Recherches sur le dimorphisme / [Louis Pasteur].

Contributors

Pasteur, Louis, 1822-1895.

Publication/Creation

Paris: Bachelier, 1848]

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/ta3u4z4c

License and attribution

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection 183 Euston Road London NW1 2BE UK T +44 (0)20 7611 8722 E library@wellcomecollection.org https://wellcomecollection.org a monsieur Elie de Beaumons hommage respectueux L. Pasteur



RECHERCHES

SUR

LE DIMORPHISME;

PAR M. L. PASTEUR,

Agrégé préparateur à l'École Normale.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 20 mars 1848.)

(Extrait des Annales de Chimie et de Physique, 3º série, t. XXIII.)

Depuis très-longtemps il a été reconnu que des substances de même composition chimique pouvaient avoir des formes cristallines différentes et incompatibles. Le mot de dimorphisme a été imaginé pour désigner cette propriété remarquable, dont le carbonate de chaux fût le premier exemple. C'est Haüy qui d'abord a établi, par une détermination complète et précise, l'incompatibilité des formes cristallines de l'arragonite et du carbonate de chaux, tout en admettant et insistant sur l'identité de composition de ces deux substances parfaitement démontrée par les nombreuses expériences de MM. Biot et Thenard. Le travail d'Haüy est daté de 1812 (1). Il admettait très-bien que deux substances de même composition chimique pou-

LERARY ASTITUTE

⁽¹⁾ Il est intitulé: Sur l'Arragonite; par M. Hauy. La date de l'impression du Mémoire ne s'y trouve pas, mais l'exemplaire de la bibliothèque de l'École Normale porte, écrit de la main de l'anteur: A messieurs les Élèves de l'École Normale, témoignage de l'estime de l'auteur; ce 22 décembre 1812. Hauy. Telle est sans doute la date de la publication.

vaient avoir des formes cristallines différentes. Ce qu'il n'admettait pas, et ce qui lui semblait inconcevable, c'est que des substances ayant la même composition chimique, et dont l'argangement moléculaire des atomes élémentaires était le même, eussent la même forme cristalline. Voici une phrase extraite textuellement du Mémoire que je viens de rappeler: « On ne conçoit pas, dit Haüy, que des éléments qui scraient les mêmes quant à leurs qualités, à leurs quantités respectives et à leur mode d'agrégation, pussent donner naissance à des molécules intégrantes de deux formes différentes. Cette diversité ne peut être que l'effet d'une cause qui a influé d'une manière quelconque sur la composition. »

Ainsi, dans la pensée d'Haüy, les molécules de l'arragonite et du carbonate de chaux, sans qu'il reste à cet égard l'ombre d'un doute, devaient différer par l'arrangement moléculaire. L'idée que représente le mot isomérie de nos jours était dans son esprit, et c'est cette idée qui lui permettait de concevoir l'anomalie offerte par l'arragonite et la chaux carbonatée. J'insiste sur cette manière de voir d'Haüy. C'est une erreur assez généralement répandue, que la découverte du dimorphisme est venue porter une atteinte profonde aux idées d'Haüy, et que même il pensait que l'identité de composition chimique de l'arragonite et du carbonate de chaux n'était pas suffisamment établie (1). Il n'en est rien, et je le répète, c'est Haüy qui un des premiers a insisté sur le dimorphisme de ces deux substances. Voici seulement en quoi le dimorphisme était impossible, inconciliable avec les idées d'Haüy. Pour beau-

⁽¹⁾ Je partageais moi-même cette erreur. Lorsque j'ai lu à l'Académie des Sciences un extrait de ce travail, M. Chevreul eut la bienveillance de me faire observer qu'Haüy n'avait jamais dit que les substances de même composition chimique avaient aussi la même forme cristalline. Cela est parfaitement juste. J'ai consulté les Mémoires d'Haüy, et j'ai rétabli ce qu'il y avait d'inexact dans ma citation, en insistant sur ces idées avec l'importance qu'elles méritent.

coup de savants, le mot de dimorphisme veut dire qu'une substance, tout en offrant la même forme cristalline et le même arrangement moléculaire, ou, pour abréger, une même substance, peut offrir deux formes cristallines différentes. C'est là ce qu'Haüy ne concevait pas, et il faut bien le dire, cela est vraiment inconcevable, à moins de supposer que des molécules d'une forme peuvent s'associer de manière à donner un groupe d'une autre forme jouant à son tour le rôle de molécule intégrante.

En admettant la manière de voir d'Haüy, on peut se demander comment les substances dimorphes n'offrent pas des différences de propriétés chimiques aussi profondes que les substances isomères, puisque l'isomérie et le dimorphisme ont également pour cause une différence dans l'arrangement des molécules élémentaires.

Je partage l'opinion d'Haüy: je pense que les substances dimorphes sont une classe de substances isomères. Mais si les arrangements moléculaires ne sont pas les mêmes dans deux variétés dimorphes, il y a entre eux une étroite relation. La différence est assez grande pour provoquer l'incompatibilité de leurs systèmes cristallins; pourtant elle n'a rien de profond. Elle altère les propriétés physiques, elle laisse à peu près les mêmes les propriétés chimiques.

Pour bien faire apprécier quels sont les faits nouveaux que j'apporte dans la question du dimorphisme, je n'ai point à exposer d'abord un résumé des travaux qui ont été faits sur cette question. On ne s'est jamais occupé du dimorphisme considéré dans son ensemble, et les travaux qui y sont relatifs se sont toujours bornés seulement à signaler de nouveaux exemples de cette curieuse propriété. Le nombre des substances dimorphes est encore très-restreint. Il est probable qu'il s'accroîtra beaucoup à l'avenir, surtout lorsque l'on aura déterminé complétement les formes de toutes les combinaisons des laboratoires. Aussi peut-être serait-il prématuré de vouloir appliquer au dimorphisme considéré dans son ensemble

les conclusions déduites de l'examen des substances dimorphes actuellement connues. Mais quoi qu'il en soit, les minéralogistes et les chimistes accueilleront sans doute avec intérêt des recherches qui tendent à montrer que le dimorphisme, au moins pour ce qui regarde les substances que nous connaissons aujourd'hui, n'est qu'en apparence une anomalie aux lois de la cristallisation, et qu'il est possible de prédire à priori quels sont les corps susceptibles d'être dimorphes, et quel sera le caractère général propre à l'autre forme de ces substances.

