

Notes Académiques de l'Académie d'agriculture de France

Academic Notes of the French Academy of agriculture

Authors

Hervé This

Title of the work

Des cristaux d'Auguste Laurent et des techniques d'analyse optique de Jean-Baptiste Biot furent directement à l'origine de la découverte de la chiralité par Louis Pasteur

Year 2021, Volume 12, Number 3, pp. 1-33

Published online:

3 December 2021,

<https://www.academie-agriculture.fr/publications/notes-academiques/n3af-note-de-recherche-des-cristaux-dauguste-laurent-et-des>

[Des cristaux d'Auguste Laurent et des techniques d'analyse optique de Jean-Baptiste Biot furent directement à l'origine de la découverte de la chiralité par Louis Pasteur](#) © 2021 by Hervé This is

licensed under [Attribution 4.0 International](#) 

Des cristaux d'Auguste Laurent et des techniques d'analyse optique de Jean-Baptiste Biot furent directement à l'origine de la découverte de la chiralité par Louis Pasteur

Crystals from Auguste Laurent and the optical analysis techniques from Jean-Baptiste Biot were directly responsible for the discovery of chirality by Louis Pasteur

Hervé This ^{1,2}

1 Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 0782 SayFood, 75005, Paris, France

2 Group of Molecular Gastronomy, Inrae-AgroParisTech International Centre for Molecular Gastronomy

Correspondance :
herve.this@inrae.fr

Résumé

L'histoire de la séparation de deux des acides tartriques par Louis Pasteur est compliquée, parce que (1) les noms des composés discutés ont changé au cours du temps, (2) les notions de « molécule » et d'« atome » n'étaient pas, au 19^e siècle, celles que nous avons aujourd'hui, (3) les textes historiques sont nombreux et parfois contradictoires, comme on le verra ici par des

exemples choisis, et (4) nombre de commentaires des travaux pastoriens ont été hagiographiques ou nationalistes, dès le vivant de Pasteur, propageant donc des informations erronées. Dans cet article, on établit notamment que, contrairement à une idée répandue, la séparation des deux types de cristaux de tartrates présents dans les mélanges

Note de recherche

racémiques n'a pas nécessité d'habileté ou d'acuité visuelle particulièrement remarquables, comme cela a été dit ; en revanche, Pasteur a dû apprendre les techniques de cristallisation, afin de former les gros cristaux (jusqu'à plusieurs centimètres de long) qu'il explorait par des techniques d'analyse optique alors modernes. Pasteur doit surtout être crédité d'opiniâtreté dans ses études de cette question, et son travail s'inscrit dans la longue histoire de l'acide tartrique et des tartrates, au cours de laquelle Jean-Baptiste Biot et Auguste Laurent, notamment, ont joué un rôle primordial, souvent mésestimé. Enfin la reconnaissance des divers acides tartriques et des divers tartrates n'est ni le début, ni la fin de l'histoire de la chiralité.

Abstract

The history of Louis Pasteur's separation of two kinds of tartaric acids is complicated, because (1) the names of the compounds discussed changed over time, (2) the notions of molecule and atom in the 19th century were not those we have today, (3) the historical texts are numerous and sometimes contradictory, as will be seen here by selected examples, and (4) many of the commentaries on Pasteur's work have been hagiographic or nationalistic, as early as Pasteur's lifetime. In particular, this article establishes that, contrary to popular belief, the separation of the two types of tartrate crystals present in the racemic mixture did not require particularly remarkable skill or vision, as has been stated; instead, Pasteur must have learned the techniques of crystallization, in order to form the crystals (which were several centimeters long) he was exploring by then-modern optical analysis techniques. Pasteur must above all be credited with persistence in his studies of this question, and his work is part of the long history of tartaric acid and tartrates during which Jean-Baptiste Biot and Auguste Laurent, in particular, played a primordial role, often underestimated. Finally, the recognition of the various tartaric acids and tartrates is neither the beginning nor the end of the history of chirality.

Mots clés

Jean-Baptiste Biot, Auguste Laurent, Louis Pasteur, dissymétrie, chiralité, histoire des sciences, tartrates

Keywords

Jean-Baptiste Biot, Auguste Laurent, Louis Pasteur, disymetry, chirality, history of sciences, tartrates

Introduction

Acides tartrique, racémique, paratartrique, dextroracémique, lévoraçémique... Tartrates, racémates, paratartrates, thannates, bitartrates, hydrogénotartrates... Activité optique, polarisation rotatoire... Asymétrie, dissymétrie, chiralité... Il y a de quoi se perdre dans ces dénominations, pour certaines périmées, tout comme on se perd dans les récits contradictoires des découvertes initiales qui ont conduit aux études de ce qui est aujourd'hui nommé « chiralité » (Mislow, 1999 ; Dunitz, 2019 ; Petitjean, 2020). De surcroît, les textes hagiographiques ont obscurci l'histoire de l'étude des acides tartriques et de leur influence sur la lumière (« activité optique »), notamment en laissant imaginer une habileté manuelle extraordinaire et une acuité visuelle particulièrement aiguë de Louis Pasteur (1822-1895), qui aurait, par un tour de force scientifique, trié les divers acides tartriques, sous le microscope, à la pince (Vallery Radot, 1922 ; Dri, 1999).

Dans le présent article, qui arrive après une longue série d'études de la question du « dédoublement des tartrates » (Gal, 2008, 2011, 2017, 2019 ; Flack, 2009), on veut montrer que c'est plutôt une bonne connaissance de la cristallographie, fondée sur une série de découvertes de physique à propos de la polarisation de la lumière, qui a permis à Pasteur de faire un progrès - et un seulement - dans une longue série d'études scientifiques qu'il n'a pas initiée et à laquelle il n'a pas mis le point final. On notera que le réexamen de cette histoire est



Figure 1. Cristaux de tartre du vin (crédit Lamiot, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons).

une entreprise risquée, au regard des controverses qui ont touché la question des apports de Pasteur (Geison, 1995 ; Gal, 2018) à la chiralité : « *Ne touchez pas aux idoles, il vous en restera de l'or aux doigts* » (Flaubert, 1857).

Ici, nous présentons des faits historiques, notamment à ceux qui ne sont ni chimistes, ni physiciens, en espérant que les autres trouveront des informations précises, parfois nouvelles et toujours référencées, assorties de quelques extraits importants des publications de certains des contributeurs principaux à la question de ce qui est aujourd'hui nommé « chiralité » (Thomson, 1893 ; Bentley, 1995). Le parti a été pris de donner les avancées dans l'ordre chronologique, afin de montrer les alternances en chimie et en physique ; un tableau synthétique des travaux est donné, et l'on arrête l'histoire avec les discussions relatives à la découverte de l'acide tartrique « méso ».

Dans tout le texte, les terminologies périmées, quand elles sont discutées de textes anciens, tout comme les terminologies anciennes ou communes quand elles sont ambiguës, sont signalées par des guillemets. La totalité des extraits les plus longs est donnée en « Matériels supplémentaires ».

Les débuts de la chimie du « tartre du vin »

Le dépôt cristallin qui se forme dans les tonneaux de vin (du latin *tartarum*, qui signifie « dépôt ») était déjà étudié par les alchimistes du Moyen Âge (Delépine, 1935 ; Pobeguïn, 1949 ; Hulliger, 1994) (figure 1) : par des recristallisations successives dans l'eau, ils en extrayaient une matière blanche, nommée « crème de tartre », ou « pierre de vin », ou encore « tartre du vin », qu'ils savaient distinguer du « tartre » plus courant qu'est le carbonate de calcium, déposé notamment dans les canalisations (Manzola et Ben Amor, 2001).

Les opérations de recristallisation effectuées jadis par les alchimistes restent pratiquées dans les laboratoires de chimie modernes (Baumé, 1763 ; Bohm, 1985), parce qu'elles permettent de purifier des composés, les molécules ou ions s'empilant régulièrement sur les germes, ce qui exclut souvent des molécules ou ions d'autres nature (on verra plus loin combien cette observation apparemment anodine fut essentielle pour les travaux de dédoublement des tartrates). Aujourd'hui encore, tous les chimistes apprennent, au cours de leurs études, à produire des monocristaux de grande taille, réguliers, par des cristallisations lentes, que celle-ci résultent d'un chauffage suivi d'un lent refroidissement ou qu'elles soient la conséquence d'une lente évaporation. La compétence est si essentielle que, par exemple, une compétition de croissance de monocristaux est organisée annuellement par l'Institut de chimie du Canada (Institut de chimie du Canada, 2019).

Certaines cristallisations s'obtiennent par chauffage d'une solution (avec un solvant, et des solutés, parmi lesquels le composé d'intérêt), puis d'un refroidissement : on se fonde alors sur la propriété du composé d'intérêt d'être plus soluble dans le solvant liquide chaud que dans le même solvant froid : le mouvement des molécules en phase liquide étant plus rapide à haute température, les molécules du soluté en solution dans le solvant chaud ont une énergie supérieure à l'énergie d'association à un germe

Note de recherche

solide, de sorte qu'elles restent en solution. Lors du refroidissement de la solution, l'énergie (notamment cinétique) des molécules du solvant et du soluté diminue, de sorte que, quand l'énergie des molécules de soluté devient inférieure à l'énergie d'association à la surface du solide, les molécules de soluté se disposent aux positions énergétiquement favorables de la surface des cristaux et font croître ces derniers, les impuretés restant exclues, en solution (Gibbs, 1906 ; Kelton et Greer, 2010 ; Tipeev *et al.*, 2018). On les élimine avec la solution mère par une simple filtration, qui retient les cristaux du soluté d'intérêt (dans cette dernière description, on a évoqué des molécules, mais l'idée vaut aussi pour des ions).

La mise en œuvre de la cristallisation nécessite du soin, de l'observation, de l'imagination, de l'habileté, de l'expérience (CU Boulder, 2021). Par exemple, l'ajout de solvant chaud gagne à être limité à la solubilisation du solide à purifier. En outre, si l'on refroidit trop vite, des impuretés subsistent entre les nombreux petits cristaux formés ; or, de petits cristaux ayant un rapport surface sur volume supérieur à celui de gros cristaux, des impuretés localisées à la surface des cristaux seront nombreuses à être piégées dans la masse cristallisée quand le refroidissement sera trop rapide. Sans compter que l'on forme alors de nombreux petits cristaux, plus difficiles à étudier, au lieu de former les gros cristaux réguliers visés.

Une autre technique classique de cristallisation est l'évaporation, libre ou ralentie. Cette technique, qui est proposée dans des « boîtes de petit chimiste » (Sentosphère, 2021) et, aussi, lors de séances de travaux pratiques de l'enseignement secondaire ou supérieur (Académie de Reims, 2014), consiste à coller un petit monocristal au bout d'un fil qui trempe dans une solution que l'on fait évaporer lentement (Hulliger, 1994) ; la concentration en composé d'intérêt dans la solution, quand elle augmente en raison de l'évaporation du solvant, conduit au dépôt des molécules du soluté sur le cristal en croissance. On peut améliorer cette technique élémentaire en plaçant le récipient qui contient la

solution du composé à cristalliser dans un récipient plus grand, fermé, de sorte que le solvant s'évapore plus lentement du récipient interne, après avoir saturé l'air au-dessus de la solution de cristallisation, ce qui favorise la formation de gros monocristaux (Mullin, 2001).

Pour en revenir au tartre du vin, il est utile d'indiquer que, le plus souvent, il est principalement fait de cristaux d'un composé qui est couramment nommé (+)-hydrogénotartrate de potassium, ou encore bitartrate de potassium, ou tartrate de monopotassium (Junnickel et McCormach, 1996), mais que les règles de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA en français, IUPAC en anglais) recommandent plutôt de nommer sans ambiguïté (2R, 3R)-dihydroxybutanedioate de potassium ; le nom (+) tartrate de potassium reste couramment utilisé (Cross et Klyne, 1976) (figure 2).

Toutefois on sait aujourd'hui que le tartre du vin a une composition qui varie selon les conditions de température et d'acidité : le (+) tartrate de potassium est mêlé à plus ou moins d'hydrogénocarbonate de calcium et - nous le verrons plus loin - à d'autres composés qui étaient jadis confondus avec lui.

Les études du tartre du vin conduisirent à la découverte d'un sel analogue, le « tartrate double de sodium et de potassium » par le pharmacien Élie Seignette (1632–1698), entre 1648 et 1663. Aujourd'hui surnommé sel de Seignette ou sel de Rochelle, ce composé fut étudié par le chimiste berlinois Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782), en 1764, alors qu'il cherchait des différences entre les bases (ou alcalis) et les sels, distinguant la soude (hydroxyde de sodium) et la potasse (hydroxyde de potassium), comprenant que le chlorure de sodium (qui forme l'essentiel du sel de table) peut s'obtenir par réaction d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium, observant que les composés qui contiennent du potassium colorent une flamme en bleu-violet, alors que la présence de sodium conduit à une flamme jaune. Au cours de ces études, Marggraf explora aussi le tartre du vin, qui,

Note de recherche

malgré sa réputation d'être acide, semblait aussi être une base (Lenartsson, 2020).

Auparavant Stephen Hales (1677-1761) avait obtenu de l'« air fixé » (du dioxyde de carbone) en faisant réagir des acides avec du « tartre » (Thorpe, 2015, 2021) : un tiers de la masse du tartre était perdue sous forme gazeuse. Ce « tartre » était le carbonate de potassium, et non celui du vin, fait de tartrates, mais les travaux de Hales conduisirent le chimiste britannique Henry Cavendish (1731-1810) à chercher la quantité de base (« alcali ») dans le « tartre soluble » (le tartre du vin) (Partington, 1951), puis Marggraf à ajouter de la chaux (hydroxyde de calcium) au tartre du vin, produisant un composé nouveau (Marggraf, 1762 ; Szabadváry, 1966) : le « tartrate de calcium ».

En 1769, l'étude du tartre du vin fut prolongée par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), qui fit agir de l'acide sulfurique sur le produit obtenu par Marggraf, produisant un acide qu'il nomma *acidum tartari*, ou « acide tartrique ». Dès 1771, le pharmacien Hilaire Marin Rouelle, dit Rouelle le Cadet (1718-1779), fit usage de cet acide comme médicament et - surtout - pour fixer la couleur des textiles (Nicolle, 1969). D'où la création de sociétés qui produisirent cet acide : nous verrons plus loin comment cette activité industrielle conduisit à la découverte de ce que nous nommons aujourd'hui la « chiralité ».

