

konz. Schwefelsäure unterschichtet. Es bildet sich allmählich, wohl entsprechend der Acetatspaltung, ein hellpurpurfarbener bis braunvioletter und darunter ein grüngelb fluoreszierender Ring, welcher letzterer der Desoxy-corticosteron-Schwefelsäurereaktion zugehört.

2) Die Desoxy-corticosteron-Schwefelsäurereaktion.

Desoxy-corticosteron-acetatlösung und verwendete Menge wie bei 1). Nach dem Unterschichten entwickelt sich ein gelber Ring inmitten einer grün fluoreszierenden Farbzone.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel, die uns in grosszügiger Weise das Material für die erwähnten Hormonreaktionen zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie
der Universität Bern.

62. Sur quelques applications de l'isomorphisme¹⁾

par M. Marcel Delépine.

(5. III. 39.)

Mes chers Collègues,

C'est pour moi un très grand honneur que d'avoir été invité par votre Société à venir prendre la parole ici. En vérité, j'ai eu quelque appréhension à la pensée d'exposer des travaux peut-être un peu trop particuliers devant une assemblée qui compte tant et tant d'illustres savants, mais les sentiments de sympathie et de cordialité que votre Président vient de me témoigner avec trop d'éloges me rassurent. Je ne puis donc que manifester ma vive reconnaissance envers le Conseil de la Société suisse de chimie pour l'honneur qui m'échoit aujourd'hui.

Ayant à parler de l'isomorphisme, j'ai tenu à voir où figure pour la première fois dans les ouvrages français le mot isomorphe.

Le mot isomorphe a été créé par *Mitscherlich* en 1821, lors d'une étude intitulée « Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques ». Cette étude fut publiée dans les annales de Chimie et de Physique²⁾, sous forme de deux mémoires dont le premier fut lu à l'Académie des Sciences de Berlin le 9 décembre 1819; le second fut traduit par l'auteur lui-même, d'après les mémoires de l'Académie royale des Sciences de Stockholm, pour l'an 1821, tome 1. C'est seulement dans celui-ci qu'on trouve le mot isomorphe. Ce mémoire se termine par cet énoncé qui est devenu une des règles de l'isomorphisme:

¹⁾ Conférence faite à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 5 mars 1939, à Fribourg; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

²⁾ 2ème série, **14**, 172 (1820); **19**, 350 (1822).

Le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes.

Cette règle fut déduite principalement de la comparaison des arséniates et des phosphates qui furent l'objet de nombreuses observations concluantes.

Quant au mot isomorphe lui-même, il se trouve dans les phrases suivantes :

« (J'ai été) engagé à faire des recherches sur les combinaisons chimiques qui, d'après a théorie atomique, semblent avoir une combinaison analogue, pour pouvoir étudier la cause de l'identité ou de la différence de leur forme cristalline.

Les essais faits dans cette vue semblaient mettre en évidence que certains éléments différents, combinés avec le même nombre d'un ou de plusieurs éléments, affectent la même forme cristalline, et que les éléments chimiques en général peuvent être à cet égard classés en groupes. J'ai appelé *isomorphes* les éléments qui appartiennent à un même groupe pour exprimer cette qualité des éléments avec un terme technique. »

Dans le premier mémoire, *Mitscherlich* avait surabondamment prouvé l'existence de sels qu'il appelait triples, tels qu'un sulfate contenant du fer, du nickel et de l'ammonium et montré qu'ils cristallisent sous une seule forme contenant des proportions variables de fer ou de nickel, c'est-à-dire que chacun des sulfates doubles de nickel ou de fer et d'ammonium est capable de se mélanger à l'autre en toutes proportions, ce que l'on a appelé syncristallisation. Aujourd'hui, de ce genre de cristaux, ou dit que ce sont des cristaux mixtes.

Quoiqu'il en soit, on résume ainsi aujourd'hui les faits constatés par *Mitscherlich* :

« Des corps sont isomorphes lorsque, ayant des compositions chimiques analogues, ils ont mêmes formes cristallines et sont susceptibles de se mélanger en proportions variables pour cristalliser. » Au lieu de parler d'éléments isomorphes, on parle aujourd'hui d'éléments ou de molécules isomorphes.