Voici la liste de toutes les substances dimorphes, aussi complète que j'aie pu la faire, aidé des bienveillants secours du savant M. Delafosse, qui voudra bien recevoir ici l'hommage de ma reconnaissance:

> Soufre: Carbone; Palladium; Iridium; Zinc: Etain; Acide titanique; Acide arsénieux ; Acide antimonieux : Pyrite; Sulfure de cuivre ; Sulfure d'argent; Protoxyde de plomb; Iodure de mercure; Sesquioxyde de fer; Cuivre oxydulé; Carbonate de chaux : Baryto-calcite; Nitrate de potasse; Nitrate de soude; Sulfate de potasse; Bisulfate de potasse: Mésotypes;

Certains micas à un et deux axes;
Sulfate de nickel;
Séléniate de zinc;
Sulfotricarbonate de plomb;
Grenat. — Idocrase;
Chlorure de naphtaline;
Chlorure de naphtaline monochlorée.

Parmi ces substances il en est quelques-unes dont les formes cristallines n'ont pas été déterminées jusqu'ici assez complétement pour que j'aie pu les étudier. Ce sont le carbone à l'état de diamant et de graphite, le palladium, l'iridium, qui sont isodimorphes; le zinc, le protoxyde de plomb et le bisulfate de potasse. Les considérations que je vais développer, exigent une connaissance complète des deux formes cristallines, et surtout dans le cas où l'une des formes étant du système cubique, l'autre est du système rhomboédrique ou du système quadratique (prisme droit à base carrée). Je laisse donc de côté l'examen de ces substances, dont l'étude se trouve actuellement neutre quant aux résultats de ces recherches.

Afin de mieux faire comprendre les détails que j'aurai à donner sur chaque substance dimorphe en particulier, je vais d'abord énoncer succinctement les faits nouveaux dont l'examen est l'objet de ce Mémoire. Je me propose d'établir, d'une part, que dans les substances dimorphes, l'une des deux formes qu'elles présentent est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes, dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance. Ainsi, le soufre cristallise en prisme oblique et en prisme rectangulaire droit. Or le prisme oblique est très-voisin du prisme rectangulaire, car l'angle des pans est de 90°32', et l'angle de la base sur les pans de 94°6'. Mais la relation des deux formes incompatibles va généralement plus loin. On trouve, en effet, qu'en partant de l'une des formes et des dimensions du prisme qui lui correspond, on peut, toujours par des lois de dérivation simples, obtenir les faces secondaires qui naissent sur l'autre forme. La différence des angles ne s'élève pas à plus de 3 ou 4 degrés, et elle est moindre en général. Cela posé, je vais entrer dans l'examen de chaque substance dimorphe en particulier. Je commencerai par celle qui a jusqu'ici le plus frappé l'attention des savants.

Soufre.

La découverte du dimorphisme dans un corps simple ne permit plus à quelques esprits de douter encore de l'identité absolue de composition chimique dans les substances dimorphes. C'est là sans doute ce qui fait que le nom de M. Mitscherlich est attaché à la découverte du dimorphisme.

Le soufre cristallise dans le système du prisme rhomboïdal ou rectangulaire droit, et dans le système du prisme oblique à base rhombe. La forme des cristaux naturels, et en général celle des cristaux obtenus par le sulfure de carbone, est un octaèdre droit à base rhombe surmonté d'un autre octaèdre plus obtus. Il y a en outre assez ordinairement une modification tangente sur quatre arêtes culminantes de l'octaèdre aigu. Au lieu de prendre pour forme primitive le prisme rhomboïdal droit, fig. 1, Pl. III, on peut prendre le prisme rectangulaire droit correspondant, c'est-à-dire un prisme dont l'angle des pans est de 90 degrés, et dont l'angle de la base sur les pans est aussi de 90 degrés. Or le prisme oblique à base rhombe, qui est l'autre forme primitive du soufre, a pour angle des pans 90°32', et l'angle de la base sur les pans est 94°6'. C'est donc une forme limite voisine d'un prisme rectangulaire droit. Cette forme est simple dans les cristaux obtenus par le sulfure de carbone; elle porte des facettes tangentes sur les arêtes B et sur les angles O dans les cristaux obtenus par fusion, fig. 2. Je désignerai ces facettes par b et o.

Si, comme le pensait Haüy, la forme primitive n'est autre que la forme même des molécules physiques du cristal, ou une forme qui en dérive simplement, nous ne pouvons douter qu'entre les molécules physiques du soufre sous ses deux états, il n'y ait une certaine relation.

Quant aux dimensions mêmes des molécules en général, tout en adoptant les considérations qui guidèrent Haüy dans sa théorie des décroissements, nos connaissances sont limitées. Il est impossible d'affirmer jamais que le rapport admis soit le véritable. Ce pourrait être aussi bien un multiple ou un sous-multiple par des nombres simples. Quoi qu'il en soit, si l'on étudie avec soin les deux formes du soufre, on trouvera que la relation des molécules physiques va plus loin encore que nous ne l'avons signalé, et qu'il y a certainement possibilité d'admettre que ces dimensions sont sensiblement les mêmes. En effet, si l'on compare les mesures données par M. Mitscherlich, on a

et
$$b: P = 127^{\circ} 58'$$
 $o: P = 135^{\circ} 9' \text{ (fig. 2)}$
 $n: r = 128^{\circ} 00'$ $s: r = 134^{\circ} 56' \text{ (fig. 1)}$

Il résulte de là que le prisme oblique avec ses facettes bet o, et le prisme rectangulaire qui répond au prisme rhomboïdal droit avec les facettes net s, sont deux formes où tous les divers plans sont inclinés entre eux respectivement de la même manière. Toute la différence consiste dans la répétition des facettes, qui suit dans ces formes les symétries propres à chaque système. En d'autres termes, je suppose que, par l'influence de certaines causes lors de la cristallisation, les molécules obliques, fig. 2, passent au prisme rectangulaire dont elles sont voisines, tout en conservant leurs facettes qui seulement suivront la loi de symétrie de ce système, on aurait alors la forme fig. 1, moins les faces d.