À ce stade du texte, il devient nécessaire de confronter la terminologie d'« acide tartrique » aux données actuelles : la chimie moderne a appris que trois composés différents ont la même formule brute $C_4H_6O_6$ (on parle aussi de formule élémentaire, puisqu'elle n'indique que les proportions des divers éléments) et la même formule semi-développée $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$ (les lettres C, H, O désignent respectivement des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène). Jadis ces trois composés différents étaient tous indistinctement nommés « acide tartrique », mais, comme indiqué rapidement plus haut, si ce terme reste utilisé, la base du nom internationalement reconnu est « acide 2, 3-dihydroxy-butanedioïque ». Pour distinguer les trois composés qui ont la même

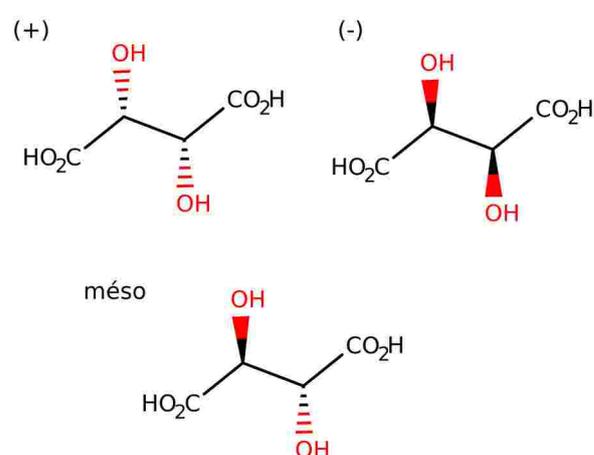


Figure 2. Les trois acides tartriques. Les liaisons chimiques représentées par de simples barres sont dans le plan du dessin ; les liaisons en gras pointent vers l'avant, et les liaisons en pointillés sont vers l'arrière (Juvin et al., 2021). L'établissement de telles formules a notamment nécessité de comprendre que les atomes de carbone étaient « tétravalents », à savoir qu'ils pouvaient établir des liaisons avec quatre atomes voisins, formant des structures tétraédriques. Grâce à ce travail d'August Kekule, puis de ses élèves James Dewar, Wilhelm Körner, Joseph Le Bel et Jacobus Henricus Van't Hoff, les chimistes purent comprendre - bien après le travail de Louis Pasteur sur les acides tartriques et les tartrates - que si les quatre substituants d'un atome de carbone sont tous différents, alors l'assemblage tétraédrique n'est pas superposable à son image dans un miroir. C'est ce qui explique notamment que deux des trois acides tartriques soient images l'un de l'autre dans un miroir (crédit H. This).

formule élémentaire ou semi-développée, et qui étaient jadis confondus, on doit ajouter des précisions : deux d'entre eux, qui sont images l'un de l'autre dans un miroir (comme une main gauche est l'image de la main droite par réflexion), sont désignés par les préfixes

Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France
 Academic Notes from the French Academy of Agriculture
 (N3AF)
 Note de recherche

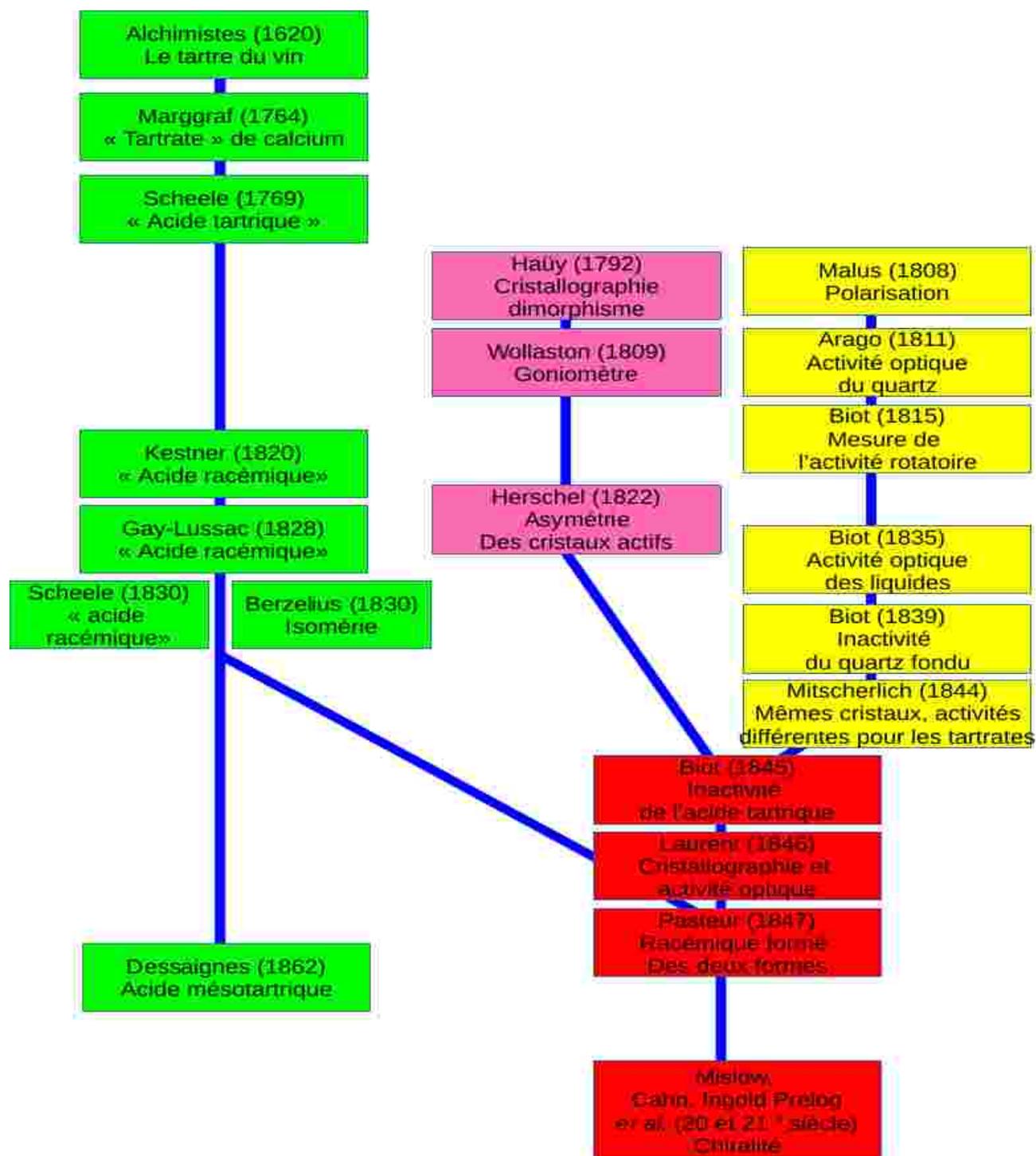


Figure 3. Arbre des développements scientifiques principaux qui ont conduit à la découverte de la chiralité. Nombre de travaux sont omis, tels ceux de Henri Braconnot (1780-1855), de Justus Liebig (1803-1873), de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) ou d'Edmond Frémy (1814-1894), sur les transformations de l'acide tartrique au cours du chauffage (Frémy, 1838) (crédit H. This).

respectifs (2R, 3R)-(+) et (2S, 3S)-(-) (Cross et Klyne, 1976), et le troisième (2R, 3S), qui correspond à une répartition différente des atomes dans l'espace, est nommé méso (figure 2). Dans la suite de ce texte, nous utilisons respectivement les désignations (+) et (-) au lieu de (2R, 3R)-(+) et (2S, 3S)-(-), par simplicité.

Cristaux et lumière

Alors que les chimistes exploraient ainsi le tartre du vin et ses dérivés, les physiciens forgeaient progressivement les méthodes de caractérisation des cristaux et des composés en solution. Il y eut deux types de développements parallèles : la cristallographie, et l'étude de la lumière polarisée (figure 3).

Ainsi, en 1792, René Just Haüy (1743-1822), pionnier de la cristallographie, avait commencé une série d'études, après avoir observé qu'un cristal rhomboédrique cassé laissait apparaître un cristal rhomboédrique plus petit, et il en était venu à proposer que les cristaux soient formés par la juxtaposition de petites unités toutes identiques, qu'il avait nommées « molécules intégrantes », des particules minuscules qui auraient eu une composition chimique fixe et une forme géométrique caractéristique, dite « primitive » (Haüy, 1792, 1801, 1808, 1809 ; Dolomieu, 1801 ; Kunz, 1918 ; Kubinga, 2012) :

« Or, la division du crystal en petits solides similaires a un terme, passé lequel on arriveroit à des particules si petites, qu'on ne pourroit plus les diviser, sans les analyser, c'est-à-dire, sans détruire la nature de la substance. Et je m'arrête à ce terme et je donne à ces corpuscules que nous isolerions si nos organes ou nos instrumens étoient assez délicats, le nom de "molécules intégrantes". Il est très probable que ces molécules sont les mêmes qui étoient suspendues dans le fluide où s'est opéré la cristallisation » (Haüy, 1792).

On observera ici la terminologie « molécules intégrantes », et non l'expression « cellules intégrantes » qui apparaît dans certains commentaires historiques, mais ne figure pas

dans les deux textes les plus anciens de Haüy.

Ce dernier avait également découvert que la même composition chimique élémentaire pouvait conduire à des formes cristallines différentes, et il avait introduit le terme de « dimorphisme », pour désigner cette situation. Le carbonate de calcium fut le premier exemple de composé présentant un dimorphisme, apparaissant sous forme d'aragonite ou sous forme de calcite. Selon Haüy, deux cristaux ayant la même composition chimique et la même structure en termes de « molécules intégrantes » n'auraient pu qu'avoir une forme cristalline unique. Toutefois Haüy avait identifié des exceptions à sa règle : quelques cristaux de quartz présentaient des faces plus inclinées que d'autres, et il avait nommé « plagièdres » ces cristaux asymétriques, les subdivisant en « gauches » et « droits » selon l'orientation des faces.

En 1808, Etienne-Louis Malus (1775-1812) découvrit que la lumière réfléchie contracte de nouvelles propriétés qui la distinguent de la lumière que transmettent les corps lumineux (Arago, 1859 ; Kahr, 2018). Selon François Arago (1786-1853), la découverte eut lieu rue d'Enfer, à Paris : Étienne Louis Malus regardait les rayons du Soleil réfléchis par les fenêtres du palais du Luxembourg à travers un cristal biréfringent, et au lieu de voir les deux images brillantes qu'il attendait, il n'en perçut qu'une. Étonné, il comprit qu'il y avait là un phénomène différent de la biréfringence, découverte par le Danois Rasmus Bartholin en 1669 (Bartholin, 1669). Ce même jour, Malus, utilisant la lumière d'une bougie, parvint à établir ce qui a été nommé « loi de Malus », laquelle stipule que l'intensité d'une lumière polarisée linéairement varie, après la traversée d'un analyseur linéaire, comme le carré du cosinus de l'angle entre la direction de polarisation et la direction de l'analyseur. Il nomma « polarisation » la modification que la lumière subit au cours de la réflexion (Malus, 1808). On verra que Pasteur fut en quelque sorte le petit-fils scientifique de Malus, Jean-Baptiste Biot (1774-1862) en ayant été le fils.

Note de recherche

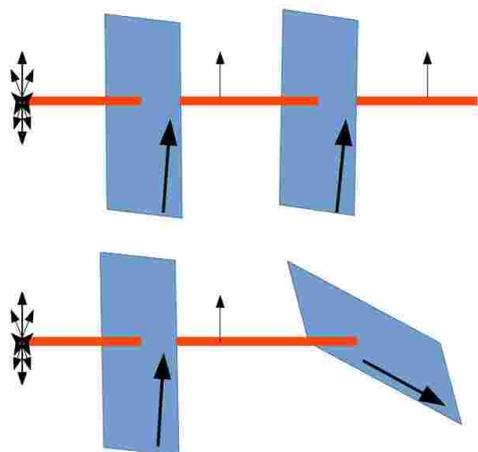


Figure 4. La lumière naturelle (faisceau rouge) n'est pas polarisée. Quand elle traverse un filtre polarisant (premier parallélogramme bleu en haut à gauche), la lumière filtrée est polarisée (flèche noire). Si cette lumière atteint un second filtre polarisant de même direction que le premier (second parallélogramme en haut à droite), elle en sort sans modification (dans un cas idéal sans absorption). En revanche, quand la lumière initialement polarisée atteint un filtre polarisant perpendiculaire au premier (en bas à droite), alors aucune lumière n'est transmise (crédit H. This).

Pour la compréhension de ce qui suit, il est utile de signaler que la lumière peut être décrite par la vibration d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux, et tous deux perpendiculaires à la direction de propagation de la lumière. Quand cette dernière traverse un filtre dit polarisant, la direction du champ électrique (par exemple) devient fixe. Quand on dirige cette lumière polarisée sur un filtre polariseur perpendiculaire au premier, elle ne le traverse pas ; mais si on interpose, entre les deux filtres ainsi croisés, un matériau qui fait tourner la polarisation de la lumière d'un certain angle, alors il faut tourner le second filtre d'un angle différent de 90 degrés pour bloquer toute la lumière (figure 4).

En 1809, les études de cristallographie furent

facilitées quand, grâce à des progrès dans la fabrication des lentilles, des miroirs et de la mécanique, le physico-chimiste britannique William Hyde Wollaston (1766-1828) mit au point le goniomètre à réflexion (Mascarenhas, 2020 ; Usselman, 2021) : cet instrument permet des mesures d'angles précises de l'inclinaison des facettes des cristaux, même pour de petits échantillons, en utilisant ces facettes comme miroir. Pour les mesures, un cristal était initialement immobilisé par de la cire sur un berceau monté sur un axe, cet axe étant lié à un disque d'un cercle gradué en degrés et équipé d'un vernier, pour plus de précision. Après avoir ajusté l'orientation du cristal pour que de la lumière soit réfléchi par une de ses faces, on positionne le cercle à zéro, puis on fait tourner le montage jusqu'à observer la réflexion sur l'autre face. On mesure ainsi des angles à la minute d'angle près (Turner, 1998). Plus tard, les cristaux furent placés entre deux pointes que l'on pouvait rapprocher à l'aide d'une vis micrométrique (figure 5).

En 1811, ce sont à nouveau les études de la polarisation de la lumière qui progressent : Arago découvre ce que l'on nomme aujourd'hui la « polarisation rotatoire », ou l'« activité optique », du quartz cristallin (Arago, 1811 ; Arago, 1865 ; Rosmorduc, 1984 ; Ruchon, 2005), alors qu'il s'intéresse initialement aux couleurs des lames minces, sujet initialement étudié au 17^e siècle par les physiciens Robert Boyle (1627-1691), Robert Hooke (1635-1703) et Isaac Newton (1642-1726), puis repris en 1802 par Thomas Young (1773-1829), et en 1807 par John Frederick William Herschel (1782-1871). Il utilise divers matériaux transparents, s'employant à retrouver « l'échelle des teintes » décrite par Newton. Au cours de son étude, il rencontre des effets différents de ceux qu'il avait observés précédemment et qu'il englobe dans un premier temps sous l'appellation de « polarisation colorée » (Arago, 1817). Plus précisément, il constate deux effets différents : l'un avec une plaque de talc de Moscovie ; l'autre avec une plaque de quartz « coupée

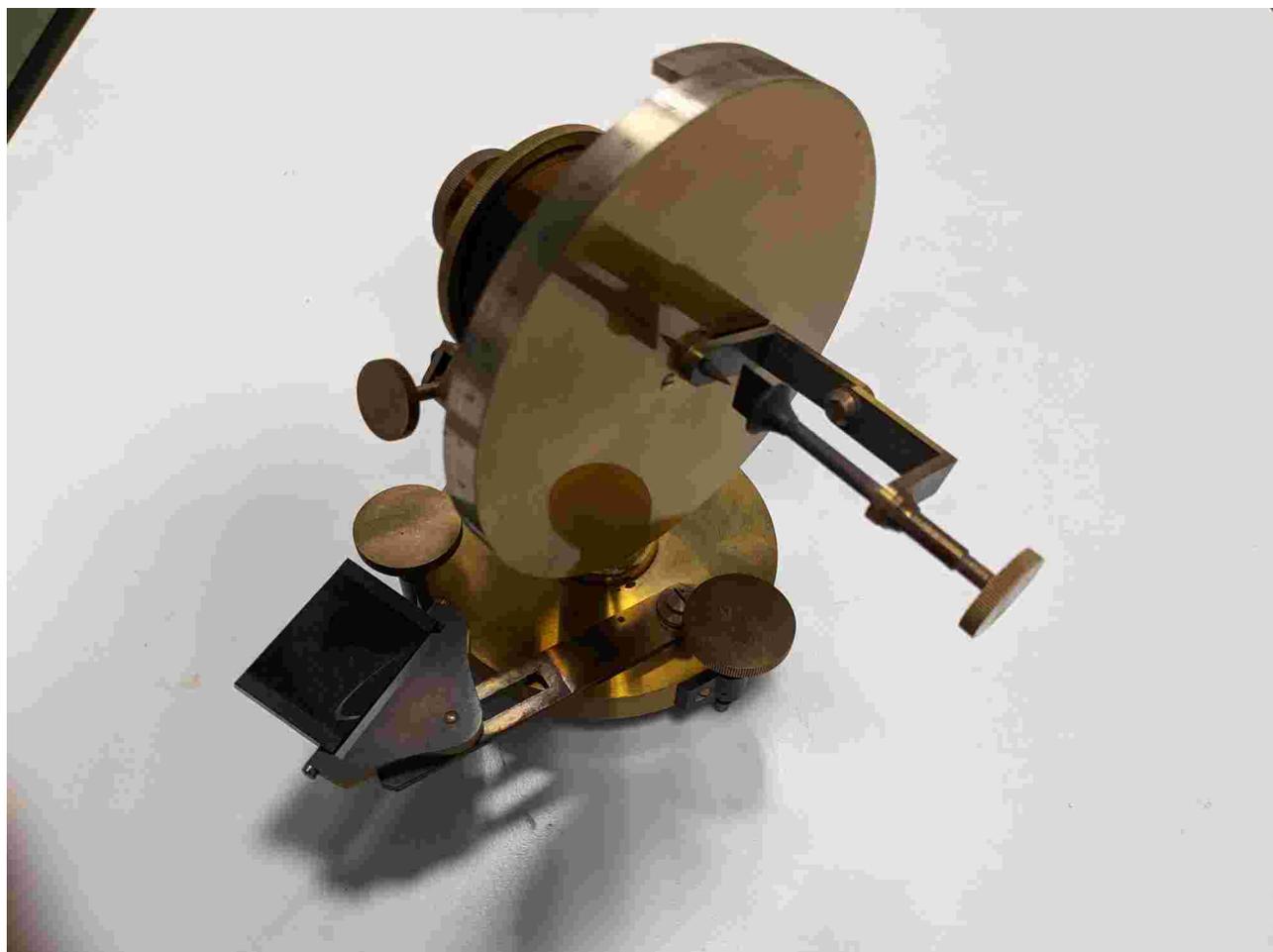


Figure 5. Goniomètre plus perfectionné que l'instrument initial de Wollaston : les cristaux sont placés entre les deux pointes à droite du disque. On compare la lumière qui arrive sur une face supérieure d'un cristal à la lumière qui vient du miroir noir en bas à gauche (crédit H. This).

perpendiculairement aux arêtes du prisme hexaèdre », c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe optique, comme on le dira ultérieurement. Le premier effet sera ensuite nommé « polarisation chromatique », le second - qui nous intéresse ici - « polarisation rotatoire ».