Par composition chimique analogue, nous pouvons entendre que deux corps isomorphes ont même structure chimique, sauf qu'un atome, voire même plusieurs, comme lorsqu'il s'agit d'ammonium et de potassium, est remplacé par d'autres ayant en général, même valence et même rôle chimique; par exemple, du soufre par du sélénium, du potassium par du rubidium, du fer bivalent par du nickel, etc.

A propos de la même forme cristalline, il ne faut pas être trop exigeant; deux formes cristallines isomorphes peuvent avoir des différences d'angle de quelques degrés ainsi que *Mitscherlich* lui-même l'avait fait observer.

Mais ce n'est pas de ces données théoriques, ni de leur discussion qu'il va s'agir. Nous nous proposons simplement de citer quelques

exemples d'utilisation de la notion d'isomorphisme lors de recherches très limitées dont la plupart ont été en relation avec des travaux personnels et dans lesquels les principes de *Mitscherlich* ont été pris comme valables.

En premier lieu, citons des cas d'hydrates. En général les divers hydrates d'un même sel n'ont pas la même structure cristalline; alors que des sels différents hydratés au même degré sont isomorphes.

Ainsi, l'iridium-III-hexachlorure de sodium cristallise avec 12 aq, soit $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Dans certains traités, on trouvait que le rhodium-III-hexachlorure de sodium cristallisait avec 9 H_2O . Or, il suffit de voir les deux espèces de cristaux pour penser qu'ils sont semblables. En fait, lors d'une étude sur la déshydratation de divers sels à n fois 3 H_2O ¹⁾, ayant eu l'occasion de préparer les deux sels complexes, j'ai vu que le sel de rhodium contenait bien 12 H_2O , et vérifié qu'il syncristallisait avec le sel d'iridium; au début, il y a léger enrichissement en rhodium. J'ai aussi vérifié les syncristallisations spéciales des chloroiridites de sodium et de lithium. Ici c'est sur l'échange du lithium et du sodium que joue la syncristallisation. Elle offre cette singularité que les sels sodico-lithiques prennent une forme hexagonale allongée quand ils contiennent de deux à un Li pour un à deux Na; mais, d'après M. *Duffour*, ils appartiendraient au même système rhomboédrique que les cristaux courts. Ils contiennent d'ailleurs 12 H_2O .

Les sels de rhodium correspondants ont offert cette même singularité, à savoir que le sel sodico-lithique, avec Li compris entre 1 et 2, est en aiguilles.

Avec *Boussi*, nous avons vérifié que de nombreux sels hydratés isomorphes présentent les mêmes étapes de déshydratation.

M. *Duffour*²⁾ a précisé l'isomorphisme des rhodium et iridium hexachlorures de potassium, de rubidium, de césium et d'ammonium en fixant le degré d'hydratation de ces sels à une molécule d'eau alors qu'il y avait antérieurement des divergences que j'avais réfutées. En somme, tous ces faits, et l'on pourrait en citer d'autres, conduisent à des vérifications d'analogies et surtout des déterminations du degré d'hydratation.

Comme autre exemple d'isomorphisme très particulier, je citerai des sels doubles de formule: $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + \text{ClK} + 8 \text{H}_2\text{O}$, dans lesquels M peut être Ir ou Rh. Ces sels se présentent en beaux rhomboèdres presque toujours sous la forme p , a_1 et e_1 , remarquables en ce sens que a_1 s'y développe presque toujours juste assez pour se présenter comme un triangle équilatéral complet.

¹⁾ M. *Delépine* et P. *Boussi*, Bl. [4], **23**, 278 (1918).

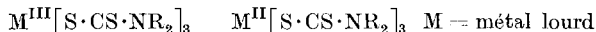
²⁾ A. *Duffour*, C. r., **155**, 222 (1912).

M. Charonnat, un de mes élèves, a préparé le sel de ruthénium et a pu le comparer aux deux premiers que j'avais isolés antérieurement¹⁾.