Ainsi nous pouvons regarder les molécules physiques du soufre à ses deux états, comme étant voisines non-seulement par les inclinaisons mutuelles des pans, mais aussi par les dimensions linéaires de ces molécules. Et si nous

admettons cette manière de voir bien naturelle, que la différence des deux molécules provient d'un arrangement ou équilibre moléculaire un peu différent, nous dirons que le soufre, sous ses deux états, correspond à deux équilibres moléculaires très-voisins l'un de l'autre, quoique appartenant à deux systèmes différents. L'un de ces équilibres est beaucoup plus stable que l'autre, comme nous allons le voir. Chacun sait que le soufre en prisme oblique devient peu à peu opaque, et se trouve alors transformé en soufre octaédrique. Dans certains cas même, il suffit de toucher une aiguille prismatique oblique pour qu'elle devienne subitement opaque. Ce phénomène s'explique avec la plus grande facilité si l'on admet que les molécules en prisme oblique répondent à un équilibre instable qui ne peut persister qu'autant qu'il est sous l'influence des causes qui lui ont donné naissance lors de la cristallisation, et qui, une fois abandonné à lui-même, retombe par un faible ébranlement dans l'équilibre plus stable qui l'avoisine.

Carbonate de chaux.

L'un des systèmes du carbonate de chaux est le prisme hexagonal régulier, et l'autre système est le prisme rhomboïdal droit. Dans ce dernier cas, la chaux carbonatée prend le nom d'arragonite. Plusieurs carbonates sont isomorphes avec l'arragonite, les carbonates de baryte, de strontiane, de plomb. On n'a pas encore trouvé ces dernières substances cristallisées dans le système hexagonal régulier, bien que tout porte à croire qu'elles sont isodimorphes avec le carbonate de chaux. L'angle des pans du prisme rhomboïdal droit est placé entre 116 et 120 degrés dans ces divers carbonates; il en résulte que, si les arêtes verticales du prisme correspondant à l'angle 60 degrés environ, sont modifiées tangentiellement, ce qui arrive d'une manière fréquente, la forme sera très-voisine d'un prisme hexagonal régulier. Le prisme hexagonal de l'arragonite

est donc une forme limite voisine du prisme hexagonal régulier, qui est le type de l'autre système de la chaux carbonatée. On comprend comment, les circonstances de la cristallisation venant à varier, l'une des formes puisse passer à celle dont elle est voisine. Néanmoins, si c'est ce voisinage des deux formes qui est la cause du passage de l'une à l'autre, il paraît nécessaire que non-seulement certains angles soient peu différents les uns des autres, mais que les dimensions mêmes des molécules physiques soient sensiblement égales ou puissent être regardées comme telles.

Les arêtes B, fig. 3, du prisme hexagonal de l'arragonite ou de ses isomorphes, portent diverses modifications, et en général les deux autres arêtes de la base portent des modifications de même signe, ce qui donne au cristal l'allure d'une forme du système hexagonal régulier. On trouve dans ces carbonates les facettes

$$b^1$$
, b^2 , $b^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{3}}$, $b^{\frac{1}{4}}$, et e^1 , e^2 , $e^{\frac{1}{2}}$, $e^{\frac{1}{3}}$, $e^{\frac{1}{4}}$.

Or, si l'on calcule quel serait l'angle du rhomboèdre qui correspondrait aux facettes $b^{\frac{2}{3}}$ et $e^{\frac{2}{3}}$ nées sur les arêtes des bases du faux prisme hexagonal régulier de l'arragonite, on trouve 105° 4'. Je n'attache pas d'importance à la coïncidence parfaite de l'angle de ce rhomboèdre avec celui de la chaux carbonatée rhomboédrique; car je trouverais un angle seulement voisin de 105 degrés à 1 degré près environ, si je calculais le même rhomboèdre né sur les prismes isomorphes de l'arragonite. Ce qu'il importe de constater, c'est que le prisme de l'arragonite ou de ses isomorphes passant, je suppose, au prisme hexagonal régulier, par une faible variation dans les angles des pans, se trouverait alors, tout en gardant les facettes secondaires qu'il porte naturellement, l'une des formes que pourrait offrir le prisme hexagonal régulier de la chaux rhomboédrique, à 1 ou 2 degrés de différence dans les angles.

Baryto-calcite.

La baryto-calcite a pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique dont l'angle des pans est de 106°54', et l'angle de la base sur les pans de 102°55'. Cette forme n'est pas une forme limite, et dans mon opinion elle ne peut être dimorphe. Cependant certains minéralogistes admettent que cette substance peut cristalliser en prisme rhomboïdal droit dont l'angle serait voisin de 120 degrés. On a signalé, en effet, des cristaux dont la composition est celle de la baryto-calcite et qui sont des dodécaèdres à triangles isocèles. M. Descloizeaux a repris l'étude de cette variété de baryto-calcite, et il a vu que ces cristaux dodécaèdres étaient le résultat d'un groupement de trois portions de cristaux, sous un angle au centre voisin de 120 degrés, et que chaque portion pouvait dériver par une modification simple de la forme primitive du carbonate de baryte, dont ces cristaux offrent du reste le mode de groupement. On peut donc très-bien, selon moi, jusqu'à preuve du contraire, admettre que cette variété de baryto-calcite n'est qu'une variété de baryte carbonatée unie par accident atome à atome au carbonate de chaux, comparable à la dolomie. Il n'y a donc pas ici de dimorphisme. Si l'examen des propriétés optiques de cette variété prouvait que son système est le prisme hexagonal régulier, ce qui pourrait bien avoir lieu, ce serait un nouvel exemple de dimorphisme, mais relatif au carbonate de baryte ordinaire.