Arago montre expérimentalement que l'apparition des deux phénomènes est due à l'utilisation de la « lumière du ciel bleu » qu'il avait auparavant découverte être partiellement polarisée, contrairement à celle que diffuse un ciel couvert. Sa technique était la suivante : la lumière polarisée traversait la plaque de quartz, puis elle était analysée à l'aide d'une lunette à prisme

introduite par Alexis-Marie Rochon (1741-1817). Il obtenait deux images colorées, les deux couleurs étant complémentaires :

« La couleur de chaque image ne varie pas quand on fait tourner la plaque de quartz dans son plan. Quand on tourne l'analyseur de 18° dans un certain sens, l'une des images, qui était d'abord rouge, par exemple, devient successivement orangée, jaune, jaune verdâtre, vert bleuâtre, violacée et enfin rouge ; l'autre image reste toujours complémentaire sans qu'aucune d'elle passe jamais par une teinte neutre » (Mascart, 1891).

Arago interprète qu'à chaque couleur

Note de recherche



Figure 6. Jean-Baptiste Biot (1774-1862).

correspondrait une catégorie de « molécules de lumière » : on voit ici combien l'emploi du mot « molécule » était peu fixé, à l'époque, différant considérablement de l'acception de Haüy et de Dolomieu. La traversée du quartz entraînerait une rotation des axes de ces « molécules », rotation différant avec la couleur, d'où la dispersion observée (Arago, 1811).

Jean-Baptiste Biot (1774-1862) fut immédiatement intéressé par la découverte d'Arago, et il se lança dans l'exploration des lois de la « polarisation rotatoire », et cela jusqu'à sa mort en 1862 (figure 6).

Tout d'abord, il mit au point, pour le suivi de la rotation de la polarisation de la lumière à travers les cristaux (Biot, 1811), un montage qu'il conserva ensuite à quelques améliorations près (figure 7). Le polariseur était un miroir d'obsidienne, adapté sur une monture à l'une des extrémités d'un tube métallique (destiné à éviter des lumières parasites). Son inclinaison sur l'axe du tube était réglable à l'aide d'un petit cercle,

polarisant rectilignement le rayon réfléchi, dirigé suivant cet axe. L'autre extrémité du tube portait une monture semblable à la précédente. Sa rotation était repérée par un index sur un cercle gradué. De plus, cette monture portait un disque annulaire, inclinable d'un angle connu autour d'une perpendiculaire à l'axe du tube. C'est sur cet anneau que se fixait la lame cristalline à étudier.

Si Biot a toujours conservé le miroir comme dispositif polariseur, il a employé successivement différents analyseurs : un miroir dans son premier montage de 1811, puis un prisme de spath d'Islande (un carbonate de calcium), puis différents types de prismes biréfringents. Il en est de même de ses contemporains, mais, après 1828, le prisme introduit par le physicien anglais William Nicol (1770-1851) a été de plus en plus fréquemment utilisé, tant comme polariseur que comme analyseur.

Les créateurs de la cristallographie avaient considéré la biréfringence optique comme une particularité de certains cristaux, mais ils n'avaient pas établi de rapport entre cette propriété et la structure des matériaux concernés (Metzger, 1969). Biot, lui, s'intéressa attentivement au sujet, considérant que « ces phénomènes, lorsqu'ils se manifestent dans les corps solides avec les caractères de continuité qui leur sont propres, attestent l'existence d'un mode d'arrangement pareillement continu et fixe ; en un mot ils décèlent un système cristallin intérieur ; ils peuvent, en conséquence, servir pour constater cet état des corps » (Biot, 1816).

C'est porté par cette hypothèse sur la constitution de la matière qu'il découvre que la polarisation change quand la lumière traverse certains liquides organiques, tels l'essence de térébenthine, « l'huile essentielle de laurier », « l'huile essentielle de citron » ou le camphre en solution dans l'éthanol (Biot, 1815 ; Thomson, 1904). Pour explorer le phénomène, il modifie le tube métallique qui évitait les lumières parasites dans son premier montage, afin d'y mettre le liquide à analyser. En 1818, Thomas Johann



Figure 7. Un polarimètre à prisme pour l'étude des liquides. L'observateur regarde, dans l'oculaire à gauche de l'appareil, la lumière qui est polarisée par l'objectif à droite. Le cylindre central (placé dans un berceau) contient la solution à analyser. On tourne un filtre polarisant solide du disque (gradué) jusqu'à ce que plus aucune lumière n'arrive à l'œil (crédit H. This).

Seebeck (1770-1831) retrouve le phénomène pour des solutions de sucres (Frankel, 1976), tandis que, cette même année, Biot met en évidence l'existence de deux sortes de quartz, l'une qui provoque une rotation de « l'axe de polarisation » de la lumière vers la droite, l'autre vers la gauche (Biot, 1818). Il pense que les effets rotatoires du quartz traduisent

des caractéristiques de sa constitution, mais l'activité optique de certains liquides et, notamment, de certaines solutions lui font supposer que, dans ce cas, la propriété était d'origine « moléculaire ». Le phénomène, écrit-il, est dû à « une faculté propre à ces molécules indépendamment de leur état d'agrégation » (Biot, 1817).

La question des molécules, des atomes, des corpuscules, des particules

Dans le texte de Biot (1817), on retrouve donc le mot « molécule », que nous avons vu utilisé plusieurs fois et dont l'acception changeante, au cours des temps, complique la compréhension des progrès de la chimie. Il faut insister, pour bien dire que le concept de « molécule » n'avait pas initialement, et notamment pour Biot, la signification que nous lui donnons aujourd'hui (Fleck, 1963 ; Mauskopf, 1976 ; Fernandez, 2009 ; Banchetti-Robino, 2013). Les contemporains de Biot utilisaient indifféremment les mots « molécule », « corpuscule », « particule ». Le mot « atome », lui, révélait souvent l'adhésion à la théorie atomique de John Dalton (1766-1844), alors controversée parce que spéculative. En effet, après la transformation de la chimie en une science moderne, quantitative, principalement par Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), les chimistes avaient découvert des « lois » (lois des « proportions définies » et des « proportions multiples »), fondées sur la constance des proportions des « corps simples » contenus dans les « composés chimiques ». Par exemple, quelle que soit la masse d'eau considérée, le rapport entre la masse d'hydrogène et la masse d'oxygène entrant dans la composition de l'eau est toujours de 1 pour 8.

En modernisant l'antique théorie « atomique » des Grecs Leucippe et Démocrite, Dalton avait donné à la chimie une base dont un élément essentiel était une liste de « poids atomiques » (Fleck, 1963). Toutefois ces poids ne pouvaient être, à cette époque, connus que par leurs rapports, car on ne disposait alors d'aucune expérience donnant un ordre de grandeur des véritables poids atomiques. Il y avait même souvent des hésitations à propos de ces rapports, et, par exemple, les valeurs données par Dalton pour les corps que nous nommons « divalents » étaient souvent la moitié des valeurs connues aujourd'hui : par exemple, avec $H = 1$, on avait $O = 8$ (aujourd'hui, pour une masse de 18 grammes d'eau, on sait qu'il y a 2 grammes d'hydrogène et 16 grammes d'oxygène, la formule H_2O

reconnaissant que la molécule d'eau comporte deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène). C'est à la suite des travaux de Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) sur les combinaisons gazeuses, et après de nombreuses études et débats, que les chimistes arrivèrent finalement à préciser les notions d'atome et de molécule telles qu'on les emploie maintenant, fondées sur la notation atomique, mais, notamment en 1848, quand Louis Pasteur dédoublait l'acide tartrique racémique, la théorie atomique était peu acceptée des chimistes (Fleck, 1963 ; Gal, 2017).

Le physicien britannique Oliver Lodge (1851-1940) a témoigné en 1912, soit 64 ans après le travail de Pasteur sur les tartrates (traduction personnelle) : « *Bien que les chimistes aient essayé de se représenter le type d'arrangements ou de groupes d'atomes qui permettraient de rendre compte des propriétés des molécules - notamment leur organisation dans les cristaux et l'inclinaison des faces de ces derniers -, ces mêmes chimistes ont toujours eu la prudence de dire que ces dessins étaient seulement des représentations qui ne devaient pas être considérées littéralement et qui ne correspondaient pas à la réalité ; il fallait les prendre plus ou moins métaphoriquement, d'une manière allégorique, plutôt que comme des données réelles. En fait, on doutait généralement que les arrangements puissent être jamais perçus, et il y avait beaucoup de scepticisme, au moins chez quelques chimistes, à propos de ce que les " atomes de matière " puissent être autre chose qu'une expression utile » (Lodge, 1912 ; Fleck, 1963).*

Pour mieux interpréter les termes d'atome et de molécule, au 19^e siècle, il est bon de rappeler que les idées prévalentes sur la structure des « molécules » dans les cristaux dérivait parfois de l'école d'Adrien-Marie Ampère (1775-1836) qui voyait les « molécules » comme des polyèdres réguliers convexes. Mauskopf (1976) a établi que, au plus fort de son influence, la vision d'Ampère n'a été soutenue que par un petit groupe de scientifiques enclins à la spéculation, sans influence en dehors de ce

Note de recherche

cercle restreint. On connaissait des composés qui avaient la même composition élémentaire (en termes d'éléments chimiques, donc) et des propriétés chimiques et physiques différentes (des « isomères »), mais on n'avait pas de théorie pour expliquer ce phénomène.

Insistons pour bien montrer que l'on ne doit pas lire le mot « molécule » des textes du 19^e siècle avec notre acception actuelle, car nous verrons combien il faut éviter de penser que Pasteur fut prescient à propos de chiralité : en 1849, soit un an après le travail de Pasteur qui marquera la fin de l'histoire considérée ici en détails, le physicien écossais William Rankine (1820-1872) avait proposé l'hypothèse de « tourbillons moléculaires », qui auraient été des noyaux entourés d'atmosphères élastiques. Toutefois le modèle présentait des défauts, et la présence de l'atmosphère élastique autour des noyaux était arbitraire. Puis, en 1867, William Thomson (1824-1907 ; il est également connu sous le nom de Lord Kelvin, qu'il prit quand il fut anobli en 1866) proposa que le « vrai atome » soit un tourbillon dans un liquide parfait, ce dernier étant l'« éther », un fluide qui aurait rempli l'espace et dont l'existence fut supposée jusqu'aux réfutations expérimentales de la fin du 19^e siècle (Michelson et Morley, 1887). Il associait ainsi la discontinuité de la matière à une certaine continuité. Cette théorie fut bien reçue dans le milieu scientifique, mais Fleck (1963) ne parvint pas à savoir si ce fut en raison d'une valeur reconnue de la théorie ou en raison de l'influence scientifique de Thomson.

En tout cas, à l'époque des études des acides tartriques par Biot, Laurent et Pasteur, la nature des composés organiques était mystérieuse (Gal, 2018). La compréhension moderne de la structure de la matière n'a commencé à s'introduire qu'après la diffusion des travaux d'Amedeo Avogadro (1776-1856) par Stanislao Cannizzaro (1826-1910), lors du congrès international que Friedrich August Kekulé (1829-1896), Charles Adolphe Würtz (1817-1884) et Karl Weltzien (1813-1870) organisèrent à Karlsruhe, en 1860 : Cannizzaro distribua des copies du résumé du cours de chimie qu'il enseignait à l'université de

Gênes et qui avait paru dans la revue italienne *Il Nuovo Cimento* en 1858. Il y reprenait la théorie atomique introduite par Dalton, modifiée par Avogadro, et il montrait qu'elle permettait de rendre compte de tous les résultats de la chimie de façon cohérente (Compain, 1992) ; tous ne furent pas convaincus, mais l'impulsion était largement donnée.

À l'étranger, la notation atomique était couramment employée, mais, en France, il y eut de longues polémiques avant que triomphe finalement la notation atomique, notamment parce que Marcellin Berthelot (1827-1907), qui était un mandarin établi à la fois scientifiquement, intellectuellement et politiquement, y était très opposé : pendant des années, l'enseignement de la chimie et les publications de chimie continuèrent à faire usage de la notation « équivalente » (par exemple, on notait l'eau « OH », au lieu de « H₂O »), à côté de la notation « atomique », qui s'imposait lentement (Jacques, 1987). En France, la notation atomique avait été notamment adoptée par Würtz, Charles Friedel (1832-1899), Édouard Grimaux (1835-1900), Paul Schützenberger (1829-1897), par exemple, tandis que la notation en équivalents était préconisée par Berthelot, Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881), Émile Jungfleisch (1839-1916) et d'autres. Les jeunes chimistes étaient partagés, tel Marcel Delépine (1871-1965), qui a ainsi témoigné : « A titre de souvenir personnel, je me rappelle que lors d'un concours, en 1893 [45 ans après le dédoublement de l'acide tartrique racémique], dans une composition sur les dérivés salicyliques, question sans doute posée par Jungfleisch, je pris la précaution d'employer les deux notations (que je connaissais parfaitement) dans la crainte d'indisposer Jungfleisch en me servant seulement de la notation atomique. Lors de ma licence, à la Sorbonne, en 1890-1891, la chimie minérale était enseignée en notation équivalente par Troost, Ditte, Joly, et la chimie organique en notation atomique par Friedel et Salet » (Metz, 1963).

Biot, puis Herschel

Alors que l'on était ainsi loin du succès de la théorie atomique et de la compréhension moderne de la structure des molécules, Biot montra expérimentalement que, dans un mélange de plusieurs solutions optiquement actives, la rotation de la polarisation dépend, d'une part, des concentrations respectives en différentes « substances » dissoutes, et, d'autre part, de leur pouvoir rotatoire propre (Biot, 1817), ce qui, selon lui, achevait « *de prouver que la faculté de faire tourner les axes de polarisation appartient aux particules mêmes des substances qui en jouissent* ». À noter qu'il en viendra ultérieurement, à partir de ce type d'expériences, à définir ce qu'il nommera le « pouvoir rotatoire moléculaire » des corps (Biot, 1838a), avec, on le répète, une idée des « molécules » très différente de la nôtre.

En attendant, il vérifie, pour l'essence de térébenthine, que la propriété existe encore quand le produit est à l'état de vapeur (le montage finit par exploser, déclenchant un incendie des laboratoires). Et Biot de conclure :

« Cette dernière et importante expérience, en confirmant toutes les indications que nous avons tirées des précédentes, achève de montrer que le singulier pouvoir que certaines substances possèdent de faire tourner les axes de polarisation des rayons lumineux est une faculté individuelle à leurs particules [et non « molécules »] ; faculté qu'elles ne peuvent perdre que lorsqu'elles cessent d'être elles-mêmes, par leur décomposition » (Biot, 1817).

Trois ans plus tard, les études des cristaux apportèrent une nouvelle information importante pour l'étude de la matière. Examinant avec soin des cristaux de quartz, Herschel découvre l'existence de facettes qui sont différemment disposées selon les cristaux : inclinées tantôt d'un côté, tantôt du côté opposé, et de leur direction dépend le sens du pouvoir rotatoire des cristaux. Si ces facettes, nommées « plagiédres » par Haüy, sont inclinées vers la droite, le cristal est

généralement dextrogyre (il fait tourner la polarisation de la lumière vers la droite), et vice versa (Herschel, 1822). Herschel reprend la terminologie du cristallographe allemand Christian Weiss (1780-1856), qui parlait d'« hémiedrie » plutôt que de la plagiédrie, comme l'avait fait Haüy.

Même si Biot a ultérieurement montré que la règle esquissée par Herschel souffre d'exceptions, elle a marqué une étape importante de l'étude du problème de l'« acide tartrique ». La question a été reprise par la suite par Gabriel Delafosse (1796-1878), élève de Biot, et par plusieurs autres physiciens (Verdet, 1869). Dès cette époque, on faisait une relation entre polarisation rotatoire et « molécules », comme le disait Herschel :

« Bien qu'il semble très difficile de former une hypothèse définitive pour expliquer le fait, l'impression générale que nous avons était un besoin de symétrie dans la disposition à l'intérieur des molécules [c'est nous qui soulignons], de certaines des forces élémentaires par lesquelles elles agissent sur la lumière » (Duclaux, 1896).

En 1839, quand Marc Antoine Gaudin (1804-1880) réussit à fondre du quartz, Biot montre que, dans cet état, il est optiquement inactif, ce qui amènera Pasteur à admettre ultérieurement que « *le cristal ne doit pas son hémiedrie, comme l'acide tartrique, à l'arrangement des atomes dans la molécule chimique, mais à l'arrangement des molécules physiques dans le cristal total* » (Delépine, 1935).