Il a aussi constaté qu'on pouvait faire syncristalliser le ruthénium trioxalate de potassium avec celui d'iridium à 4,5 H₂O et avec celui d'aluminium contenant 3 H₂O, en épousant la forme cristalline du complexe auquel on l'adjoint.

On peut essayer de demander davantage, par exemple, déterminer un degré de valence. C'est ce que l'on fit autrefois pour l'aluminium comparé au fer, pour l'argent comparé au cuivre cuivreux, etc. Il en est résulté, grâce aux classements opérés par *Cannizzaro*, concurremment avec l'emploi des chaleurs spécifiques, la connaissance des poids atomiques qui nous servent de guide aujourd'hui. Mais il est des cas, où la petitesse de matériaux dont on dispose est telle qu'on ne saurait ni faire de mesures d'angles, ni de déterminations de chaleur spécifique. C'est celui du polonium dont on n'a jamais possédé que des quantités invisibles. On sait évidemment que cet élément suit principalement le bismuth dans ses précipitations, mais une discussion serrée des expériences ne permet pas d'affirmer que c'est pour la raison que les valences du polonium et du bismuth sont les mêmes. Le polonium fixé dans les précipités peut parfaitement avoir été entraîné à la façon d'un colloïde coagulé par un électrolyte ou un autre colloïde, ou même tout simplement à la façon, d'ailleurs inexpliquée, dont un chlorosel de rhodium-III souille un sel de platine quadrivalent. Un de mes ex-élèves, M. *Guillot*, qui travaillait alors chez Mme. *Curie*, eut l'idée d'engager le polonium dans des combinaisons spéciales bien cristallisées²⁾. Je ne citerai qu'une partie de ses nombreuses expériences. Auparavant, je rappelle qu'un des caractères des cristaux mixtes, c'est qu'en toutes les parties d'un mélange binaire on trouve les deux constituants, à la vérité en proportions variables suivant l'instant du dépôt mais, théoriquement, les deux sont présents à la fois, alors que dans une juxtaposition de cristaux on trouve une répartition fort discontinue: cristaux séparés ou dépôt superficiel.

Quoiqu'il en soit, M. *Guillot* s'est adressé aux dithiocarbamates dérivés d'amines secondaires, tels que:



dont je m'étais occupé vers 1908, en montrant que c'étaient des non-électrolytes, solubles fréquemment dans les solvants organiques, en particulier dans le chloroforme (et même s'y combinant souvent), mais par contre, pratiquement insolubles dans l'eau lorsqu'il s'agit

¹⁾ R. Charonnat, Ann. chim. [10] 16, 123 (1931).

²⁾ M. Guillot, J. chim. phys. 28, 92 (1931).

des métaux lourds: cuivre, nickel, bismuth, cobalt, platine, plomb, etc.¹⁾.

L'expérience montre que si l'on fait une précipitation simultanée dans une solution de polonium et de nickel ou de polonium et de cobalt au moyen du diéthylthiocarbamate de sodium, on obtient un dépôt qui contient pratiquement tout le polonium. C'est déjà une propriété précieuse, mais cela ne nous permet pas de dire comment le polonium est engagé dans le dépôt. Des expériences appropriées conduisent nettement à supposer que le polonium du complexe de nickel s'y trouve en quelque sorte sous forme de dithiocarbamate juxtaposé à celui de nickel ou bien ayant subi un isomorphisme forcé, tandis que celui du complexe de cobalt-III y est véritablement inclus d'une façon normale à l'état de cristaux mixtes. On arrive à cette opinion par des dissolutions progressives des cristaux conduites avec méthode, mais cela n'entraîne pas une conviction parfaite. Celle-ci résulte de l'ingénieuse expérience suivante imaginée par M. *Guillot*.