Nitrate de potasse. - Nitrate de soude.

Ces deux nitrates sont isodimorphes. Un des systèmes est le prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans est trèsvoisin de 120 degrés; l'autre est le prisme hexagonal régulier. Seulement, la forme ordinaire la plus stable du nitrate de potasse est le prisme rhomboïdal, tandis que la forme ordinaire la plus stable du nitrate de soude est le rhomboèdre de 106° 30′. La forme habituelle du nitrate de potasse est un prisme à six pans presque régulier, et souvent les sommets sont des pyramides à six faces très-voisines également de pyramides régulières à triangles isocèles. Nous retrouvons donc encore ici le dimorphisme, là où il y a forme limite. Quant à la relation des faces secondaires dans les deux formes, je n'ai pas à m'en occuper. Elle est la même que dans l'arragonite comparée à la chaux carbonatée rhomboédrique; car, ainsi que l'a observé pour la première fois M. Mitscherlich, le rapport des dimensions moléculaires est le même dans le prisme de l'arragonite et dans celui de ces nitrates qui pourraient être regardés comme isodimorphes avec le carbonate de chaux.

M. Frankenheim a fait des observations curieuses sur ces nitrates. Je les reproduirai en partie comme venant à l'appui des considérations que je développe. Lorsqu'on fait évaporer une goutte de solution de salpêtre placée sur une lame de verre, les petits cristaux formés au centre de la goutte sont du système rhomboïdal, et ceux qui se forment sur les bords de la goutte sont du système hexagonal. Il en est de même pour l'azotate de soude. Lorsqu'on vient à toucher les petits rhomboèdres de salpêtre, ils se troublent et se transforment en cristaux prismatiques. On se rend facilement compte de ces faits en admettant que l'équilibre moléculaire qui répond à l'une des formes est voisin de l'autre; quoique beaucoup plus stable que ce dernier. Celui qui est instable, formé dans des circonstances où les forces moléculaires se trouvaient modifiées, rentre aussitôt dans l'équilibre stable qui l'avoisine dès qu'il est dérangé, même par de faibles influences. Ce sont des faits analogues à ceux offerts par le soufre, par l'iodure de mercure, par l'arragonite porté à la température de 100 degrés, par le séléniate de nickel exposé aux rayons solaires, etc.

Sesquioxy de de fer.

Les formes habituelles du sesquioxyde de fer dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 86 à 87 degrés, c'està-dire voisin d'un cube. Le cube est, en effet, la limite des rhomboèdres obtus dont l'angle surpasse 90 degrés, et des rhomboèdres aigus dont l'angle est au-dessous de 90 degrés. L'autre système du sesquioxyde de fer est le système cubique. Un rhomboèdre étant complétement déterminé par l'angle des faces culminantes, je n'ai rien à ajouter quant à la relation des dimensions moléculaires.

Sulfure de cuivre. — Sulfure d'argent.

Ces deux sulfures sont isodimorphes. Il y a peut-être encore quelque doute sur le système cristallin du sulfure de cuivre naturel. M. Beudant et M. Dufrénoy adoptent le prisme hexagonal régulier, tandis que les minéralogistes allemands et anglais prennent pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés. L'autre système du sulfure de cuivre est le cube, comme l'a signalé M. Mitscherlich, lorsqu'on l'obtient cristallisé artificiellement dans les laboratoires. La forme primitive du sulfure d'argent naturel est au contraire le cube, tandis que sa forme artificielle est le prisme rhomboïdal droit voisin de 120 degrés. Il serait très-possible que ces sulfures fussent trimorphes, et que leurs formes primitives fussent le prisme. rhomboïdal, le prisme hexagonal et le cube. Quoi qu'il en soit, si l'on calcule quel serait l'angle du rhomboèdre b2, né sur les arêtes de la base du prisme hexagonal, on trouve 920 50'.

Sulfate de potasse.

Les idées nouvelles qui sont la base de ce travail reçoivent une confirmation frappante, surtout dans les cas où les deux formes cristallines portent des facettes de même. signe. Alors, en effet, les angles presque égaux sur lesquels repose la comparaison des formes sont les angles mêmes que donne le goniomètre. Le calcul n'a pas besoin de venir en aide pour accuser la relation des dimensions moléculaires des formes primitives. C'est ce que nous a déjà offert le soufre, et ce que va nous présenter également le sulfate

de potasse.

M. Brewster a signalé depuis très-longtemps des cristaux de sulfate de potasse qui ne possédaient qu'un axe optique, et qui étaient cristallisés en prisme hexagonal régulier. La forme la plus habituelle des cristaux de sulfate de potasse dérivant d'un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés, le sulfate de potasse est dimorphe. Il reste à comparer les deux formes quant aux dimensions moléculaires. M. Mitscherlich avant indiqué que le sulfate de potasse cristallisé au sein d'une solution de carbonate de soude était en prismes hexagonaux réguliers, j'ai essayé d'obtenir ainsi la deuxième forme de ce sel. La dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée fournit d'abord une grande quantité de sulfate de potasse sous la forme dodécaédrique ordinaire ; l'eau mère décantée fut de nouveau abandonnée à l'évaporation, et au bout de quelques jours on obtint de très-gros cristaux en tables hexagonales qui appartenaient réellement au prisme hexagonal régulier, ainsi que l'ont prouvé les phénomènes optiques. La plupart des cristaux étaient sans modifications; mais quelques-uns portaient heureusement de petites facettes tangentes aux arêtes des bases du prisme hexagonal. L'angle de la facette avec la base est de 123 degrés, à quelques minutes près. Or le prisme hexagonal dérivé du prisme rhomboïdal droit. qui est la forme primitive du sulfate ordinaire, porte une bordure dont les facettes font avec la base un angle de 124° 20'. Il y a plus : je suis très-porté à croire que ces prismes hexagonaux réguliers sont formés, en général, de prismes groupés sous les angles de 60 degrés ou l'un de ses multiples, comme cela arrive pour le sulfate de potasse ordinaire, ainsi que je l'ai montré dans un travail publié par extrait aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Cette opinion m'est suggérée par l'existence de certaines lignes à la surface des bases des prismes, qui paraissent indiquer des plans de jonction, et aussi par le défaut de symétrie des modifications. Les facettes qui existent sur les arêtes des bases n'existent que sur quelques-unes de ces arêtes et jamais sur toutes à la fois, ainsi que l'exige la symétrie. Quoi qu'il en soit, il est certain que le prisme hexagonal qui répond au prisme rhomboïdal droit du sulfate ordinaire, est non-seulement très-voisin du prisme hexagonal régulier; mais, de plus, les deux prismes offrent des facettes également inclinées sur leurs bases.