Ces réflexions ne concernaient que les minéraux, mais, en 1819, le chimiste allemand Eilhard Mitscherlich (1794-1863) proposa une théorie similaire pour les cristaux synthétisés chimiquement : la théorie de l'isomorphisme. Selon Mitscherlich, la ressemblance des cristaux chimiques traduisait celle de leurs « molécules » constitutives, ce qu'il exprimait par la formule « *Même cristal, même chimie* ». Par exemple, ayant observé que les phosphates et les arsénates d'un même métal cristallisent de la même manière, il en concluait qu'ils avaient une « structure atomique » analogue.

Le déclic alsacien

Le cours de ces études fut bouleversé par la préparation d'un nouvel « acide tartrique » par l'entreprise Kestner Père et Fils, à Thann, entre 1822 et 1824 (Rohmer, 1994). La société fabriquait des produits de qualité, comme cela fut reconnu notamment en septembre 1828 lors de la visite du roi Charles X à Mulhouse : parmi les produits choisis dans le meilleur de l'industrie haut-rhinoise, on présenta des textiles de Nicolas Schlumberger, des papiers peints de la société Züber, des locomotives d'André Koechlin, des lithographies de Godefroy Engelmann et des produits chimiques de Kestner Père et Fils. Le rapport fait sur cette exposition fut particulièrement laudatif pour la société thannoise (voir les Matériels supplémentaires 1) (Gay-Lussac, 1826 ; 1828). C'est au début des années 1820, donc, que Charles Kestner avait fait une observation qu'il avait fait connaître au monde scientifique :

« On a remarqué [...] surtout en hiver, des cristaux que nous séparions avec soin parce qu'ils rendaient la cristallisation de l'acide tartrique confuse, lorsqu'ils y restaient mêlés. »

Pasteur découvrira plus tard que cela se produisait également dans d'autres fabriques d'Allemagne, de Suisse ou d'Italie, mais seule la société alsacienne avait été intéressée par le phénomène. Intrigué par le nouvel acide, Gay-Lussac demanda des cristaux « parasites » à Kestner, les analysa, et constata qu'ils avaient les mêmes propriétés chimiques que ceux de l'« acide tartrique », mais quelques propriétés physiques différentes (grosseur, solubilité, par exemple). Il nomma la nouvelle substance « acide racémique » en 1828, du latin *racemus*, « grappe de raisin ».

En 1830, Scheele établit la formule élémentaire de l'« acide tartrique » ($C_4H_6O_6$), et, la même année, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) montra que les compositions élémentaires de l'« acide tartrique » et de l'« acide racémique » étaient identiques, ce qui contribua à sa formulation du concept d'« isomérisation » : deux composés sont isomères

s'ils ont la même composition chimique, mais des propriétés différentes (Nicolle, 1969). Berzelius changea à cette occasion l'appellation du second produit pour « acide paratartrique » (le nom « acide thannique » fut aussi utilisé, à cette époque).

Cette découverte intéressa Biot : le 5 novembre 1832, il lut à l'Académie des sciences le compte rendu d'un travail où il signalait l'activité optique de nombreux composés, parmi lesquels l'« acide tartrique » du raisin (Biot, 1835 ; Marbach, 1856). Selon Biot, c'est Herschel qui a découvert les propriétés rotatoires de tartrates, en l'occurrence ceux de potassium et de sodium. Biot lui-même les étudia, en 1835, ainsi que l'acide tartrique en solution qu'il reconnut être également actif et dextrogyre, de même que la plupart de ses sels, à quelques exceptions près, tels quelques sels qui sont lévogyres (le tartrate d'aluminium, par exemple) (Biot, 1835).

Puis, en 1838, Biot montra que l'« acide paratartrique » et ses sels sont inactifs sur la polarisation de la lumière (Biot, 1838b), et, en 1844, il lut à l'Académie une communication de Mitscherlich (Biot, 1844). Cette note étant centrale dans l'histoire des acides tartriques, nous en donnons ici un large extrait, en l'assortissant de commentaires entre crochets (voir la note complète en Matériels supplémentaires 2) :

« M. Mitscherlich m'a prié de communiquer en son nom, à l'Académie le résultat d'une très-belle expérience qu'il a faite, et qu'il m'a donné les moyens de répéter [...]. On savait que l'acide tartrique [ici, l'acide tartrique (+)] possède le pouvoir rotatoire et le communique à toutes ses combinaisons salines [...]. L'acide paratartrique [l'acide racémique, formé, comme on le découvrira plus tard, d'autant d'acide tartrique (+) que d'acide tartrique (-)], au contraire, quoique ayant la même composition pondérale, ne possède pas ce pouvoir, et ne le communique à aucune de ses combinaisons salines.

M. Mitscherlich s'est proposé d'examiner si cette opposition se maintiendrait dans des circonstances où les deux corps comparés

Note de recherche

seraient semblables, non-seulement par la composition chimique, mais encore par la forme cristalline et les propriétés physiques. Il a trouvé ces conditions réunies, avec une remarquable identité, dans les sels doubles formés par les deux acides avec la soude et l'ammoniaque [ici apparaît une erreur que Pasteur soulignera : Mitscherlich n'a pas vu que les cristaux des formes (+) et (-) étaient différents]. Les résultats que ces deux corps lui ont présentés sont décrits par lui-même dans la Note suivante.

"Note de M. Mitscherlich. Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et d'ammoniaque [on dirait aujourd'hui « de sodium et d'ammonium »] ont la même composition chimique, la même forme cristalline, avec les mêmes angles [on verra que Pasteur réfutera cette identité de forme cristalline], le même poids spécifique, la même double réfraction, et par conséquent les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais le tartrate dissous tourne le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels ; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances, sont les mêmes dans les deux corps comparés [on observe ici une acception du mot « atome » qui ne peut être celle d'aujourd'hui]." »

Ayant présenté la note de Mitscherlich, Biot continue :

« J'ai répété avec soin l'expérience de M. Mitscherlich sur des échantillons cristallisés de son paratartrate qu'il m'avait remis. Une solution dosée de ce sel [...] n'a présenté absolument aucune trace de pouvoir rotatoire. [...] Indépendamment de l'épreuve optique [...], M. Mitscherlich avait désiré que l'on essayât, par les procédés chimiques, si la solution ne présenterait pas quelques indices de tartrate, qui aurait pu se former par un mouvement intestinal, dans les cristaux du paratartrate, lequel était confectionné depuis plus de six mois. [...] M. Regnault [Henri Victor Regnault (1810-1878)] a fait cet essai par le procédé habituel. [...] Le paratartrate était [...] complètement exempt de tartrate, comme la nullité absolue de son pouvoir rotatoire en donnait

d'ailleurs la preuve directe. [...] Dans la dernière phrase de sa Note, M. Mitscherlich dit que la nature, le nombre, l'arrangement et la distance des atomes [on sait maintenant la prudence avec laquelle on doit interpréter ce mot] sont les mêmes dans les deux sels qu'il a comparés. Il conçoit sans doute ici ces atomes [idem] dans la signification habituelle que leur donnent les chimistes, comme représentés, au moins proportionnellement, par les équivalents chimiques des divers principes combinés [voir la discussion précédente à propos de la théorie atomique]. Les caractères d'identité qu'il leur attribue ainsi dans les deux sels sont conformes aux opinions généralement admises aujourd'hui en chimie. Mais, malgré la grande autorité que ces idées me paraissent recevoir ici de son assentiment, ou plutôt à cause de l'importance qu'elles tirent de cette autorité même, j'oserais dire, contrairement au sentiment général, que les résultats de l'analyse chimique ne peuvent donner aucune indication sur le mode d'arrangement, non plus que sur le nombre ou la distance relative des corpuscules réellement atomiques qui constituent les corps [c'est nous qui soulignons] parce que les conditions qu'on en infère sur ces particularités, dérivent d'une extension inexactement donnée à la notion des masses sensibles, que la chimie reconnaît comme équivalentes dans la généralité des réactions. [...] De tels phénomènes ne donnent donc aucune notion qu'on puisse légitimement appliquer aux molécules composantes considérées isolément, en elles-mêmes, pour leur constitution propre, indépendante de leur mode d'agrégation fortuit. Ainsi, toutes les conséquences que l'on voudrait en déduire sur les qualités ou la répartition de ces molécules dans les masses sensibles, comme la généralité des chimistes le fait de nos jours, seraient absolument hypothétiques, et sans fondement même vraisemblable. [...] Les seuls phénomènes dont l'observation et les mesures puissent être légitimement rapportées aux groupes moléculaires constituants eux-mêmes, me semblent donc, dans l'état actuel de nos connaissances, consister uniquement dans les

Note de recherche

déviations qu'un grand nombre de substances, toutes à la vérité d'origine organique, impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux. [...] Lorsqu'on a observé ces phénomènes à travers des épaisseurs finies de ces substances, on peut prouver mathématiquement que le produit numérique ainsi obtenu est proportionnel à la moyenne des déviations qu'une particule moléculaire unique imprimerait au plan de polarisation du rayon lumineux pris pour type si elle était successivement placée dans toutes les positions imaginables relativement à lui. C'est ce produit que j'ai appelé le pouvoir moléculaire spécifique des corps [ici, on voit ce mot « moléculaire », associé à « pouvoir », relatif à la rotation de la direction de polarisation de la lumière traversant une solution ; c'est dans ce sens que Pasteur pourra parler, quelques années plus tard seulement, de « dissymétrie moléculaire », et pas avec le sens moderne, rien dans ses textes des années 1850 ne permettant de penser qu'il ait eu une autre théorie]. L'action dont il résulte étant individuelle, subsiste et s'exerce sans altération, pour l'intensité comme pour le sens, dans toutes les positions relatives que l'on peut faire prendre aux molécules constituantes des masses sensibles, à tous les intervalles que l'on peut établir entre elles en les désagrégeant ou en les mêlant avec d'autres substances inactives, et soit qu'on agite la masse qui les renferme ou qu'on la laisse en repos. Ce pouvoir, dans les substances qui le possèdent, ne peut être détruit ou modifié qu'en décomposant leurs groupes moléculaires et en rendant libres les principes qui les constituaient ou en engageant ces groupes mêmes non décomposés dans des combinaisons chimiques avec d'autres substances inactives, de manière à constituer des groupes moléculaires nouveaux. [...] Or il serait difficile de concevoir mécaniquement que ces molécules dissemblables, étant prises en même nombre, placées à égales distances, et arrangées de la même manière, pussent produire des systèmes matériels, de dimensions sensibles, dont la forme cristalline et les propriétés physiques soient aussi exactement pareilles que dans les deux corps ici comparés ; du moins rien

ne saurait en donner l'assurance, et le contraire serait plutôt à présumer. »

Avec cette note, on comprend qu'il n'est pas juste de dire que l'apport de Pasteur fut d'observer que la dissymétrie des cristaux résultait d'une dissymétrie au niveau « moléculaire » (Chambron et Keene, 2017) : cela était supposé bien avant lui... et cela ne renvoie pas aux molécules d'aujourd'hui ! En revanche, la question était, à ce stade : pourquoi l'« acide tartrique » et ses sels, avaient-ils une activité optique, alors que l'« acide racémique » n'en avait pas ? C'est cette question qui fut étudiée par Pasteur.

De Laurent à Pasteur

En 1846, à sa sortie de l'École normale supérieure, Pasteur étudie la chimie dans le laboratoire d'Antoine Jérôme Balard (1802-1876), et c'est Auguste Laurent (1807-1853), professeur de chimie de l'université de Bordeaux accueilli dans le laboratoire de Balard quelques mois après l'arrivée de Pasteur (de la fin 1846 à avril 1847) (Flack, 2009), qui le dirige, l'intéressant à l'étude des cristaux en relation avec la chimie, et, notamment, l'isomorphisme. Pasteur a lui-même écrit :

« [M. Laurent] me fit voir au microscope que ce sel [tungstate de sodium parfaitement cristallisé] en apparence très pur, était un mélange de trois espèces de cristaux distincts, qu'un peu d'habitude des formes cristallines permettait de reconnaître sans peine » (Geison, 1995 ; Dri, 1999).

Pasteur est conscient de sa chance, au point qu'il écrit à son ami Charles Chappuis (1822-1897) (Dri, 1999) :

« Quand il arriverait que ce travail ne mènerait à aucun résultat utile à publier, tu penses que j'y gagnerais beaucoup à manipuler durant plusieurs mois avec un chimiste si expérimenté ».

Il doit à Laurent d'avoir appris à associer deux instruments : le goniomètre des minéralogistes,

Note de recherche

pour mesurer les angles des faces des cristaux et en déduire leurs axes et leur configuration spatiale, et le polarimètre des physiciens pour mesurer la proportion de lumière polarisée dans un rayon lumineux et la rotation du plan de polarisation de la lumière.

La thèse de chimie de Pasteur, soutenue en 1847, est consacrée à l'acide arsénieux et aux arsénites ; sa thèse de physique est consacrée à la polarisation rotatoire (Pasteur, 1847), avec deux parties : (1) *Étude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides* et (2) *Application de la polarisation rotatoire des liquides à la solution de diverses questions de chimie*. Il pose, dans l'introduction :

« Je regarde comme extrêmement probable que la disposition mystérieuse, inconnue, des molécules physiques [et non chimiques], dans un cristal entier et fini de quartz, se retrouve dans les corps actifs, mais, cette fois, dans chaque molécule prise en particulier ; que c'est chaque molécule, prise séparément dans un corps actif, qu'il faut comparer, pour l'arrangement de ses parties, à tout un cristal fini de quartz. » On retrouve là ce qu'avaient déjà écrit Biot et d'autres, avec un usage du mot « molécule » qui n'est pas le nôtre.

Dans son mémoire de thèse, Pasteur rapporte des mesures des pouvoirs rotatoires des divers « tartrates » (des tartrates (+), notamment de sodium, de potassium, d'ammonium), et il apprend à en reconnaître les cristaux particuliers. Il explore également le déplacement des ions constitutifs (la question qui avait intéressé Marggraf) : « Lorsqu'un acide est versé dans une dissolution saline, l'acide du sel est éliminé en partie, bien qu'il ne puisse ni se précipiter ni se volatiliser dans les circonstances où l'expérience est faite. » Et il utilise à cette fin l'« acide tartrique » (+), mesurant le pouvoir rotatoire, pour lequel on savait que la rotation dépendait de la concentration (au début de son texte, il rappelait qu'une solution d'« acide tartrique » (+) avait une rotation deux fois moindre quand elle était allongée d'une partie d'eau ou d'une solution optiquement inactive).

Le 18 janvier 1848, il présente une *Note sur la*

cristallisation du soufre (Pasteur, 1848a). Cette fois, il reproduit Mitscherlich, qui avait observé deux types différents de cristaux, pour le soufre, observant avant lui cette occurrence de dimorphisme. Il fait ses armes à la fois dans la reconnaissance des cristaux et dans leur caractérisation géométrique (reconnaissant notamment des cristaux en forme de prismes obliques à base rhombe, dont l'angle des pans est de $90^{\circ} 32'$, avec un angle de la base sur les pans latéraux de $94^{\circ} 6'$). Et il présente à l'Académie des sciences un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone, par évaporation spontanée à la température ordinaire, sur lequel on voit deux formes cristallines différentes du soufre.

Le 6 mars 1848, il présente des recherches sur le sulfate de potassium (Pasteur, 1848b), taillant une lame à faces parallèles perpendiculairement à l'axe principal du cristal. On note que Pasteur travaille non seulement avec les méthodes de Laurent, mais aussi à partir des cristaux obtenus par Laurent :

« M. Laurent avait eu l'obligeance de me remettre de beaux cristaux de sulfate de potasse, dont plusieurs offraient la base de la forme primitive. La mesure des angles indiquait, par une différence qui ne dépassait pas cependant 20 minutes, que ce double dodécaèdre appartenait bien au prisme rhomboïdal. Néanmoins la régularité d'un de ces cristaux était telle, que je désirai me convaincre autrement que cette forme n'appartenait pas au système hexagonal régulier. »

On observe aussi que, même si Pasteur a pu être actif, le rythme de publication est « soutenu » ; d'ailleurs la comparaison des textes successifs montre des paragraphes souvent semblables ou identiques.

Le 20 mars 1848, l'article publié est cette fois une présentation générale (aujourd'hui, on parle aussi de « synthèse » ou de « revue ») des divers composés connus pour présenter des cristaux différents (Pasteur, 1848c). Puis vient une note sur l'isomorphisme (Pasteur, 1848d) : un peu plus d'une page, qui fait référence au mémoire précédent, et qui annonce un travail qui

Note de recherche

suivra. Bien sûr, c'est une pratique courante que de faire des synthèses quand on explore un sujet, mais on ne peut s'empêcher de noter un mode de publication qui n'est guère resserré, avec d'ailleurs une rédaction qui ne l'est pas non plus.