On prépare du diéthylthiocarbamate de nickel chargé de diéthylthiocarbamate de polonium, d'une part, et du diéthylthiocarbamate de cobalt exempt de polonium, d'autre part; on les dissout séparément dans le chloroforme, puis mêle les solutions et abandonne le mélange à l'évaporation spontanée très lente. Les cristaux de nickel et de cobalt tous deux très foncés, presque noirs, seraient fort difficiles à distinguer et à séparer les uns des autres, mais ils présentent une curieuse propriété: si on recouvre le cristalliseur d'un verre de montre pour ralentir l'évaporation, une grande partie du produit grimpe le long des parois. Quand tout le chloroforme est évaporé, on trouve les parois tapissées d'une croûte de cristaux des complexe de Ni_(II) et de Co_(III) mêlés, tandis que dans le fond il ne reste que de gros cristaux noirs de celui de Ni_(II), exempts de Co_(III), ainsi que le montre l'analyse. Le complexe de Co_(III) a donc en totalité grimpé le long des parois, ainsi qu'une partie de celui de Ni_(II), tandis que le reste de ce dernier cristallisait pur au fond.

Le dosage du polonium effectué dans ces cristaux de complexe de Ni_(II), ainsi que dans le mélange de celui de Co_(III) et de celui de Ni_(II), montre que 94% de l'activité associée au complexe de Ni_(II) sont passés dans celui de Co_(III) qui était inactif au début. Encore les 6% restant attachés aux cristaux du dérivé en Ni_(II), sont-ils répartis uniquement à la surface.

Ainsi donc, conclut M. *Guillot*, c'est bien le dérivé en Po_(III) qui s'est séparé, même en présence d'un grand excès de Ni_(II). C'était l'insolubilité du diéthylthiocarbamate de polonium qui l'avait en quelque sorte incorporé à celui de nickel précipité en même temps

¹⁾ M. *Delépine*, C. r. **146**, 981 (1908); Bl. [4] **3**, 643 (1908).

que lui, mais la vraie valence du polonium dans son diéthylthiocarbamate est bien III. En plus convient-il d'ajouter que le polonium y est dissimulé fortement; en plusieurs semaines une solution chloroformique de complexe de $\text{Co}_{(III)}$ polonifère ne cède que des traces d'activité à une lame d'argent et encore est-ce par suite de la formation de sulfure.

M. *Guillot* a encore fait d'autres expériences de syncristallisation du diéthylthiocarbamate de bismuth chargé de polonium avec celui du cobalt sans polonium; on peut récolter séparés des cristaux jaunes du premier et des cristaux vert sombre du second; ici, il y a partage; le polonium paraît s'accommoder d'une syncristallisation avec chacun d'eux, bien que ceux-ci ne soient pas isomorphes, mais il s'isomorphise avec leurs formes normales, de la même façon que nous avons vu l'hydrate de ruthénium trioxalate s'associer à l'irido trioxalate à $4,5 \text{ H}_2\text{O}$ ou à celui d'aluminium à $3 \text{ H}_2\text{O}$.

Par des expériences plus ou moins analogues, M. *Guillot* a montré que le polonium syncristallisait avec l'iridium-III-hexachlorure d'ammonium, donc ici à l'état trivalent, mais qu'il pouvait également posséder l'état quadrivalent.

$\text{Po}_{(IV)}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_2$ syncristallise avec les sels correspondants de $\text{Te}_{(IV)}$, $\text{Pb}_{(IV)}$, $\text{Ir}_{(IV)}$, $\text{Pt}_{(IV)}$. Par contre, si les degrés III et IV correspondant à ceux de l'iridium sont bien prouvés, on n'a pu que trouver des arguments contraires en ce qui concerne la bivalence présumée par certains auteurs.

On a donc ici une application véritablement intéressante de la syncristallisation, c'est-à-dire d'un des caractères de l'isomorphisme.

Voici maintenant un tout autre problème. Au cours de travaux sur les complexes de l'iridium, j'ai eu l'occasion de préparer successivement les dérivés mono¹⁾, di et tripyridinés²⁾.



Je rappelle que les combinaisons de l'iridium sont hexacoordonnées, selon la théorie d'*Alfred Werner*. C'est-à-dire que les six groupements ou atomes $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou Cl sont situés aux sommets d'un octaèdre autour de l'atome central d'iridium (fig. 1).

Il en résulte donc que s'il n'y a qu'une disposition possible pour l'ion des iridium monopyridino-pentachlorures métalliques (fig. 2), l'introduction d'une deuxième molécule de pyridine dans

¹⁾ M. *Delépine*, C. r. **152**, 1390, 1589 (1911); Bl. [4] **9**, 710, 771 (1911).