Iodure de mercure.

Les formes des iodures de mercure jaune et rouge ont été déterminées par M. Mitscherlich, tome XXVIII, des Annales de Poggendorff, ainsi que les formes du bichlorure de mercure. Une Note de M. Warrington, publiée dans les Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome VII, renferme des détails intéressants sur le changement de couleur de l'iodure jaune.

La forme de l'iodure jaune n'est pas très-bien connue. M. Mitscherlich a trouvé que la forme des cristaux jaunes obtenus par sublimation était un prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans était de 114 degrés environ. On ne cite aucune forme secondaire; jusqu'ici on n'en a pas observé. L'iodure rouge a pour forme un prisme droit à base carrée, portant sur les arêtes des bases un octaèdre très-aigu, fig. 4. Les angles sont:

 $0:0 = 39^{\circ}00',$ 0:P = 109.30.

Jusqu'ici nous ne voyons aucune relation entre les deux

formes. Il semble que le dimorphisme existe sans qu'il y ait forme limite. En effet, dans mon opinion, pour qu'une substance puisse cristalliser en prisme carré droit et en prisme rhomboïdal droit, il faut que le prisme rhomboïdal soit très-voisin du prisme carré. Il faudrait donc que l'angle des pans du prisme de l'iodure jaune fût proche de 90 degrés, ou, ce qui revient au même, que la forme des cristaux jaunes pût se déduire par une loi simple d'un prisme rhomboïdal, dont l'angle serait voisin de 90 degrés. Je vais pour un instant laisser tout à fait de côté cette forme de l'iodure jaune que nous ne connaissons que très-imparfaitement, et, au lieu de comparer l'iodure rouge à l'iodure jaune, je vais comparer l'iodure rouge au bichlorure de mercure. Il me restera une chose à faire : ce sera de montrer que le bi-iodure jaune de mercure est isomorphe avec le bichlorure du même métal. Voici, d'après M. Mitscherlich, les formes du bichlorure de mercure. Ce chlorure a également deux formes, mais compatibles entre elles : l'une quand il est obtenu par dissolution, l'autre quand il est obtenu par sublimation. La forme primitive des cristaux obtenus par dissolution de ce corps dans l'alcool est un prisme droit à base rhombe M, P avec les faces secondaires O et A, fig. 5:

 $M': M'' = 71^{\circ}55'$ A': A'' = 86.12 A': P = 133.6 P: M = 90.00 O': O''' = 57.36 o': P = 118.48

Les cristaux obtenus par sublimation dérivent d'un prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans est de 86° 8'. La projection, fig. 6, donne de suite une idée nette de la forme:

(16) $M': M'' = 86^{\circ} 8'$ h': M'' = 133. 4 $\frac{1}{2}m': \frac{1}{2}m'' = 50. 6$ $\frac{1}{2}m': h' = 115. 3$ g': h' = 90. 0 A': A'' = 142.45 A': h' = 108. 0 2a': 2a'' = 111.38 2a': h' = 124.10

La forme des cristaux sublimés peut très-bien se déduire de la forme des cristaux obtenus par dissolution, bien que ces deux formes paraissent tout à fait distinctes, et que certaines faces saillantes dans l'une n'existent même pas dans l'autre. En effet, les faces A et P des cristaux obtenus par dissolution à la température ordinaire sont les faces M et h du sublimé, et les arêtes d'intersection des faces o'' et o''', o' et o'' correspondent aux faces 2a. Cependant, la formation constante de faces secondaires proéminentes sur l'une des formes, et qui ne se rencontrent pas du tout dans l'autre, engage M. Mitscherlich à considérer comme dimorphe le bichlorure de mercure.

Comparons à présent les formes bien connues du bichlorure de mercure sublimé et du bi-iodure rouge. La forme primitive de l'iodure rouge est le prisme droit à base carrée. La forme primitive du bichlorure de mercure sublimé est un prisme rhomboïdal droit qui a pour angle des pans 86° 12′. Le rapport des dimensions du rectangle qui correspond au rhombe de la base est presque égal à l'unité. Ce rectangle est donné, en effet, par les faces h' et g' prolongées, fig. 6, et d'après les mesures citées on a h': M"=133° 4'; si l'on avait h': M"=135 degrés, le rectangle serait un carré. Voilà donc un premier point établi: la forme primitive du chlorure de mercure sublimé est une forme limite voisine du prisme droit à base carrée qui est précisément la forme primitive de l'iodure rouge. Cher-

chons maintenant si, en partant des dimensions du prisme rhomboïdal ou rectangle du chlorure, l'octaèdre aigu o, fig. 4, à base carrée, ne dérive pas par une loi simple de ce prisme rectangle représenté fig. 6 par les faces h', g' prolongées.

Soient, fig. 7, OO', OE, OI les trois axes ou dimensions moléculaires du cristal qui aboutissent au sommet O dans la fig. 6. Si l'on prend sur OE à partir du point O une longueur Oa proportionnelle à OE, et sur OO' une longueur Ob proportionnelle à quatre fois OO', on trouvera que la facette parallèle à OI menée par les points a et b fera avec la base du prisme rectangle, fig. 6, un angle compris entre 109 et 110 degrés. Or on a vu que l'angle de la face O de l'octaèdre aigu, fig. 4, avec la base est égal à 109° 30'. Ceci nous prouve qu'en adoptant les dimensions moléculaires du bichlorure sublimé pour les dimensions du prisme carré de l'iodure rouge, les faces O de celui-ci auraient

pour signe $h^{\frac{1}{4}}$.