Le 8 mai 1848, soit une semaine avant la date parfois fautive d'attribution du mémoire du 22 mai (Gal, 2008), Pasteur dépose un pli cacheté à l'Académie des sciences (Académie des sciences, 1964) :

« J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie des Sciences, sous pli cacheté, les résultats principaux d'un travail sur les Tartrates et les Paratartrates. En étudiant avec soin les formes cristallines de tous les Tartrates quelle que soit d'ailleurs leur formule chimique, j'ai vu qu'il y avait entre toutes ces formes cristallines une relation frappante dans certains angles, indice certain de l'existence d'un groupe moléculaire invariable. Assurément les Chimistes savent bien qu'il y a quelque chose de commun entre tous les sels d'un même acide. Le résultat que je signale en confirmant cette opinion nous montre la relation étroite qui existe entre la constitution moléculaire et la forme cristalline, et j'oserais même dire que ce résultat ouvre en quelque sorte une voie nouvelle de recherches en montrant l'importance des études Physico-chimiques. C'est par de telles études que les plus hautes questions de la Chimie, celles relatives à la constitution moléculaire, seront résolues. [...] Ceci nous montre qu'entre les Tartrates et les Paratartrates la séparation est moins grande qu'on pourrait le croire d'après le fait de leur isomérisation. Le groupe moléculaire commun aux Tartrates existe dans les Paratartrates. Mais où donc est la différence entre ces deux séries de sels ? La voici : Les Tartrates sont tous hémyédres et pyroélectriques ; les Paratartrates ne le sont pas, ou s'ils le sont leur hémyédrie a un tout autre caractère que dans les Tartrates. C'est là qu'est toute la différence entre ces deux séries de sels. [...] Mais ce qui a échappé à la sagacité de M. Mitscherlich c'est l'hémyédrie du Tartrate. Là est la différence et elle suffit à rendre compte de la différence des propriétés chimiques de ces deux sels et de leur différence d'action sur la lumière polarisée. »

Nous avons vu que le mot « hémyédrie », ou « hémiédrie », désigne des cristaux qui ne sont pas symétriques. La question de la relation entre la forme cristalline, la composition chimique et la cause de la rotation de la polarisation fait l'objet d'un article du 22 mai 1848 (et non du 15, comme cela a été écrit) (Pasteur, 1848e). Cette fois, Pasteur discute les « tartrates » (+), observant que, dans tous, plusieurs facettes se trouvent inclinées de la même manière les unes par rapport aux autres :

« Ces faits cependant nous montrent, en outre, l'étroite relation qui existe entre la forme cristalline et la constitution moléculaire, et le jour que l'on peut jeter, par les études cristallographiques, sur l'arrangement des atomes. »

Et il s'étonne :

« Laissons de côté, pour l'instant, les tartrates et comparons de même les formes cristallines de tous les paratartrates. On trouvera qu'elles présentent entre elles quelque chose de commun, et, ce qui surprendra au premier abord, à cause de l'isomérisation bien connue de ces sels, leur relation est absolument la même que dans les tartrates. »

Et Pasteur d'ajouter :

« Eh bien, par le plus grand des hasards, M. Mitscherlich a été induit en erreur, et M. Biot à son tour. Le paratartrate de soude et d'ammoniaque dévie le plan de polarisation ; seulement, parmi les cristaux provenant d'un même échantillon, il en est qui dévient le plan de polarisation à gauche, d'autres à droite. »

Cette observation, qui est bien l'explication de l'inactivité optique de l'« acide paratartrique », est développée dans un manuscrit plus grandiloquent, en date du 9 octobre, encore 1848 (Pasteur, 1848f) :

« L'étude des questions relatives à la constitution moléculaire des corps a toujours excité le plus vif intérêt. Chacun apprécie l'importance d'une pareille étude, et mesure les conséquences nombreuses auxquelles peut donner le moindre progrès fait dans cette voie. Pour résoudre ces questions, les recherches purement chimiques ont eu déjà et peuvent

Note de recherche

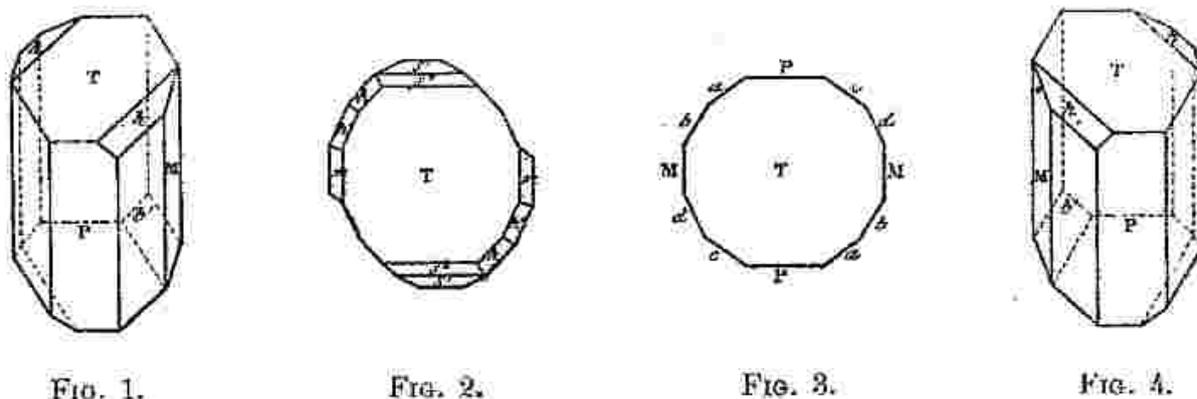


Figure 8. Représentation faite par Pasteur des cristaux d'acide tartrique (+) (à gauche, « Fig. 1 ») et (-) (à droite, « Fig. 4 ») ; les schémas intermédiaires montrent les facettes selon deux vues perpendiculaires (Pasteur, 1848d).

avoir à l'avenir une grande influence. Mais il faut y joindre toutes les autres épreuves que fournissent la physique et la cristallographie. » L'article contient une note qu'il sera intéressant de retenir, pour la discussion de la prétendue habileté exceptionnelle de Pasteur :

« Pour obtenir de beaux cristaux, limpides et très volumineux de tartrate neutre de potasse, il faut ajouter du carbonate de potasse à la solution avant de la mettre à cristalliser, de manière à la rendre sensiblement alcaline. »

Poursuivant son enquête, Pasteur examine les cristaux de « tartrates » et ceux de « paratartrates » (le mélange des formes (+) et (-) en nombres égaux). Il constate que « l'acide tartrique et toutes ses combinaisons [ont] des formes dissymétriques. [...] Toutes ces formes tartriques [ont] individuellement une image dans la glace qui ne leur [est] pas superposable. » Il attribue à cette particularité de structure, qui existe aussi dans le quartz, la cause du pouvoir rotatoire, dans les « molécules » des combinaisons tartriques. L'acide « paratartrique » et ses sels ne possédant pas un tel pouvoir, Pasteur suppose logiquement que leurs cristaux ne présentent pas cette dissymétrie :

« La dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à sa dissymétrie optique ; l'absence

de dissymétrie de la forme dans le paratartrate correspondra à l'inactivité de ce sel sur le plan de la lumière polarisée, à son indifférence optique » (Pasteur, 1883).

Pour les besoins de l'analyse faite ailleurs dans ce texte, on observera que Pasteur ne parle pas ici de « dissymétrie moléculaire », mais seulement de « dissymétrie optique », pour les cristaux, et de « dissymétrie des molécules », avec le sens de « molécule » qui n'est pas le nôtre. On observera que si l'on peut effectivement parler aujourd'hui de chiralité des cristaux manipulés par Pasteur (Gal, 2019), il est donc anachronique et erroné de lui attribuer des idées de « chiralité moléculaire » au sens où nous l'entendons aujourd'hui.

Pasteur constate donc que les cristaux de « tartrate de soude » et d'« ammoniaque » examinés portent « les petites facettes accusatrices de la dissymétrie ». Mais il découvre que les cristaux du « paratartrate » correspondant les portent également :

« L'idée heureuse me vint, écrit-il, d'orienter mes cristaux par rapport à un plan perpendiculaire à l'observateur, et alors je vis que dans cette masse confuse des cristaux du paratartrate il y en avait deux sortes sous le rapport de la disposition des facettes de

Note de recherche

dissymétrie. Chez les uns, la facette de dissymétrie la plus rapprochée de mon corps s'inclinait à ma droite, relativement au plan d'orientation dont je viens de parler, tandis que, chez les autres, la facette dissymétrique s'inclinait à ma gauche. En d'autres termes, le paratartrate se présentait comme formé de deux sortes de cristaux, les uns dissymétriques à droite, les autres dissymétriques à gauche. »

Pasteur sépare alors à la pince (dans un laboratoire de chimie, on n'emploie pas les doigts pour manipuler !) les deux sortes de cristaux repérés dans le « paratartrate », et les dissout séparément dans de l'eau : une des solutions fait tourner la polarisation de la lumière à gauche, et l'autre à droite. En revanche, le mélange des deux solutions est inactif sur la polarisation de la lumière. Pasteur en déduit qu'il existe un « acide tartrique droit » et un « acide tartrique gauche » ; ce que l'on a auparavant baptisé « acide paratartrique » est le mélange, en quantités égales, de ces deux formes, la rotation vers la droite du plan de polarisation de la lumière introduite par une moitié des cristaux étant globalement compensée par la rotation vers la gauche introduite par l'autre moitié. En outre, le pouvoir rotatoire des cristaux droits séparés est le même que celui de l'acide tartrique droit (Pasteur, 1848f).

Pasteur identifie alors le composé droit extrait de l'« acide racémique » à l'acide tartrique droit. Il s'aperçoit, de plus, que les cristaux gauches ont une rotation opposée à celle des cristaux droits (en réalité, l'examen des cahiers de laboratoires montre que la rotation était de $+7^{\circ} 54'$ pour une forme, et de $-6^{\circ} 42'$ pour l'autre ; il attribue cette différence à la difficulté de séparer les gros cristaux des petits cristaux qui sont inclus dans les gros) (Gal, 2019). Il suppose alors que les deux composants de l'« acide racémique » qu'il a séparés ne diffèrent que par des « structures moléculaires » images l'une de l'autre dans un miroir.

Dans un mémoire de 1850, Pasteur donne les nécessaires informations pour estimer l'éventuelle difficulté de la séparation des formes (+) et (-) (Pasteur, 1850a) :

« Dans le Mémoire qui a précédé celui-ci, et auquel l'Académie a bien voulu accorder son approbation, je signalais déjà l'existence de ces deux acides, mais je ne les avais obtenus qu'en quantité excessivement petite. Tout ce que j'avais pu constater, c'est qu'ils avaient des pouvoirs rotatoires inverses. Depuis lors, j'ai pu les produire avec abondance, grâce à l'obligeance extrême avec laquelle M. Kestner, de Thann, l'auteur de la découverte de l'acide racémique, a bien voulu mettre à ma disposition une assez grande quantité de cet acide. Je profite de cette occasion pour remercier ici publiquement cet industriel distingué. Je dois attacher d'autant plus de prix à cette obligeance que ce singulier acide racémique ne se produit plus. Non seulement M. Kestner n'en obtient pas trace dans sa fabrication depuis l'époque de sa découverte, mais il a fait des essais variés pour le reproduire, et il n'y est point parvenu. »

Il faudrait une étude lexicale quantitative pour savoir si un tel texte est idiosyncratique ou simplement daté (« accorder son approbation », « excessivement », « distingué », « obligeance »...). En tout cas, Pasteur poursuit :

« La matière première à l'aide de laquelle je sépare de l'acide racémique les deux acides qui entrent dans sa composition est le racémate double de soude et d'ammoniaque. C'est l'intermédiaire par lequel je suis obligé de passer pour arriver à la préparation de l'acide dextroracémique et de l'acide lévoraçémique. Si l'on sature des poids égaux d'acide racémique par de la soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêle les liqueurs neutres, il se dépose par refroidissement, ou par évaporation spontanée, un sel double en cristaux d'une grande beauté, et que l'on peut obtenir en trois ou quatre jours avec des dimensions extraordinaires, quelquefois de plusieurs centimètres de longueur et d'épaisseur » [c'est nous qui soulignons].

Ici, on propose de retenir la dernière phrase : Pasteur ayant obtenu des cristaux de plusieurs centimètres de longueur et d'épaisseur, il n'avait pas besoin d'une vue très aiguë pour faire les séparations ; d'ailleurs, pour mesurer les angles

Note de recherche

des faces, il faut être capable de disposer les cristaux sur le goniomètre, ce qui ne se fait pas avec des objets trop petits. Quant à l'usage d'une pince pour manipuler des composés, elle est de simple rigueur dans un laboratoire de chimie.

Pasteur poursuit :

« En examinant attentivement et un à un les cristaux qui se déposent dans cette opération, j'ai reconnu, ainsi que je l'ai expliqué dans mon premier travail, qu'il y avait deux sortes de cristaux, les uns hémihédres à droite, et les autres hémihédres à gauche, et exactement en même poids, quelle que soit l'époque de la cristallisation. La solution des cristaux hémihédres à droite dévie à droite le plan de polarisation, celle des cristaux hémihédres à gauche dévie à gauche, de la même quantité absolue toutes deux, et à part la disposition des facettes hémihédriques, les deux espèces de cristaux sont d'une parfaite identité sous tous les rapports. »

Plus de détails sont ensuite donnés sur le protocole opératoire, qui est donc la clé du travail, de sorte que nous donnons la totalité du texte :

« Pour isoler ces deux sels l'un de l'autre, il faut examiner successivement chaque cristal, en distinguer le caractère hémihédrique, et mettre ensemble tout ceux dont les facettes hémihédriques ont la même orientation. Si les cristaux s'enchevêtrent, s'ils sont groupés et assis les uns sur les autres, on ne peut faire le triage que j'indique que sur une faible partie de la cristallisation. Autant que possible, il faut des cristaux isolés, très nets, portant les facettes qui accusent l'hémihédrie et son sens. J'ai remarqué que si à une dissolution saturée froide, l'eau mère d'une cristallisation par exemple, on ajoutait une certaine quantité des cristaux mixtes, qu'on fasse dissoudre ceux-ci à chaud dans cette solution, en trois ou quatre jours on avait de très beaux cristaux, isolés, facile à choisir. La quantité de sel solide que l'on ajoute à l'eau mère varie avec la température, mais elle doit être telle que, par refroidissement, il ne se dépose dans les premières vingt-quatre heures que quelques cristaux seulement. Ceux-ci sont alors très éloignés, et dans les jours suivants on les voit grossir et augmenter en nombre. La dissolution

de ce sel perd de l'ammoniaque par évaporation ; il en résulte un dépôt peu abondant de cet acide en très petits cristaux. Pour empêcher la formation de ce sel acide, j'ajoute quelques gouttes d'ammoniaque à la solution au moment où je la mets à cristalliser.

Lorsqu'en suivant ces précautions on a obtenu une belle cristallisation, on décante l'eau mère, on essuie chaque cristal séparément avec du papier buvard froissé entre les mains, et l'on procède au triage des deux espèces de cristaux. J'ajouterai encore qu'il faut toujours retirer une cristallisation le matin, parce que l'élévation de la température de la journée fait redissoudre les cristaux en partie, ce qui fait disparaître les petites facettes hémihédriques.

On conçoit très bien que par ce triage il est difficile d'isoler complètement le dextroracémate du lévroracémate. En séparant deux cristaux inverses, accolés, il se peut qu'une parcelle de l'un reste sur l'autre. Ces cristaux renferment en outre à leur surface, si on ne les a pas bien essuyés, et toujours dans leur intérieur, une petite quantité d'eau mère, et cette eau mère contient les deux sels. La purification est très simple. Il suffit de faire cristalliser séparément le dextroracémate et le lévroracémate extraits par un premier triage. On obtient ainsi les deux espèces de sels très purs, et, bien entendu, le caractère hémihédrique se conserve pour chacun. La solution de lévroracémate ne donne par cristallisation nouvelle aucun cristal qui porte à droite les facettes hémihédriques ; la solution de dextroracémate n'en donne aucun qui les porte à gauche. C'est seulement la cristallisation des dernières portions d'eaux mères qui donnerait des cristaux droit et gauche. »

On le voit : aucune habileté n'était nécessaire pour trier les cristaux, contrairement à ce qui est parfois dit (Kaufmann et Myers, 1975). L'acte essentiel est la cristallisation des cristaux, ainsi que leur reconnaissance, ce qu'il avait appris à faire sous la direction de Laurent et de Delafosse. En outre, une note publiée par Laurent le 12 juin, rarement citée par les historiens, montre bien combien

Note de recherche

Pasteur a bénéficié des apports de Laurent, pour ce qui concerne les relations entre le cristal et la « molécule » (voir la note complète dans les Matériels supplémentaires 3) (Laurent, 1848) :

« Les recherches que j'ai entreprises sur la chimie organique m'ont conduit, il y a quelques années, à signaler divers rapports qui existent entre la forme cristalline et la composition des corps. Les conclusions auxquelles je suis arrivé, ont été accueillies avec une telle défaveur dans les *Annaires de chimie*, et par les *minéralogistes*, que je crois devoir saisir l'occasion qui m'est offerte par les derniers travaux de M. Pasteur, pour rappeler en peu de mots ce que j'ai publié sur ce sujet, en y joignant quelques faits nouveaux qui peuvent s'y rattacher. »

Pour terminer, on observera que Pasteur eut sans doute de la chance, car les répétitions de ses expériences n'ont pas toujours donné les résultats escomptés (Kauffmann et Myers, 1975) : Frederick Stanley Kipping et William Jackson Pope ont dédoublé les tartrates de sodium et d'ammonium (+)(-) par cristallisation fractionnée, à partir de solutions aqueuses de (+)-glucose ou de (-)-fructose (Kipping et Pope, 1925). Initialement ils ont cru que les difficultés de résolution étaient dues à l'influence du sucre asymétrique présent, mais ils identifièrent finalement qu'elles résultaient plutôt de la présence de cristaux optiquement actifs présents dans la poussière du laboratoire de Biot ou de Pasteur. Les résultats de Kauffmann et Myers ont corroboré cette hypothèse, lors de la production de cristaux qui atteignaient 10 millimètres de longueur.