²⁾ M. *Delépine*, Ann. chim. [9] **19**, 5, 145 (1923).

le composé monopyridiné aura lieu de deux façons différentes, cette molécule pouvant s'introduire soit en position voisine, c'est-à-dire en *cis* ou en 1,2, comme dans la fig. 3, soit en position opposée, c'est-à-dire en *trans* ou en 1,6 comme dans la fig. 4.

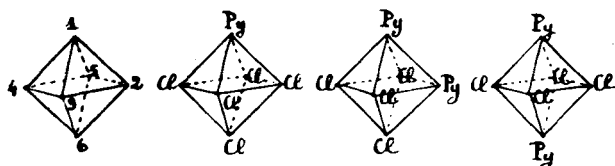


Fig. 1.

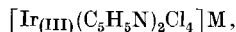
Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Mes recherches m'ont précisément conduit lors de la réaction de deux molécules de pyridine sur un iridium-III-hexachlorure à l'obtention de deux séries de sels, les uns orangés, les autres rouges très distincts l'un de l'autre et d'ailleurs magnifiquement cristallisés. Les sels ont la couleur des sels, rose dans un cas, jaune orangé dans l'autre.

Je passe sur les différences autres que la couleur qui caractérisent l'une et l'autre espèce. Des sels rouges ou jaunes

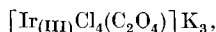


on peut passer aux iridium-tétrachlorures $\text{Ir}_{(\text{IV})}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4$ par soustraction du métal par un oxydant. Le chlore réussit bien. Le métalloïde provoque dans les solutions une coloration violette intense due à de tout petits cristaux des tétrachlorures d'iridium IV dipyridinés, pour ainsi dire insolubles dans l'eau qui se déposent peu à peu.

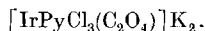
On peut employer d'autres moyens d'oxydation; toutefois l'iode ne suffit pas, tandis que le brome suffit quand il s'agit des sels rouges alors qu'il ne touche pas aux sels orangés. Au contraire, le dipyridino-tétrachlorure d'iridium-IV qui provient des sels orangés décompose les bromures alcalins. Il y a ainsi, dans les deux isomères une différence de puissance oxydante remarquable. Je me bornerai à signaler l'existence des deux dérivés iridiqes que nous retrouverons tout-à-l'heure, pour revenir au problème que nous voulons envisager. Des deux séries de sels, les rouges et les orangés, laquelle est-ce qui correspond à la configuration *cis*, laquelle est-ce qui correspond à la configuration *trans*? Nous n'en savons absolument rien à première vue; nous pourrions imaginer que le composé *cis* a quatre fois plus de chance de se former que le composé *trans*, puisqu'il existe quatre places, 2, 3, 4, 5 en *cis*, contre une seule place 6, en *trans*. Mais pour des conditions déterminées sur lesquelles je n'ai pas à insister, il se fait à peu près autant d'un isomère que de l'autre. Et même y eût-il inégalité, que la conclusion n'aurait guère de valeur, la présomption ci-dessus formulée se basant sur l'identité de facilité d'introduction de la deuxième molécule de pyridine par

rapport à la première, alors que nous ignorons tout de la différence qui peut exister. Ce serait plutôt l'inverse qui serait logique, c'est-à-dire de déduire de l'expérience que l'introduction de la pyridine en 2,3,4 ou 5 serait quatre fois plus difficile qu'en 6. Mais cela n'apporte évidemment aucun renseignement sur la configuration des sels obtenus.

Je me suis d'abord tourné vers un certain nombre d'arguments chimiques qui m'ont engagé à faire diverses expériences. Par exemple, il existe un iridium-III-tétrachloro-oxalate de potassium



dans lequel, en vertu d'opinions acceptées par tous, le groupement C_2O_4 occupe deux sommets contigus (fig. 5); si donc on pouvait remplacer ce radical par 2 mol. de pyridine, on tomberait sur l'une ou l'autre série de sels et le problème serait résolu. En réalité, le radical oxalique n'est pas touché; l'action de la pyridine conduit à un beau sel de composition:



