

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. »