La construction du mythe

Après les études des acides tartriques et des tartrates, Pasteur prolongea son travail avec des études de l'asparagine et de l'acide malique, notamment (Pasteur, 1850b) ; c'est ainsi qu'il en vient à l'étude des acides aminés connus à l'époque, puis d'autres molécules du vivant (Gal, 2008b). Une dernière citation montre qu'il sut élargir la question :

« Dans mes premiers travaux, accueillis par l'Académie avec tant de bienveillance, j'ai montré qu'il existait une connexion étroite entre l'hémiédrie non superposable et le phénomène de la polarisation rotatoire. Cela posé, une question se présentait naturellement à l'esprit. Toutes les substances, aujourd'hui très nombreuses, qui dévient le plan de polarisation, lorsqu'elles sont en dissolution, ont-elles des formes cristallines hémiédriques ? Réciproquement, l'hémiédrie accuse-t-elle toujours l'existence de la propriété rotatoire ? »

Il se répète quasiment ensuite (Pasteur, 1851). Au total, il y a 53 mémoires consacrés à la « dissymétrie moléculaire », et parfois espacés d'un mois ou deux seulement.

Plus tard, l'histoire qu'il donnera, notamment dans les *Leçons de chimie professées en 1860* (Société chimique de Paris, 1861), ne correspondra pas aux faits :

« Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction et, par conséquent, les mêmes angles entre les axes optiques. Dissouts dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais le tartrate dissout tourne le plan de la lumière polarisée et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels ; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances, sont les mêmes dans les deux corps comparés.

Cette note de M. Mitscherlich m'avait singulièrement préoccupé à l'époque de sa publication. J'étais alors élève à l'École normale, méditant à loisir sur ces belles études de la constitution moléculaire des corps, et parvenu, je le croyais du moins, à bien comprendre les principes généralement admis par les physiciens et les chimistes. La note précédente troublait toutes mes idées. »

Geison (1995) a analysé les cahiers de laboratoire de Pasteur, et montré que l'histoire narrée en 1860 était infidèle. Flack, également (Flack, 2009), signale que les cahiers de

Note de recherche

laboratoires de Pasteur « montrent clairement » que la recherche qui a conduit à la découverte de la « dissymétrie moléculaire » n'était pas motivée par l'énigme soulignée par Mitscherlich et présentée par Biot (Biot, 1844), ce que confirme la lecture du manuscrit de mars 1848 (Pasteur, 1848c).

Son gendre René Valléry-Radot (1853-1933), homme de lettres, contribuera plus tard à l'édification du « mythe Pasteur » (Valléry-Radot, 1884) :

« M. Balard courut au ministère et parla de son préparateur dans des termes tels que la nomination fut rapportée. M. Pasteur resta au laboratoire de l'École normale. Pour se fortifier dans la science des cristaux, il prit pour guide un travail étendu de M. de La Provostaye. Je répéterai, se disait M. Pasteur, toutes les mesures d'angles, toutes les déterminations de M. de la Provostaye et je comparerai mes résultats aux siens. Le travail de ce physicien, connu par la précision et l'exactitude de ses recherches, avait pour objet l'acide tartrique, l'acide paratartrique et leurs combinaisons salines.

Il y a deux ou trois ans, M. Pasteur, après m'avoir cité textuellement, sur une route du Jura, où nous nous promenions ensemble, cette note de Mitscherlich, me raconta, avec un enthousiasme de savant, le plaisir qu'il avait eu à faire cristalliser l'acide tartrique et ses sels dont les cristaux, disait-il, rivalisent en dimension et en beauté avec les plus belles formes cristallines connues. "J'aurai bien de la peine, lui dis-je, à vous suivre à travers cet acide tartrique, ces tartrates et ces paratartrates. Autant vos autres études m'ont toujours attiré, autant celles qui ont pour point de départ la note de Mitscherlich et le mémoire de M. de La Provostaye m'ont paru, chaque fois que j'ai essayé de m'y remettre, d'un accès difficile. Ah! ajoutai-je, vous auriez bien dû, par égard pour ceux qui aiment à parler de vos travaux, ne pas faire de découvertes dans cette voie-là !

— Est-il possible, s'écria M. Pasteur avec un singulier mélange d'indignation et d'indulgence,

que vous n'ayez jamais entrevu, derrière ces recherches de physique et d'optique moléculaires, de grands horizons ! Si j'ai un regret, c'est de ne pas avoir suivi cette route, moins rude qu'il ne semble, et qui doit conduire, j'en suis convaincu, aux plus belles découvertes. Par un brusque détour, elle m'a subitement jeté dans les fermentations, les fermentations m'ont jeté à leur tour dans l'étude des maladies, mais je reste désolé de n'avoir jamais eu le temps de revenir sur mes pas."

Alors, avec une simplicité d'exposition où l'on sentait l'homme qui a été professeur et qui s'est toujours efforcé de mettre ses idées à la portée de ses auditeurs : "Si l'on envisage, me dit-il, tous les corps de la nature, qu'ils appartiennent au règne minéral, au règne animal, au règne végétal, ou que l'on considère même des objets, fabriqués par la main des hommes, on s'aperçoit qu'ils se distribuent en deux grandes catégories. Les uns ont un plan de symétrie, les autres n'en ont pas. Voici une table, une chaise, un dé à jouer, le corps d'un individu, on peut imaginer un plan passant par ces objets et le corps humain et qui les partage en deux moitiés absolument pareilles. Ainsi, un plan qui passerait par le milieu du siège et du dos d'un fauteuil laisserait à sa droite les mêmes parties que celles qui seraient à sa gauche. De même, un plan vertical qui passerait par le milieu du front, le milieu du nez, de la bouche, du menton d'un individu laisserait à droite un ensemble de parties que l'on retrouverait du côté gauche. C'est bien simple, n'est-ce pas ?" »

Ici pas un mot de Biot ni de Laurent, tout comme dans le texte d'Émile Duclaux, qui fut un élève de Pasteur et rédigea une biographie de ce dernier (Duclaux, 1896).

Biologie et chiralité

Nous ne décrivons pas davantage les travaux de Pasteur et, notamment, son insistance sur la chiralité des molécules biologiques ou les relations avec les fermentations, avec, notamment, la capacité qu'ont des micro-

Note de recherche

organismes de produire des composés chiraux, car cela dépasse le cadre de notre présente étude. En revanche, il faut observer que les travaux de Pasteur ne sont pas la fin de l'aventure scientifique de la chiralité.

Le mot « chiralité » (du grec *cheir*, la main) fut introduit par Thomson le 16 mai 1893 (Thomson, 1894 ; Cross et Klyne, 1976 ; Jonas, 1997 ; Gerlach, 2013) : « *the magnetic rotation as neither right-handed nor left-handed quality (that is to say, no chirality)* », et dans une note en bas de la page 619 :

« *I call any geometrical figure or group of points chiral and say it has chirality, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself. Two equal and similar right hands are homochirally similar. Equal and similar right and left hands are heterochirally similar. They are also called enantiomorphs as introduced by German writers I believe. Any chiral object and its image in a plane mirror are heterochirally similar.* » (Traduction personnelle : Je nomme chiral toute figure géométrique ou groupe de points, et je dis qu'il y a chiralité, si l'image de l'objet dans un miroir plan, même avec une idéalisation, ne peut être mise en coïncidence avec l'objet lui-même. Deux mains droites égales et similaires, sont homochiralement similaires. Des mains gauches et droite égales et similaires sont hétérochiralement similaires. Elles sont également énantiomorphes, selon la terminologie introduites probablement par des Allemands. Tout objet chiral et son image dans un miroir plan sont hétérochiralement similaire.)

Cela venait après les travaux du Français Joseph Achille Le Bel (1847-1930) et du Hollandais Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), qui envisagèrent la disposition des atomes dans l'espace (cette fois, avec l'acception moderne du terme : le travail se situe 17 ans après le congrès de Karlsruhe) (Prelog, 1975). Ils comprirent que des atomes de carbone liés à quatre groupes différents sont non superposables à leur image dans un miroir, donnant ainsi une explication à la chiralité des molécules, et ils créèrent la « stéréochimie » (le terme est du chimiste zurichois Victor Meyer), c'est-à-dire la chimie qui

tient compte de la répartition des atomes dans l'espace.

Un objet, telle une molécule (au sens moderne), est dit aujourd'hui chiral quand il n'est pas identique à son image dans un miroir ; il est achiral sinon. Le mot « chiralité » a remplacé le mot « dissymétrie », qui était utilisé dès avant l'époque de Pasteur, sans doute pour la première fois en 1820 (Gal, 2019) par le minéralogiste suisse Frédéric Soret (1795-1865). Toutes les molécules chirales sont optiquement actives, et les molécules de tous les composés optiquement actifs sont chirales. Le terme « asymétrique », différent du terme « dissymétrique », a été utilisé par van't Hoff, parce qu'il n'y a pas de plan de symétrie à travers un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes ou groupes d'atomes différents (un tel tétraèdre est chiral) (Mislow, 1999 ; Flapan, 2000 ; Dunitz, 2019 ; Petitjean, 2020 ; Petitjean, 2021 ; Gal, 2019).

Les molécules qui sont images dans un miroir l'une de l'autre sont dites « énantiomères ». Les énantiomères dont la configuration absolue est inconnue peuvent être différenciés par des noms tels que « dextrarotatoires » (préfixe +) ou « lévotarotatoires » (préfixe -) selon la direction dans laquelle ils font tourner le plan de polarisation de la lumière. On n'utilise plus les lettres d (pour +) et l (pour -). Les noms des composés chiraux dont la configuration absolue est connue sont assortis des préfixes R, S (R pour *rectus*, droit, et S pour *sinister*, gauche) (Cross et Klyne, 1976).

Aujourd'hui, on sait donc finalement qu'il y a trois stéréoisomères de l'« acide tartrique » : la forme (+), la forme (-), et la forme achirale « méso », ou acide (2R, 3S)-tartrique, qui a un centre de symétrie au milieu de ses deux atomes de carbone centraux, et dont la découverte reste entourée d'un mystère. En effet, Pasteur (1853) écrit avoir découvert un autre acide tartrique optiquement inactif comme produit de réaction du tartrate de quinine, de quinidine et de cinchonidine chauffés pendant « cinq à six heures » à 170 °C :

« *Le rôle principal de la cinchonidine, dans cette*

Note de recherche

opération, est de donner un peu de stabilité à l'acide tartrique, et de lui permettre de supporter, sans se détruire, une température qui l'altérerait rapidement s'il était libre. [...] J'ai obtenu, en même temps que le racémique, un acide tartrique sans action aucune sur la lumière polarisée, et jamais résoluble dans les mêmes circonstances que le racémique en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche, acide extrêmement curieux, cristallisant parfaitement et donnant des sels qui, par la beauté de leurs formes, ne le cèdent ni aux tartrates, ni aux racémates. [...] La chimie se trouve donc aujourd'hui en possession de quatre acides tartriques : l'acide droit, l'acide gauche, la combinaison des deux ou le racémique, et l'acide inactif, qui n'est ni droit ni gauche, ni formé de la combinaison du droit et du gauche. C'est de l'acide tartrique ordinaire détordu, si je puis me servir de cette expression qui rend grossièrement ma pensée et peut-être va plus loin qu'elle, car on ne saurait avoir trop de prudence dans l'étude de ces questions difficiles ».

On observera que Pasteur ne donne pas de preuve que la nouvelle forme de l'acide tartrique ait été un composé chiral bien identifié, et non un racémate, bien qu'il ait dit en 1860 que l'acide tartrique méso ne pouvait pas se résoudre en acides (2R,3R)- et (2S, 3S)-tartriques (Flack, 2009). Mieux encore, l'article de 1853 est étonnamment succinct, quant aux méthodes mises en œuvre, tout comme aux résultats obtenus.

On peut être d'autant plus surpris que, en 1862, M. Dessaignes (Dessaignes, 1862) décrit une découverte faite par lui d'un corps qu'il nomme acide mésotartrique :

« La production de l'acide tartrique par l'oxydation du sucre de lait, celle de l'acide racémique par l'oxydation de la dulcine, m'ont fait espérer que l'on pourrait obtenir directement l'acide tartrique gauche en traitant par l'acide nitrique la sorbine qui dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. J'ai donc étudié cette réaction et, en suivant à peu près le procédé de M. Liebig, j'ai produit et isolé deux acides : l'un racémique ordinaire, caractérisé par la forme et la

composition de son sel de chaux ; l'autre, l'acide tartrique droit. En effet, mélangé en parties égales avec l'acide ordinaire, il ne forme pas d'acide racémique ; de plus, M. Chautard s'est assuré, à ma prière, qu'il dévie à droite la lumière polarisée. En traitant successivement par l'acétate de chaux et par l'acétate de plomb le sirop acide, dont j'avais séparé, autant que possible, le biracémate et le bitartrate de d'ammoniaque, j'ai obtenu deux acides dont la purification a été longue et difficile. Celui qui est surtout contenu dans le précipité par l'acétate de plomb, et que je propose de nommer acide aposorbique, présente les propriétés suivantes[...]. Le deuxième acide que j'ai extrait du précipité par l'acétate de chaux a été aussi obtenu par moi par la transformation de l'acide tartrique et de l'acide racémique, soumis à l'action très prolongée (au moins 400 heures) de l'acide chlorhydrique bouillant. Quand je le prépare à l'aide de l'acide tartrique, après avoir éloigné par cristallisation l'acide tartrique non altéré et un peu d'acide racémique, après avoir chassé l'acide chlorhydrique au bain-marie, je sature à demi par l'ammoniaque, ce qui donne beaucoup de bitartrate ammoniaque ; je filtre, je concentre la liqueur, qui laisse cristalliser de magnifiques cristaux compliqués par de nombreuses facettes, d'un bisel ammoniaque de l'acide nouveau. Quand je le prépare avec l'acide racémique, je fais cristalliser l'acide racémique non altéré, je chasse l'acide chlorhydrique au bain-marie, sature à moitié par l'ammoniaque et précipite par l'acétate de chaux. Cet acide, que j'appellerai mésotartrique, offre des tables rectangulaires se recouvrant. [...] On voit que cet acide a la composition de l'acide racémique. »

Connaissant la pugnacité de Pasteur, notamment à propos des questions de priorité scientifique, on doit s'étonner qu'il ait laissé Dessaignes publier sa découverte s'il avait véritablement découvert l'acide tartrique méso, et, de surcroît, on comprend difficilement comment les rapporteurs du texte de Dessaignes, à l'Académie des sciences, auraient pu accepter de publier un résultat aussi

important s'il avait été déjà obtenu par Pasteur. Or c'est un fait que la communication de Dessaignes a été acceptée, et qu'elle n'a suscité aucune réaction de Pasteur (à notre connaissance). On ajoutera que, dans la communication de Pasteur, en 1853, ce dernier ne dit rien des cristaux pour cet acide mésotartrique qu'il aurait obtenu.

Conclusion

Rétrospectivement, on ne refusera évidemment pas à Pasteur une contribution notable à propos de la chiralité, mais on devra bien la resituer dans le fil complet des travaux qui ont forgé la compréhension actuelle, laquelle a considérablement progressé avec les travaux de Vladimir Prelog, de Robert Sidney Cahn et de Christopher Ingold (Prelog et Helmchen, 1982), qui ont proposé un système cohérent de désignation des molécules chirales, avec l'emploi des lettres R et S pour désigner les configurations absolues des unités stéréogéniques, puis, avec les recommandations de l'IUPAC, qui a finalement émis ses recommandations sur le sens à donner au mot « chiralité » et les pratiques de désignation des composés chiraux (Moss, 1996). Aujourd'hui, les questions de chiralité sont encore largement discutées (Mislow et Bolstad, 1955 ; Mislow et Bicart, 1976-1977 ; Mislow et Siegel, 1984 ; Mislow, 1999 ; Flapan, 2000 ; Prelog, 2016 ; Dunitz, 2019 ; Petitjean, 2020, 2021), et elles sont devenues essentielles en synthèse organique.