Le résultat n'est pas atteint, mais on apprend que le chlore part plus vite que le radical oxalique C_2O_4 . Or, on connaissait une combinaison $[\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_3$ de par les travaux de *Vèzes* et *Duffour*¹⁾. J'ai réussi à en préparer un isomère très bien cristallisé et pu déterminer à coup sûr les configurations; on voit que des deux représentations qui conviennent à l'une ou à l'autre, celle qui comporte les deux atomes de chlore sur une même arête de l'octaèdre doit pouvoir être dédoublable en deux inverses optiques (fig. 6 et 7), tandis que celle qui possède des atomes de chlore en trans ne doit pas l'être (fig. 8).

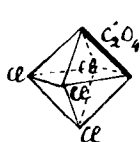


Fig. 5.



Fig. 6.

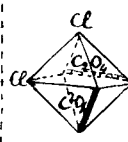


Fig. 7.



Fig. 8.

L'expérience a montré que c'est l'ancienne combinaison de *Vèzes* et *Duffour* qui est dédoublable et qui, partant, possède la configuration cis dichlorée (fig. 6 et 7).

Dès lors la suite des expériences fut celle-ci. Puisque le chlore cède le premier la place à la pyridine, cette base réagissant sur un dérivé dichlorodioxalaté donnera un dipyridino-dioxalate $[\text{IrPy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}$. C'est, en effet, ce qui se passe. En partant du sel de *Vèzes* et *Duffour*, on obtient le sel en question qui est jaune, alors que les dérivés chlorés

¹⁾ *M. Vèzes* et *A. Duffour*, Bl. [4] 5, 869 (1909).

étaient rouges; en traitant le dipyridino-dioxalate par l'acide chlorhydrique (à 130°), on arrive au sel $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{K}$ et on constate qu'il est rouge.

On aurait donc pu conclure que les sels rouges correspondaient bien à la constitution *cis*, d'autant plus que l'iridium trioxalate (fig. 9) sous l'influence de la pyridine à 130°, donne le même iridium-dipyridino-oxalate que précédemment et que dans le trioxalate, le départ de C_2O_4 doit *a priori* intéresser deux sommets contigus.



Fig. 9.

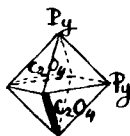


Fig. 10.



Fig. 11.

Ces déductions n'ont aucune rigueur. Elles sont suspectes parce que les substitutions dont je viens de parler ne se font guère qu'à 130°, en exigeant plusieurs heures et qu'ainsi des transpositions sont à redouter. J'en ai eu tout de suite la preuve en constatant que le second isomère, le *trans* indédoublable $[\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_3$, chauffé avec la pyridine donne, et même plus rapidement que le *cis*, un dipyridino-dioxalate identique à celui que fournit ce dernier isomère. Cette expérience entraîne une conclusion opposée à la précédente, à savoir que les sels rouges seraient de la série *trans* dipyridinée.

Mais, il est évident qu'à son tour cette conclusion ne saurait être plus rigoureuse que la précédente et il ne reste à peu près rien de tous les essais que je viens de rapporter. Un complément définitif eût été apporté en vérifiant si le dérivé dipyridiné dioxalaté (qui conduit au sel rouge) est dédoublable.

S'il eut été dédoublable (fig. 10) on en eût déduit avec certitude que la pyridine s'y trouvait sur deux sommets contigus; je n'ai pu le dédoubler; c'est seulement une forte présomption que la pyridine s'y trouve en *trans* (fig. 11) et partant qu'il en est de même dans les sels rouges, mais ce n'est pas une preuve, car un dédoublement ne s'effectue pas toujours avec succès.

Il fallait donc chercher des arguments plus convaincants. Je pense les avoir rencontrés dans une expérience de syncristallisation et c'est pourquoi je suis amené à en parler après ce long préambule destiné à montrer la nature de la difficulté.

J'ai indiqué plus haut que l'oxydation des deux irido-dipyridino-tétrachlorures donne des corps très peu solubles, qui ne sont plus électrolytes; naturellement, chacun d'eux, malgré la ressemblance extérieure diffère de l'autre au même titre que ses générateurs.