Il résulte de ce qui précède, que si le bi-iodure jaune de mercure était isomorphe avec le bichlorure de mercure, les deux formes propres à l'iodure de mercure jouiraient des propriétés que nous ont offertes les deux formes des substances dimorphes. Malheureusement cet isomorphisme ne peut être établi avec une entière certitude, parce que l'on ne connaît qu'imparfaitement la forme cristalline de l'iodure jaune. Si nous nous reportons à la fig. 6, nous verrons que les faces ; m' et h' font un angle de 115° 3'. Supposons que les faces h' et ; m' se développent de manière à faire disparaître deux faces ½ m' opposées. On aura alors un rhombe, fig. 8, qui aura les mêmes angles que la base rhombe de l'iodure jaune. C'est là, je pense, ce qui a lieu dans les petites lames rhomboïdales d'iodure jaune, lorsqu'elles se subliment; deux des faces disparaissent par le développement des autres. Il faut remarquer que, d'après

les observations de M. Warrington, il y a dans les cristaux d'iodure jaune un clivage facile parallèle aux faces que je regarde comme supprimées ou au moins rendues microscopiques. Or on sait que toujours les plans de clivage sont parallèles à des faces qui peuvent exister dans le cristal. Je pense, en définitive, que le bi-iodure de mercure jaune est isomorphe avec le bichlorure de mercure. D'ailleurs on peut invoquer, à l'appui de cette opinion, l'isomorphisme généralement constaté entre les combinaisons de même ordre où le chlore remplace l'iode.

Mésotypes et micas.

Je suis très-porté à croire que l'on réunira un jour définitivement les diverses variétés de mésotypes. La mésotype proprement dite cristallise en prisme rhomboïdal droit dont l'angle est de 91° 20'. C'est une forme limite qui peut passer au prisme droit à base carrée ou au prisme oblique à base rhombe très-peu oblique. On rencontre, en effet, des variétés qui ont pour forme primitive ces divers prismes. Il est vrai qu'on a trouvé la composition variable ; mais il y a très-longtemps qu'on a émis l'opinion, encore soutenable aujourd'hui, que la chaux unie à l'eau atome à atome pourrait bien être isomorphe avec la soude. De cette manière, la composition devient la même, et on n'a plus qu'une espèce qui serait dimorphe et même trimorphe. Je ne parle pas de l'identité des dimensions des divers prismes. Les facettes des sommets sont inclinées de la même manière à très-peu près dans les diverses variétés.

Les micas à deux axes ont pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés. C'est une forme limite qui peut passer au prisme hexagonal régulier, comme nous en avons eu déjà plusieurs exemples. Alors le cristal est à un axe. Il est probable que beaucoup de micas à un et deux axes sont des variétés d'une même espèce dimorphe.

Sulfotricarbonate de plomb.

Cette espèce minérale, étudiée par MM. Brooke et Haïdinger, est dimorphe. Certains échantillons cristallisent dans le système hexagonal régulier et sont à un axe (Brooke); d'autres sont des prismes obliques à base rhombe, mais dont l'angle des pans est de 120° 20' et l'angle de la base sur les pans 90° 40'. Cette dernière forme peut passer par une modification sur les arêtes verticales identiques à un prisme hexagonal presque régulier (1).

Sulfate de nickel. — Séléniate de zinc.

Ces deux sulfates sont isodimorphes, et par l'une de leurs formes ils sont isomorphes avec les sulfates de zinc et de magnésie. Il ne s'agit ici que des sulfates à 7HO. La forme ordinaire des cristaux de sulfate de nickel, de sulfate de zinc, etc., est un prisme rhomboïdal droit dont l'angle varie, pour ces diverses substances, de 90° 10' à 91° 30'. C'est donc une forme limite, et elle peut passer par une faible variation dans les angles des pans au prisme droit à base carrée. C'est, en effet, l'autre forme des cristaux de sulfate de nickel et de séléniate de zinc. M. Mitscherlich, qui a fait de si curieuses et si importantes observations sur les substances dimorphes, a fait voir que les cristaux rhombiques exposés au soleil se transformaient, après quelque temps, en cristaux quadratiques, même assez volumineux pour pouvoir en mesurer les angles.

⁽¹⁾ Les cristaux de sulfotricarbonate de plomb sont des tables minces hexagonales, biselées sur les bords. Tout annonce au premier aspect qu'ils appartiennent au prisme hexagonal régulier. En général, cependant, leur système est celui du prisme rhomboïdal oblique, comme l'attestent les phénomènes optiques. Aussi M. Brooke a-t-il puêtre induit en erreur, s'il ne s'est pas assuré directement que ses cristaux étaient réellement à un axe optique. L'École des Mines possède plusieurs échantillons de cette espèce minérale. M. Dufrénoy voulut bien me permettre de les étudier: ils sont tous à deux axes.

Le sulfate de nickel est trimorphe. Il cristallise à la température de 52 degrés et au-dessus en prismes obliques à base rhombe. Il offre alors la même forme que les sulfates de zinc et de magnésie lorsqu'ils cristallisent également audessus de 52 degrés. M. Haïdinger, qui le premier a observé ce fait, et M. Mitscherlich, qui l'a étudié de nouveau, ne donnent malheureusement pas les angles de cette troisième forme. J'ai essayé de l'obtenir, mais je n'ai pu me procurer que des cristaux trop petits pour en pouvoir mesurer les angles. Si cette troisième forme ne répond pas à un arrangement moléculaire très-différent de ceux qui correspondent aux deux premières formes, en d'autres termes, s'il y a simplement trimorphisme et non isomérie, je suis persuadé que l'inclinaison de la base sur les pans du prisme oblique ne différera que de 3 ou 4 degrés au plus de 90 degrés. Car ce prisme oblique devra être une forme limite. L'étude de la perte d'eau par exemple, à telle ou telle température, pourra servir à décider s'il y a isomérie, c'est-à-dire changement profond dans l'arrangement moléculaire.