Références

Académie de Reims. 2014. *Protocole pour faire croître un cristal*, https://web.ac-reims.fr/dsden52/ercom/documents/sciences/fete_scienc_e_2014/documentation_enseignant/protocole_cristal.pdf, dernier accès 2021-08-04.

Académie des sciences. 1964. *Trois plis cachetés de Louis Pasteur ouverts le 16 décembre 1963*, Gauthier-Villars & Cie, Paris.

Arago F. 1811. *Sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique*, Mémoires de la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut Impérial de France, 12(1), 93-134.

Arago F. 1817. *Mémoire sur les couleurs des lames minces*. In *Œuvres complètes de F. Arago*, t. X, Paris, 1858, 1-35.

Arago F. 1859. *Biographies of Distinguished Scientific Men* (Smyth WH, Powell B, Grant R trad), Ticknor and Fields, Boston Ma (USA).

Arago F. 1865. *Mémoire sur la polarisation colorée*. In *Oeuvres de François Arago*, Theodore Morgand, Paris, 36-74.

Banchetti-Robino MP. 2013. *19th century atomism and the empirical nature of the chemical atom: Dalton against Lavoisier*, International Society for the Philosophy of Chemistry, Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay.

Bartholin R. 1669. *Experimenta crystalli islandici disdiaclastici quibus mira & infolita refractio detegitur*, Danielis Paulli, Copenhagen, Danemark.

Baumé A. 1763. *Manuel de chymie, ou exposé des opérations et des produits d'un cours de chymie. Ouvrage utile aux personnes qui veulent suivre un cours de cette science, ou qui ont dessein de se former un cabinet de chymie*, Paris, 392.

Bentley R. 1995. *From optical activity in quartz to chiral drugs: molecular handedness in biology and medicine*, *Perspectives in Biology and Medicine*, 38 (2), 188-229.

Biot JB. 1811. *Mémoire sur de nouveaux rapports qui existent entre la réflexion et la polarisation de la lumière par les corps*

Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France
Academic Notes from the French Academy of Agriculture
(N3AF)
Note de recherche

crystallisés, Mémoire de l'Institut, 1, 135-280.

Biot JB. 1815. Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes, *Bulletin de la Société Philomatique de Paris*, 1, 190-192.

Biot JB. 1816. Mémoire sur l'utilité des lois de polarisation de la lumière, pour reconnaître l'état de cristallisation et de combinaison dans un grand nombre de cas où le système cristallin n'est pas immédiatement observable, *Mémoire de l'Académie des sciences*, I, 275-346.

Biot JB. 1817. *Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux*, *Mémoire de l'Académie des sciences*, II, 41-136.

Biot JB. 1818. *Second mémoire sur la double réfraction*. In *Oeuvres complètes*, t. II, Paris, 479-596.

Biot JB. 1835. Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique, *Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France*, 13, 39-175.

Biot JB. 1838a. Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques définies ou non définies, qui agissent sur la lumière polarisée ; suivies d'applications aux combinaisons de l'acide tartrique avec l'eau, l'alcool et l'esprit de bois, *Mémoire de l'Académie des sciences*, 15, 93-279.

Biot JB. 1838b. *Sur l'emploi de la lumière polarisée pour manifester les différences des combinaisons isomériques*, *Annales de chimie et de physique (II)*, 69, 22.

Biot JB. 1844. *Communication d'une Note de M. Mitscherlich par M. Biot*, *Compte rendu des séances de l'Académie des sciences*, Séance du lundi octobre 1844. Mémoires et communication des membres et des correspondants de

l'Académie. *Chimie optique*, 6, 645-649.

Bohm J. 1985. The history of crystal growth, *Acta Physical Hungarica*, 57(3-4), 161-178.

Chambron JC, Keene FR. 2017. *Principles of molecular chirality*. In Keene FR (ed) *Chirality in supramolecular assemblies: causes and consequences*, John Wiley & Sons, New York, USA.

Compain JC. 1992. Les travaux de Le Bel et van't Hoff de 1874 et notre enseignement, *Bulletin de l'Union des physiciens*, 86(741), 295-311.

Cross LC, Klyne W (eds). 1976. Rules for the nomenclature of organic chemistry. Section E : stereochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 45, 11-30.

CU Boulder. 2021. *Organic chemistry*, <https://orgchemboulder.com/Technique/Procedures/Crystallization/Crystallization.shtml>, dernier accès 2021-08-04.

Delépine M. 1935. *Isomérisation optique*. In Grignard V *et al.*, *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1, 857.

Dessaignes M. 1862. Sur deux acides organiques nouveaux, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, juillet-décembre 1862, 769-770.

Dolomieu J. 1801. *Sur la philosophie minéralogique et sur l'espèce minéralogique*, Bossange, Masson et Besson, Paris.

Dri P. 1999. Pasteur, *Les génies de la science*, Pour la Science, 33, 37.

Duclaux E. 1896. *Pasteur, Histoire d'un esprit*, Charaire, Sceaux.

Dunitz JD. 2019. Bad language, *Angewandte Chemie (Int Ed Engl)*, 58, 1248-1250.

- Fernandez B. 2009. *Les deux hypothèses d'Avogadro en 1811*. Bibnum, <http://journals.openedition.org/bibnum/448>, dernier accès 2021-09-09.
- Flack HD. 2009. Louis Pasteur's discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work, *Acta Crystallographica Section A (Foundations of Crystallography)*, A65, 371-389, doi:10.1107/S0108767309024088, last access 2023-01-11.
- Flapan E. 2000. *When topology meets chemistry, a topological look at molecular chirality*, CUP, New York, NY (USA).
- Flaubert G. 1857. *Madame Bovary*, Garnier Frères, Paris.
- Fleck GM. 1963. Atomism in late nineteenth-century physical chemistry, *Journal of the history of ideas*, 24(1), 106-114.
- Frankel E. 1976. Corpuscular Optics and the Wave Theory of Light: The Science and Politics of a Revolution in Physics, *Social Studies of Science*, 6 (2), 141-184.
- Frémy E. 1838. Modifications que la chaleur fait éprouver aux acides tartriques et paratartrique, *Annales de chimie et de physique*, 68, 353-395.
- Gal J. 2008a. When did Louis Pasteur present his memoir on the discovery of molecular chirality to the Académie Des Sciences ?, Analysis of a discrepancy, *Chirality*, 20, 1072-1084.
- Gal J. 2008b. The Discovery of Biological Enantioselectivity: Louis Pasteur and the Fermentation of Tartaric Acid, 1857-A Review and Analysis 150 Yr Later, *Chirality*, 20, 5-19.
- Gal J. 2011. Louis Pasteur, language, and molecular chirality. I. Background and Dissimetry, *Chirality*, 23, 1-16.
- Gal J. 2017. Pasteur and the art of chirality, *Nature Chemistry*, 9, 604-605.
- Gal J. 2018. In defense of Louis Pasteur : critique of Gerald Geison's deconstruction of Pasteur's discovery of molecular chirality, *Chirality*, 1-22. DOI: 10.1002/chir.23049.
- Gal J. 2019a. In defense of Louis Pasteur : critique of Gerald Geison's deconstruction of Pasteur's discovery of molecular chirality, *Chirality*, 31(4), 261-282.
- Gal J. 2019b. Louis Pasteur, chemical linguist: founding the language of stereochemistry, *Helvetica Chemica Acta*, 10.1002/hlca.201900098.
- Gay-Lussac JL. 1826. Note sur un nouvel acide, *Notice lue à l'Académie royale des sciences le 22 novembre 1826*, https://archive.org/stream/ComptesRendusAcademieDesSciencesTable002/TableGnraleDesComptesRendusDesSancesDeLacadmieDesSciences1851-1865_djvu.txt.
- Gay-Lussac JL. 1828. *Cours de chimie*, 24^e leçon, 2 juillet, 23.
- Geison G. 1995. *The private science of Louis Pasteur*, Princeton University Press, Princeton.
- Gerlach H. 2013. Chirality: a relational geometric-physical property, *Chirality*, 25, 684-685.
- Gibbs JW. 1906. *Scientific Papers*, 1(2), Longmans, Green and Co, London (UK).
- Haüy RJ. 1792. *Exposition abrégée de la théorie sur la structure des cristaux*, Cercle social, Paris.
- Haüy RJ. 1801. *Traité de minéralogie*, Louis, Paris.

Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France
Academic Notes from the French Academy of Agriculture
(N3AF)

Note de recherche

- Haüy R-J. 1808. Sur l'arragonite, *Annales du Muséum d'histoire naturelle*, 11, 241-270.
- Haüy RJ. 1809. *Tableau comparatif des Résultats de la Cristallographie et de l'Analyse Chimique relativement à la Classification des Minéraux*, Courcier, Paris.
- Herschel JFW. 1822. On the rotation impressed by plates of Rock Crystal on the planes of polarization of the rays of light, as connected with certain particularities in its crystallisation, *Cambridge Philosophical Society Transactions*, 1, 43-52.
- Hulliger J. 1994. Chemistry and crystal growth, *Angewandte Chemie (Int. Ed. Engl)*, 33, 143-162.
- Institut de chimie du Canada. 2019. *Manuel d'information sur la concours national de croissance de cristaux*, https://www.cheminst.ca/wp-content/uploads/2019/09/Discover_Chemistry-NCGC_Handbook_Fr_072019.pdf, dernier accès 2021-08-05.
- Jacques J. 1987. *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Belin, Paris.
- Jonas J. 1997. In praise of chirality, *Chemical Papers*, 51, 167-182.
- Jungnickel C, McCormmach R. 1996. *Cavendish*, The American Philosophical Society, Philadelphia (PE).
- Juvin J, Belhomme MC, Castex S, Bliard C, Haudrechy A. 2021. Un bon croquis vaut mieux qu'un long discours ?, *Notes Académiques de l'Académie d'agriculture de France*, 2, 1-9.
- Kahr B. 2018. Polarization in France, *Chirality*, 1-18.
- Kaufmann GB, Myers D. 1975. The resolution of racemic acid. A classic stereochemical experiment for the undergraduate laboratory, *Journal of Chemical Education*, 52, 777-781.
- Kelton KF, Greer AL. 2010. *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*, Pergamon, London (UK).
- Kipping FS, Pope WJ. 1925. Enantiomorphism, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 127, 606-617.
- Kubinga H. 2012. Crystallography from Haüy to Laue: controverses on the molecular and atomistic nature of solids, *Acta Crystallographica Section A*, A68, 3-29.
- Kunz GF. 1918. The life and work of Haüy, *American Mineralogist*, 3, 60-89.
- Laurent A. 1848. Note sur les rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 12 juin, 26, 632-635.
- Lenartsson A. 2020. *Carl Wilhem Scheele and Torbern Bergman*, Springer Nature, Genève, Suisse.
- Lodge O. 1912. Becquerel, Memorial Lecture, *Journal of the Chemical Society*, 101, 2005-2042.
- Malus EJ. 1808. Sur une propriété de la lumière réfléchiée par les corps diaphanes, *Nouveau Bulletin des sciences, Société philomatique de Paris*, 1807-1809, 296-299.
- Manzola AS, Ben Amor M. 2001. Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation, *Journal de Physique IV*, 11, Pr10-175-182.
- Marbach H. 1856. Ueber die Enantiomorphie und die optischen Eigenschaften von Krystallen des tesseralen Systems, *Poggendorff Annalen*, 99, 451-466.
- Marg(g)raf M. 1762. *Opuscules chymiques*, Vincent, Paris, I.

Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France
Academic Notes from the French Academy of Agriculture
(N3AF)

Note de recherche

- Mascarenhas YP. 2020. Crystallography before the discovery of X-ray diffraction, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 42, e20190336.
- Mascart E. 1891. *Traité d'optique*, Gauthier-Villars, Paris, 247.
- Mauskopf SH. 1976. Crystals and compounds : molecular structure and composition in nineteenth-century French science, *Transactions of the American Philosophical Society*, 66(3), 1-82.
- Metz A. 1963. La notation atomique et la théorie atomique en France à la fin du XIX^e siècle, *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, 16(3), 233-239.
- Metzger H. 1969. *La genèse de la science des cristaux*, A Blanchard, Paris.
- Michelson AA, Morley EW. 1887. *On the relative motion of the Earth and the luminiferous ether*, *The American Journal of Science*, 36, 333-348.
- Mislow K. 1999. *Molecular Chirality*. In Denmark SE (ed) *Topics in stereochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 22, 1-82.
- Mislow K, Bickart P. 1976-1977. An epistemological note on chirality, *Israel Journal of Chemistry*, 15, 1-6.
- Mislow R, Bolstad R. 1955. Molecular dissymetry and optical inactivity, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 24-25.
- Mislow K, Siegel J. 1984. Stereoisomerism and local chirality, *Journal of the American Chemical Society*, 106(11), 3319-3328.
- Moss GP. 1996. Basic terminology of stereochemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2193-2222.
- Mullin JM. 2001. *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford (UK),
- Nicolle J. 1969. *Pasteur - Sa vie, sa méthode, ses découvertes*. Marabout, Paris-Verviers, 43-47.
- Partington JR. 1951. *A short history of chemistry*, Macmillan, 2e ed, 104.
- Pasteur L. 1847. *Recherches sur la capacité de saturation de l'acide arsénieux. Étude des arsénites de potasse, de soude et d'ammoniaque*. Thèses de chimie et de physique, Faculté des sciences de Paris le 26 août 1847. Imprimerie du Bachelier, Paris, 5-26. In Pasteur Valléry-Radot L (ed) *Oeuvres de Pasteur, I*, Masson et Cie, Paris, 1922.
- Pasteur L. 1848a. Note sur la cristallisation du soufre, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 10 janvier 1848, 26, 48-49.
- Pasteur L. 1848b. Recherches sur divers modes de groupement dans le sulfate de potasse, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 6 mars 1858, 26, 304-305.
- Pasteur L. 1848c. Recherches sur le dimorphisme, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 20 mars 1848, 26, 352-355.
- Pasteur L. 1848d. Note sur un travail de M. Laurent intitulé : sur l'isomorphisme et sur les types cristallins, *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, 23, 294-295.
- Pasteur L. 1848e. Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 22 mai 1848, 26, 583-588.
- Pasteur L. 1848f. *Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire*, *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, 24, 442-459.

- Pasteur L. 1850a. Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l'acide racémique, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 28, 56-99.
- Pasteur L. 1850b. Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 30 septembre 1850, 31, 480-483.
- Pasteur L. 1851. Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 31, 67-102.
- Pasteur L. 1853. Transformation des acides tartriques en acide racémique. Découverte de l'acide tartrique inactif. Nouvelle méthode de séparation de l'acide racémique en acides tartriques droit et gauche, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 37, 162-166.
- Société chimique de Paris. 1861. *Leçons de chimie professées en 1860 par Pasteur, Cahours Würtz, Berthelot, Sainte-Claire Deville, Barral et Dumas*, Librairie de L. Hachette, Paris.
- Pasteur L. 1883. *La dissymétrie moléculaire*, Conférence du 22 décembre 1883 à la Société chimique de Paris. Oeuvres de Pasteur, 1.
- Pasteur Vallery-Radot L (ed). 1922. *Oeuvres de Pasteur. I*, Masson et Cie, Paris, 1922.
- Petitjean M. 2020. Comment on "Bad language", resolving some ambiguities about chirality, *Angewandte Chemie (Int Ed Engl)*, 132, 7722-7723.
- Petitjean M. 2021. Symmetry, antisymmetry and chirality: use and misuse of terminology, *Symmetry*, 13, 603. <https://doi.org/10.3390/sym13040603>.
- Pobeguain T. 1949. Tartrates neutres de calcium dérivés de l'acide tartrique droit, *Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie*, 72(1-3), 189-225.
- Prelog V. 1975. *Chirality in chemistry*, Nobel Lecture, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1975/prelog/lecture/>, dernier accès 2021-08-08.
- Prelog V. 2016. Chirality in chemistry, *Science*, 193, 17-24.
- Prelog V, Helmchen G. 1982. Basic principles of the CIP-system. *Angewandte Chemie (Int Ed Engl)*, 21,567-583.
- Rohmer A. 1994. *Charles Kestner, Auguste Scheurer-Kestner, deux figures marquantes du développement de l'industrie à Thann*, Mémoire mulhousienne, <http://www.memoire-mulhousienne.fr/files/downloads/scheurer-kestner.pdf>, dernier accès 2021-08-06.
- Rosmorduc J. 1984. La découverte de la chiralité, de la polarisation rotatoire aux travaux de Pasteur, *Bulletin de l'Union des physiciens*, 68, 85-99.
- Ruchon T. 2005. *Interaction magnétochirale : étude théorique et expériences dans les lasers*, *Physique atomique*, Thèse de l'Université Rennes 1.
- Sentosphère. 2021. *La chimie des cristaux*, <https://www.sentosphere.fr/fr/jeux-scientifiques/40-la-chimie-des-cristaux.html>, dernier accès 2021-08-06.
- Szabadváry F. 1966. *History of Analytical Chemistry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*, Elsevier, New York, USA.
- Thomson (Kelvin) W. 1904. *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*, CJ Clay & Sons, London, 436-619.