En particulier, le chlorure dérivé des sels orangés est remarquable par son dichroïsme. Pour observer celui-ci commodément, il faut l'obtenir en cristaux très minces, ce à quoi on arrive aisément en évaporant au bain-marie une solution azotique placée sur une lame de microscope; il se dépose généralement des losanges pourvus d'un dichroïsme très puissant, vert franc dans une direction, violet rouge dans le sens perpendiculaire; ce dichroïsme est tellement intense que ces colorations différentes s'observent déjà très nettement avec la lumière ordinaire renvoyée par le miroir du microscope. Par contre, le tétrachlorure issu des sels rouges se présente en grains très opaques; si l'on réussit une préparation assez mince pour être transparente, les cristaux se présentent en rectangles ou lames à six côtés, non dichroïques, qui laissent passer une lumière uniforme rouge violacé.

Ceci étant, l'expérience définitive est issue des considérations suivantes. Depuis longtemps on connaît sous le nom de sel d'*Anderson* un sel de platine dipyridiné, de formule $\text{Pt}_{(\text{IV})}\text{Py}_2\text{Cl}_4$ et on sait, par les expériences de *Joergensen* (1900) le produire par addition de chlore à un chlorure de $\text{Pt}_{(\text{II})}\text{Py}_2\text{Cl}_2$, dit chlorure de platoso-semi-dipyridine, obtenu lui-même par addition de 2 mol. de pyridine au chlorure platineux Cl_2Pt . On connaît aussi un autre chlorure de formule PtPy_2Cl_2 obtenu en chauffant, le chlorure PtPy_4Cl_2 , dit chlorure de platosodipyridine. Il y a donc deux isomères PtPy_2Cl_2 ; *A. Werner*¹⁾ a remarquablement expliqué cette isomérisie (en 1893) en supposant que dans ce cas l'atome de platine est au centre d'un carré, les deux molécules de pyridine pouvant être ou contiguës ou opposées comme dans les fig. 12 et 13:

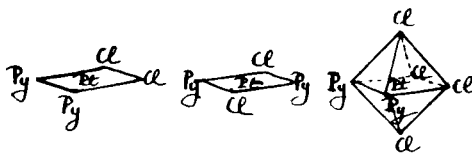


Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Et en plus, *Werner* a démontré que dans les combinaisons résultant de la fixation de la pyridine sur le chlorure platineux, les deux molécules de pyridine étaient contiguës, soit en *cis*. Le sel d'*Anderson* résultant de la fixation de 2 atomes de Cl sur le chlorure de platoso-semi-dipyridine prend une structure octaédrique (fig. 14) et devient ainsi un platine-IV-dipyridino-tétrachloré.

Or, on sait que les combinaisons de platine et d'iridium quadrivalents sont fréquemment isomorphes. Il doit donc y avoir possibilité de syncristallisation entre le sel d'*Anderson* et l'un ou l'autre des tétrachlorures d'iridium-IV dipyridinés. L'expérience a été tentée

¹⁾ *A. Werner*, Z. anorg. Ch. **3**, 299 (1893).

de la façon suivante. Pour fixer deux Cl sur le chlorure de platino-semi-dipyridine, *Joergensen* dissolvait le chlorure dans une grande quantité d'eau bouillante, car il est peu soluble, et y ajoutait un excès de chlore fourni par l'acide chlorhydrique et le permanganate de potassium. On réussit tout aussi bien en dissolvant 1 p. de chlorure dans 15 cm³ d'acide azotique froid, qui suffisent pour le dissoudre; on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique et chauffe une demi-heure au bain-marie; il y a un précipité cristallisé; on étend d'eau ensuite et essore; on récolte le tétrachlorure de platine-IV-dipyridiné en poudre jaune cristalline.