Le rapport de la base à la hauteur dans les sulfates précédents, cristallisés en prismes rhomboïdaux droits, est très-sensiblement égal à 5.

Or, si l'on calcule l'angle que ferait avec la base du prisme une facette dont le signe serait $b^{\frac{1}{3}}$, on trouve 112°38′. L'angle de la base avec la face de l'octaèdre aigu du sulfate de nickel cristallisé dans le système du prisme droit à base carrée, est égal à 110° 40′. La différence de ces deux angles est de 1° 58′. Nous voyons encore ici que les dimensions moléculaires peuvent être regardées comme sensiblement égales, ou du moins sont dans un rapport simple, pour le prisme rhomboïdal et pour le prisme carré droit.

Grenat. - Idocrase.

Tous les minéralogistes allemands et anglais s'accordent pour dire que la composition chimique du grenat et de l'idocrase est la même, et que c'est là un autre exemple de dimorphisme. Chacun sait que le grenat appartient au système cubique, et l'idocrase au système du prisme droit à base carrée. Il y a donc ici dimorphisme avec forme limite; mais il faut, en outre, si les conclusions de ce travail sont justes, que le rapport des dimensions puisse être regardé comme le même dans les deux formes primitives. L'une de ces formes étant le cube, il est nécessaire que dans l'idocrase le rapport de la base à la hauteur soit trèssensiblement égal à 1. Or le rapport admis par les minéralogistes est celui de 25 à 13, ou celui de 12,5 à 13, en donnant le signe b^1 à la face $b^{\frac{1}{2}}$. En d'autres termes, il faut que l'angle de l'octaè dre $b^{\frac{1}{2}}$ soit voisin de l'angle de l'octaèdre régulier. La différence n'est que de 1º 47'.

Chlorure de naphtaline. — Chlorure de naphtaline monochlorée.

Ces substances ont été étudiées avec soin par M. Laurent, qui en a fait connaître aussi les formes cristallines. Je commencerai par décrire ces formes en citant les termes mêmes de son Mémoire.

"
Chlorure de naphtaline. — Les cristaux formés dans l'éther à 100 degrés sont des prismes courts, obliques, à base rhombe, qui se présentent tantôt avec une modification, tantôt avec une autre. Je les ai toutes réunies dans la fig. 9. La forme dominante est le prisme rhomboïdal CBB'. On rencontre toujours les modifications oo', dd' et rarement tt', ss', PP', AA'.

$$\begin{cases}
(22) \\
AB' &= 109^{\circ} \text{ o'} \\
CB \\
CB' &= 108.30
\end{cases}$$

$$\begin{cases}
CD'' \\
CD''' &= 121.40
\end{cases}$$

$$DD' &= 118. \text{ o} \\
BD \\
B'D' &= 129.50
\end{cases}$$

$$CA &= 113. \text{ o} \\
O'A &= 147. \text{ o} \\
\end{cases}$$

$$\begin{cases}
tc \\
t'c &= 144^{\circ} \text{ environ.} \\
\end{cases}$$

Malgré ces mesures, malgré la parfaite symétrie des modifications, il me reste des doutes sur le véritable système cristallin de ce corps. Après avoir comparé cette forme avec celle d'un autre composé, j'ai cru devoir prendre de nouvelles mesures; mais elles m'ont conduit aux mêmes résultats. Cependant, parmi les cristaux que j'examinais, j'en ai rencontré deux qui m'ont offert les facettes PP'et SS'; et les inclinaisons de ces facettes conduisent à un prisme oblique à base oblique:

$$SP = 139^{\circ} 30'$$

 $S'P' = 137.30$
 $SC = 92.0$
 $S'C = 88.0$

» Les mesures ont été prises plusieurs fois et n'ont jamais varié de plus de ½ degré.

CB ne devrait donc pas égaler	CB';
CD"	CD";
BD	B'D'

Tout porte à croire que M. Laurent a pris ses mesures sur des cristaux de deux sortes. Les angles CB, CB',... ne peuvent être égaux comme le fait observer M. Laurent, si

les angles SC et S'C sont différents; et comme ces derniers diffèrent de 4 degrés si les angles CB et CB' mesurés n'eussent pas été égaux, leur inégalité aurait certainement été manifeste au goniomètre. Aussi, je suis persuadé que si M. Laurent avait mesuré les angles CB, CB' sur les cristaux qui portaient les faces PP', il aurait trouvé CB différent de CB'. Très-probablement CB était égal à CB' dans les cristaux où CS était égal à CS'. En un mot, je prends pour exactes les mesures mêmes de M. Laurent, qu'il a répétées et prises avec soin, comme il le fait remarquer, et j'admets, par suite, que le chlorure de naphtaline est dimorphe, qu'il cristallise en prisme oblique à base rhombe et en prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle. Il est inutile d'ajouter, d'ailleurs, que le dimorphisme existe ici avec forme limite, et que les dimensions ou axes des deux formes cristallines primitives sont sensiblement égales.

Je ferai ici une remarque qui va nous être utile. En donnant à la face o le signe o¹, la face o² ferait avec la base C un angle compris entre 129 et 130 degrés.

Chlorure de naphtaline monochlorée.— « Ce chlorure, assez soluble dans l'éther, se dépose de ce liquide sous la forme de prismes droits à base rhombe dont la fig. 10 représente la forme dominante :

$$BB' = 109^{\circ}45'$$
 $AC \atop AC'$
 $BB' = 115.55$
 $CB \atop CB'$
 $BB' = 111.25$

» Quelquefois on rencontre diverses facettes que je réunis dans une seule fig. 11:

» Le chlorure de naphtaline monochlorée, cristallisé dans l'alcool, possède une forme tout à fait différente de la précédente, et qui appartient au système prismatique oblique à base rhombe :

$$\begin{array}{c}
BB' = 110^{\circ} \text{ environ.} \\
Cd'' \\
Cd'''
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Bd \\
B'd'
\end{array}$$

$$= 127 \text{ à } 128^{\circ} \dots$$

Je remarquerai que ces dernières mesures ne sont point assez précises pour que l'on puisse placer cette dernière forme dans le système du prisme oblique à base rhombe, plutôt que dans celui du prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle, si toutefois ces deux prismes étaient très-voisins comme nous en avons eu un exemple dans le chlorure de naphtaline.

