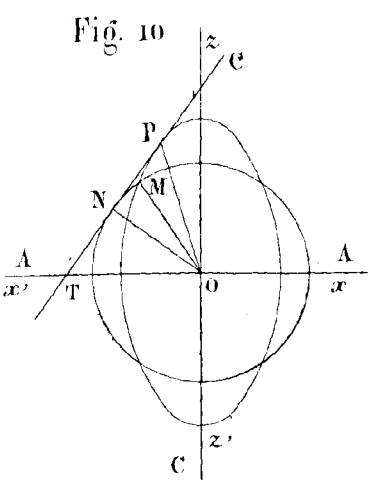


Fig. 10



L. Danel lith.