Notes académiques de l'Académie d'agriculture de France
Academic Notes from the French Academy of Agriculture
(N3AF)

Note de recherche

Thorpe E. 2015. *The scientific papers of the honourable Henry Cavendish, F.R.S.*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Thorpe JF. 2021. *Stephen Hales, D.D., F.R.S. (1677-1761)*, Notes and records of the Royal Society of London, 3, 53-63.
<http://doi.org/10.1098/rsnr.1940.0005>.

Tipeev AO, Zanotto ED, Rino JP. 2018. Diffusivity, interfacial free energy, and crystal nucleation in a supercooled Lennard-Jones liquid, *Journal of physical chemistry C*, 122, 28884-28894.

Turner SC. 1998. *Goniometer*. In Bud R et Warner DJ (eds) *Instruments of Science. An Historical Encyclopedia*, Garland Publishing, Londres, 290-292.

Usselman MC. 2021. *William Hyde Wollaston Biography*, <https://www.britannica.com/biography/William-Hyde-Wollaston>, dernier accès 2021-08-05.

Vallery-Radot R. 1884. *M. Pasteur : histoire d'un savant / par un ignorant*, J. Hetzel et Cie, Paris.

Verdet E. 1869. *Leçons d'optique physique*, Paris, 286-288.

Edité par

Guilhem Bourrié, membre de l'Académie d'agriculture de France.

Rapporteurs

Ary Bruand, professeur à l'Université d'Orléans, membre de l'Académie d'agriculture de France

Alain Decarreau, professeur à l'Université de Poitiers.

Rubrique

Cet article a été publié dans la rubrique « Notes de recherche » des *Notes Académiques de l'Académie d'agriculture de France*.

Reçu

11 août 2021

Accepté

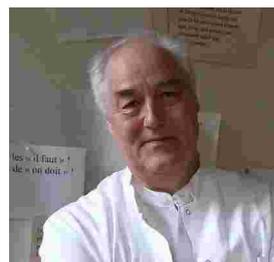
10 novembre 2021

Publié

3 décembre 2021

Citation

This H. 2021. Des cristaux d'Auguste Laurent et des techniques d'analyse optique de Jean-Baptiste Biot furent directement à l'origine de la découverte de la chiralité par Louis Pasteur, *Notes Académiques de l'Académie d'agriculture de France / Academic Notes from the French Academy of Agriculture (N3AF)*, 12(3), 1-33.
<https://doi.org/10.58630/pubac.not.a894127>.



Hervé This est physico-chimiste dans le Groupe de gastronomie moléculaire (UMR 0782 SayFood), professeur consultant à AgroParisTech, directeur du Centre international de gastronomie moléculaire et physique AgroParisTech-INRAE, membre de l'Académie d'agriculture de France.

Matériel supplémentaire

Des cristaux d'Auguste Laurent et des techniques d'analyse optique de Jean-Baptiste Biot furent directement à l'origine de la découverte de la chiralité par Louis Pasteur

Hervé This ^{1,2}

1 Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 0782 SayFood, 75005, Paris, France

2 Group of Molecular Gastronomy, Inrae-AgroParisTech International Centre for Molecular Gastronomy

Correspondance :
herve.this@inrae.fr

1. Louis Joseph Gay-Lussac, à propos des établissements Kestner (Gay-Lussac, 1826 ; 1828) :

« MM. Kestner Père et Fils, de Thann, n'ont présenté à l'exposition que trois de leurs produits chimiques, d'un aspect remarquable et d'un très grand degré de pureté ; à savoir : de l'acide tartrique, du sel d'étain (hydrochlorate d'étain) et du sel de saturne (acétate de plomb). Ces fabricants livrent annuellement au commerce 30 000 kilogrammes d'acide tartrique, dont la moitié environ est exportée et achetée principalement par la Bavière et la Suisse ; 20 000 kilogrammes d'hydrochlorate d'étain dont les débouchés sont les mêmes ; 20 000 kilogrammes de sel de saturne, consommés par les nombreuses manufactures de toiles peintes de l'Alsace. MM. Kestner sont

d'ailleurs très avantageusement connus par l'acide pyroligneux, l'acétate de fer et autres produits sortant de leur grand établissement ».

2. Note de Jean-Baptiste Biot relatant les résultats de M. Mitscherlich :

« M. Mitscherlich m'a prié de communiquer en son nom, à l'Académie le résultat d'une très-belle expérience qu'il a faite, et qu'il m'a donné les moyens de répéter ; voici en quoi elle consiste.

On savait que l'acide tartrique possède le pouvoir rotatoire et le communique à toutes ses combinaisons salines, avec des modifications qui affectent seulement l'énergie absolue de l'action et la loi des dispersions éprouvées par les plans de polarisation des

Matériel supplémentaire

différents rayons simples. L'acide paratartrique, au contraire, quoique ayant la même composition pondérale, ne possède pas ce pouvoir, et ne le communique à aucune de ses combinaisons salines.

M. Mitscherlich s'est proposé d'examiner si cette opposition se maintiendrait dans des circonstances où les deux corps comparés seraient semblables, non-seulement par la composition chimique, mais encore par la forme cristalline et les propriétés physiques. Il a trouvé ces conditions réunies, avec une remarquable identité, dans les sels doubles formés par les deux acides avec la soude et l'ammoniaque. Les résultats que ces deux corps lui ont présentés sont décrits par lui-même dans la Note suivante.

“Note de M. Mitscherlich. Le paratartrate et le tartrate (doubles) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline, avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction, et par conséquent les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais le tartrate dissous tourne le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances, sont les mêmes dans les deux corps comparés.”

« J'ai répété avec soin l'expérience de M. Mitscherlich sur des échantillons cristallisés de son paratartrate qu'il m'avait remis. Une solution dosée de ce sel a été observée à travers un tube de 517 millimètres de longueur. Elle n'a présenté absolument aucune trace de pouvoir rotatoire. Je n'ai pas eu l'occasion de mesurer celui du tartrate correspondant. Mais, pour faire apprécier l'ordre de grandeur de ces différences, et combien elles sont manifestes, je dirai qu'une solution de tartrate sodique simple, d'égal dosage, observée dans les mêmes circonstances aurait produit sur le plan

de polarisation de la lumière jaune, une déviation de 28 degrés, accompagnée de couleurs très-vives dans les deux images. J'établis ce résultat en note, d'après des expériences publiées dans le tome XVI des Mémoires de l'Académie, et j'indique à cette occasion quelques précautions pratiques à l'aide desquelles on peut découvrir avec sûreté, même les plus faibles traces d'actions rotatoires.

Dans la dernière phrase de sa Note, M. Mitscherlich dit que la nature, le nombre, l'arrangement et la distance des atomes sont les mêmes dans les deux sels qu'il a comparés. Il conçoit sans doute ici ces atomes dans la signification habituelle que leur donnent les chimistes, comme représentés, au moins proportionnellement, par les équivalents chimiques des divers principes combinés. Les caractères d'identité qu'il leur attribue ainsi dans les deux sels sont conformes aux opinions généralement admises aujourd'hui en chimie.

Mais, malgré la grande autorité que ces idées me paraissent recevoir ici de son assentiment, ou plutôt à cause de l'importance qu'elles tirent de cette autorité même, j'oserais dire, contrairement au sentiment général, que les résultats de l'analyse chimique ne peuvent donner aucune indication sur le mode d'arrangement, non plus que sur le nombre ou la distance relative des corpuscules réellement atomiques qui constituent les corps parce que les conditions qu'on en infère sur ces particularités, dérivent d'une extension inexactement donnée à la notion des masses sensibles, que la chimie reconnaît comme équivalentes dans la généralité des réactions. Si l'on remonte aux expériences par lesquelles on détermine les rapports de ces masses entre elles, ou ce qu'on appelle les poids atomiques, on s'assurera aisément que l'équivalence qu'on y découvre, et par laquelle on les caractérise, s'applique toujours à des effets mécaniques très-complexes, à des résultantes d'action exercées, non par les molécules constituantes individuelles, mais

Matériel supplémentaire

par des systèmes matériels excessivement multiples, dans lesquels ces molécules entrent en quantité innombrable, et dans des positions relatives infiniment diversifiées ; de sorte que les phénomènes ainsi opérés, loin de déceler leurs qualités individuelles manifestent seulement celles d'un ensemble où cette individualité doit s'affaiblir par confusion, sinon entièrement disparaître.

De tels phénomènes ne donnent donc aucune notion qu'on puisse légitimement appliquer aux molécules composantes considérées isolément, en elles-mêmes, pour leur constitution propre, indépendante de leur mode d'agrégation fortuit. Ainsi, toutes les conséquences que l'on voudrait en déduire sur les qualités ou la répartition de ces molécules dans les masses sensibles, comme la généralité des chimistes le fait de nos jours seraient absolument hypothétiques, et sans fondement même vraisemblable. Les propriétés physiques résultantes de l'agrégation de ces masses, comme les vibrations sonorifiques, les formes cristallines et la double réfraction, ne fournissent pas davantage des caractères moléculaires, ou du moins on ne les en a pas, jusqu'à présent, mécaniquement déduits et il semble bien difficile qu'on puisse les tirer de phénomènes aussi complexes. La pesanteur, quoiqu'elle agisse moléculairement, ne saurait non plus nous en fournir, par sa généralité même, puisqu'elle s'exerce, avec une égale énergie, sur les éléments matériels de toute nature, de quelque manière qu'ils soient constitués et agrégés. Les phénomènes capillaires, et ceux de la réfraction ordinaire même, n'ont été, jusqu'à présent, observés et calculés que pour des unités de masse composées d'éléments matériels innombrables, dont la constitution propre n'est point définie ; et peut-être cette constitution n'y intervient-elle que dans une résultante mécanique complexe, si même elle n'y devient pas essentiellement insensible par compensation.

Les seuls phénomènes dont l'observation et les mesures puissent être légitimement rapportées

aux groupes moléculaires constituants eux-mêmes, me semblent donc, dans l'état actuel de nos connaissances, consister uniquement dans les déviations qu'un grand nombre de substances, toutes à la vérité d'origine organique, impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux, indépendamment de leur état d'agrégation fortuit ; pourvu qu'il ne soit pas de nature à développer des actions optiques capables de rendre celles-là insensibles par leur intervention trop puissante. Car, lorsqu'on a observé ces phénomènes à travers des épaisseurs finies de ces substances, dont les éléments soient à l'état de liquidité, ou dans un état d'agrégation tout à fait confus si l'on réduit la déviation totale à ce qu'elle serait dans les mêmes conditions de température pour la même substance active considérée isolément, agissant sur un même rayon simple, à travers une unité finie d'épaisseur et sous une densité idéale égale à l'unité, on peut prouver mathématiquement que le produit numérique ainsi obtenu est proportionnel à la moyenne des déviations qu'une particule moléculaire unique imprimerait au plan de polarisation du rayon lumineux pris pour type si elle était successivement placée dans toutes les positions imaginables relativement à lui. C'est ce produit que j'ai appelé le pouvoir moléculaire spécifique des corps. L'action dont il résulte étant individuelle, subsiste et s'exerce sans altération, pour l'intensité comme pour le sens, dans toutes les positions relatives que l'on peut faire prendre aux molécules constituantes des masses sensibles, à tous les intervalles que l'on peut établir entre elles en les désagrégant on en les mêlant avec d'autres substances inactives, et soit qu'on agite la masse qui les renferme ou qu'on la laisse en repos. Ce pouvoir, dans les substances qui le possèdent, ne peut être détruit ou modifié qu'en décomposant leurs groupes moléculaires et en rendant libres les principes qui les constituaient ou en engageant ces groupes mêmes non

Matériel supplémentaire

décomposés dans des combinaisons chimiques avec d'autres substances inactives, de manière à constituer des groupes moléculaires nouveaux. Alors ils communiquent toujours à ceux-ci leur pouvoir propre, plus ou moins modifié. L'individualité de ce pouvoir, et son application aux molécules mêmes, est donc ici manifeste. Maintenant, si les poids atomiques des chimistes, tels qu'ils les calculent, ne sont pas proportionnels aux poids individuels de ces groupes ni aux énergies de leurs actions chimiques individuelles, comme les effets complexes desquels on les déduit me paraissent le prouver manifestement, on ne devra trouver généralement aucune relation, éloignée ou prochaine, entre leurs valeurs numériques et les propriétés réellement moléculaires qui produisent les déviations. C'est aussi ce qui est établi aujourd'hui par une multitude d'expériences. Mais celle que M. Mitscherlich vient de nous communiquer, donne une confirmation précieuse de ce résultat, parce qu'elle le montre dans deux corps entre lesquels il existe d'ailleurs une remarquable communauté, tant de poids atomiques que de toutes les propriétés physiques appartenant aux masses complexes ce qui n'empêche pas l'individualité distincte de leurs molécules constituantes de se manifester, par la propriété qu'elles possèdent d'agir ou de n'agir pas sur les plans de polarisation des rayons lumineux. Or il serait difficile de concevoir mécaniquement que ces molécules dissemblables, étant prises en même nombre, placées à égales distances, et arrangées de la même manière, pussent produire des systèmes matériels, de dimensions sensibles, dont la forme cristalline et les propriétés physiques soient aussi exactement pareilles que dans les deux corps ici comparés; du moins rien ne saurait en donner l'assurance, et le contraire serait plutôt à présumer. »

3. Texte d'Auguste Laurent, 1848 :

« Les recherches que j'ai entreprises sur la

chimie organique m'ont conduit, il y a quelques années, à signaler divers rapports qui existent entre la forme cristalline et la composition des corps. Les conclusions auxquelles je suis arrivé, ont été accueillies avec une telle défaveur dans les *Annuaire*s de chimie, et par les minéralogistes, que je crois devoir saisir l'occasion qui m'est offerte par les derniers travaux de M. Pasteur, pour rappeler en peu de mots ce que j'ai publié sur ce sujet, en y joignant quelques faits nouveaux qui peuvent s'y rattacher :

« 1°. J'ai avancé qu'un même corps pouvait avoir deux formes différentes, mais très-voisines l'une de l'autre, et que, sous de très-légères influences, l'une de ces formes pouvait passer à l'autre. J'ai cité, comme exemple, les deux formes du chlorure de naphthaline chlorée, les deux formes de la chaux carbonatée, celles du nitrate de potasse, celles du sulfate de potasse, celles des micas à un et à deux axes, et enfin celles des mésotypes. Ces preuves n'ont pas paru suffisantes mais il ne peut plus rester d'incertitude sur ce sujet depuis que M. Pasteur a fait voir que ma proposition devait s'étendre à toutes les substances isomorphes (sauf le cas d'isomérie).

« 2°. J'ai admis que deux corps différents, mais ayant une composition analogue, peuvent être isomorphes, quand même leurs cristaux appartiennent à des systèmes différents, c'est-à-dire qu'un cube peut être isomorphe avec un rhomboèdre dont les angles sont voisins de 90 degrés, un prisme hexagonal régulier avec un prisme rhomboïdal d'environ 120 degrés, etc.

« J'ai cité, comme exemple, le chlorure de naphthaline $C_{20}H_{16}+Cl_8$ (prisme oblique), et le chlorure de naphthaline chlorée $C_{20}H_{14}Cl_2 + Cl_8$ (prisme droit), ainsi que plusieurs autres composés de la même série. On pourrait joindre à cet exemple la scolézite et les mésotypes calcaires et sodiques.

M. Pasteur vient de citer à l'appui de ma proposition de nouveaux exemples empruntés aux divers tartrates.

Matériel supplémentaire

« 3°. J'ai fait voir que des corps qui appartiennent à une même série, mais qui ne renferment pas le même nombre d'équivalents, peuvent être, soit en totalité, soit en partie, isomorphes (ou hémimorphes). J'ai cité comme exemple le chlorure de naphthaline, le chlorure de naphthaline bromée, la naphthaline trinitrée, plusieurs radicaux naphthaliques, plusieurs chlorures naphthaliques, le tungstate sodico-potassique, le tungstate sodique.

M. Pasteur vient de découvrir que tous les tartrates, même lorsqu'ils ne renferment pas le même nombre d'atomes d'eau, offrent des prismes qui ont la même forme, mais dont les sommets sont différents.

Je citerai deux nouveaux exemples d'isomorphisme entre des corps qui sont loin, en apparence, de présenter de l'analogie dans leur constitution ; je veux parler de l'acétate et du butyrate de cuivre d'une part, et, de l'autre, du carbonate de chaux et du nitrate de soude. »