M. Laurent place la première forme du chlorure de naphtaline chlorée dans le prisme droit à base rhombe. Mais, en réalité, cette forme peut tout aussi bien appartenir à un prisme oblique à base rhombe dont la face C, placée en avant, fig. 10, serait la base; et même, en adoptant

cette manière de voir, le chlorure de naphtaline monochlorée se trouve isomorphe avec le chlorure de naphtaline qui cristallise en prisme oblique à base rhombe. En
effet, la face C de derrière, fig. 10, fait avec la face C
placée en avant un angle égal à 128° 10'. C'est précisément,
comme je l'ai observé plus haut, l'angle que la face 0° ferait avec la base C dans le chlorure de naphtaline, fig. 9.
Ceci montre bien que l'un des systèmes du chlorure de
naphtaline est le prisme oblique à base rhombe; car, s'il
est isomorphe avec le chlorure de naphtaline monochlorée,
fig. 10, il est du même système que ce dernier, et la symétrie des faces, fig. 10 et 11, ne permet pas de placer
ces formes dans le système du prisme à base de parallélogramme obliquangle.

Quant à la forme, fig. 12, il est bien probable maintenant qu'elle est isomorphe avec celle du chlorure de naphtaline qui cristallise en prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle.

En résumé, les deux chlorures précédents sont isodimorphes, ce qui nous explique l'observation curieuse de M. Laurent, à savoir, que ces chlorures peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions sans que la forme cristalline change d'une manière sensible. Je reviendrai sur ce fait dans la Note que je publie à la suite de ce travail,

Pyrite. - Acide arsénieux. - Acide titanique.

Parmi les substances dimorphes j'ai cité la pyrite de fer, les acides arsénieux et antimonieux, l'acide titanique. Ni l'une ni l'autre de ces substances ne se prête aux considérations que je développe. Mais il est à remarquer que très-probablement ces substances nous offrent des exemples d'isomérie et non de dimorphisme. Je reviendrai dans un travail spécial déjà commencé, sur l'isomérie des acides arsénieux et antimonieux. La pyrite nous offre à coup sûr un exemple frappant d'isomérie. Chacun sait, en

être prévu à l'avance, et qu'il devra être recherché en général là où il y a forme limite. Beaucoup de substances minérales ont des formes limites sans avoir été encore trouvées dimorphes. Il en de même de plusieurs substances des laboratoires; on peut prédire que c'est parmi elles que l'on rencontrera de nouveaux exemples de dimorphisme, et on peut en outre prédire d'une manière approchée quelle sera l'autre forme, encore inconnue, que ces substances pourront présenter. Je citerai comme substances artificielles dont la cristallisation peut être variée, et où cette recherche sera plus facile, l'hyposulfate de baryte, et surtout le prussiate de potasse. Cette dernière substance, par ses angles et l'allure générale de sa forme ordinaire, est très-voisine du prisme carré droit. Cette substance peut être dimorphe, et elle cristallisera dans ce dernier système, si en effet elle est trouvée dimorphe. Quant aux substances minérales, un grand nombre sont des formes limites.

Note sur un travail de M. Laurent intitulé : Sur l'isomorphisme et sur les types cristallins ;

PAR M. L. PASTEUR,
Agrégé préparateur à l'École Normale.

M. Laurent, dans un travail publié en 1845 aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, a émis l'opinion que des substances pouvaient être isomorphes, quoique appartenant à des systèmes différents. Il suffisait que l'une des formes fût limite par rapport à l'autre. Il citait pour exemple les chlorures de naphtaline et de naphtaline monochlorée qui pouvaient s'unir en toutes proportions sans que la forme cristalline cessât d'être voisine de celle de l'un ou de l'autre des deux corps composants. A priori, on pourrait affirmer qu'une telle proposition est impossible si elle devait impli-

quer cette autre, que des molécules appartenant à deux systèmes différents, quoique très-voisines, peuvent s'associer, se juxtaposer les unes aux autres. Des molécules qui auraient la forme d'un prisme rectangulaire oblique ne pourraient pas, quelque faible que soit l'obliquité, ne fûtelle que d'une fraction de minute, se juxtaposer à des molécules en prisme rectangulaire droit; car une condition essentielle de la cristallisation, c'est que l'espace soit rempli, c'est qu'il n'y ait pas entre les molécules un vide de dimensions finies. Mais, en admettant l'opinion que j'ai développée précédemment, à savoir, que là où il y a forme limite, le dimorphisme est possible, non-seulement le fait énoncé par M. Laurent est réalisable, mais il est nécessaire. Le chlorure de naphtaline et le chlorure de naphtaline monochlorée, par cela même qu'ils ont des formes limites, sont tous deux dimorphes, ils sont de plus isodimorphes. Lorsqu'on les mêle et qu'on les fait cristalliser ensemble, des molécules de même forme et exactement de même angle sont ou peuvent être en présence : le type chimique est d'ailleurs le même. Nous sommes dans le cas ordinaire de l'isomorphisme, et voilà pourquoi j'ai dit que la proposition de M. Laurent était nécessaire.

J'aurai l'occasion ultérieurement de citer d'autres exemples d'isomorphisme dans des substances dont le système est différent, et j'apporterai des faits de divers ordres à l'appui des considérations que j'ai développées dans ce Mémoire. Les détails de ces faits trouveront mieux leur place dans un travail qui sera publié prochainement.

> IMPRIMERIE DE BACHELIER, rue du Jardinet, 12.

same a margery, societar sixe apparent, effore the base of action sairé, Le calorque de naphtaline et le chlorure de naphtes ing monoglored, par colamente qu'ils ous des-imme-