Or, si dans une expérience semblable au lieu de prendre du chlorure de platino-semi-dipyridine seul, on ajoute quelques centièmes d'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium orangé, si on porte le mélange acide à l'ébullition pour tout dissoudre et qu'on laisse refroidir, on n'obtient plus un précipité jaune pur de sel d'*Anderson*, mais un dépôt cristallisé plus ou moins teinté de brun, suivant les proportions de sel d'iridium. Au microscope, on observe que tous les cristaux sont plus foncés qu'avec le platine seul; ils ont le dichroïsme du tétrachlorure d'iridium-dipyridiné des sels orangés, avec une intensité déjà suffisante pour être perçue dans la lumière naturelle renvoyée par le miroir de l'instrument (de ce fait partiellement polarisée); si on les fait traverser par la lumière polarisée d'un nicol, on les voit tous richement colorés pour la plupart en vert ou en rose.

Si on fait la même opération en ajoutant du sel rouge, on voit le complexe platinique séparé en cristaux jaunes non dichroïques, à côté des cristaux opaques et très petits du tétrachlorure d'iridium dipyridiné trans.

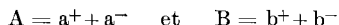
Ces faits ne peuvent évidemment recevoir d'interprétation raisonnable qu'en admettant que les combinaisons cristallisant ensemble ont la même structure et partant que les dérivés orangés ont bien la configuration cis du sel d'*Anderson* auquel ils communiquent leur dichroïsme remarquable; ils apportent aux conclusions une solidité qu'on aurait difficilement trouvée dans les recherches d'ordre chimique préalablement exposées.

L'isomorphisme a apporté ici une conviction définitive et cette étude a été l'occasion d'exposer un fragment de l'histoire des composés pyridinés de l'iridium.

Je passe maintenant à une autre idée qui m'a conduit à la préparation de combinaisons spéciales auxquelles il convient d'attribuer le nom de « racémiques actifs ». L'accolement de ces deux mots semble au premier abord un peu bizarre, mais il va se trouver justifié¹).

¹) *M. Delépine*, C. r. **172**, 1049 (1921); Bl. [4] **29**, 656 (1921). Une bibliographie rapporte les faits antérieurs relatifs aux combinaisons entre corps actifs.

Voici comment on arrive à une telle notion. Considérons deux racémiques ordinaires A et B, dédoublables chacun en molécules énantiomorphes, soit :



Admettons que A et B soient isomorphes, ainsi que a^+ et b^+ , a^- et b^- , en appelant a^+ et b^+ les molécules de même configuration, torses dans un sens et a^- et b^- , celles qui sont torses en sens inverses, si on en considère les éléments dans un ordre déterminé, sans que d'ailleurs les pouvoirs rotatoires soient nécessairement de même sens que les signes des lettres.

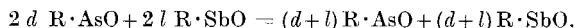
Si a^- et b^- sont isomorphes, on doit pouvoir, dans un racémique tel que $a^+ + a^-$, remplacer a^- par b^- et obtenir une combinaison $a^+ + b^-$. Une telle combinaison aura la structure d'un racémique, en ce sens qu'elle comprend une molécule dextrogyre et une lévogyre; si nous appelons respectivement $m_a, [\alpha]_a, m_b$ et $[\alpha]_b$, les poids moléculaires et les pouvoirs rotatoires des constituants a et b, le pouvoir rotatoire de la combinaison $a^+ + b^-$ sera :

$$[\alpha]_r = \frac{m_a[\alpha]_a - m_b[\alpha]_b}{m_a + m_b}$$

Si les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_a$ et $[\alpha]_b$ ne sont pas tels qu'ils soient juste en raison inverse des poids moléculaires, le racémique spécial ainsi envisagé aura un pouvoir rotatoire résiduel, il aura une certaine activité optique: « ce sera un racémique actif ». Il sera à son tour (en général) isomorphe de A ou de B, de sorte que l'on peut envisager des racémiques actifs dilués en quelque sorte dans les racémiques A ou B ou dans les deux à la fois. On aura des racémiques actifs de formules :

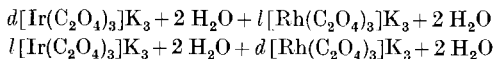
- I $a^+ + b^-$ et $a^- + b^+$
- II $a^+ + b^- + (A \text{ ou } B)$ et $a^- + b^+ + (A \text{ ou } B)$
- III $a^+ + b^- + (A \text{ et } B)$ et $a^- + b^+ + (A \text{ et } B)$.

Pour vérifier expérimentalement ces idées, j'avais d'abord pensé à des substances assez communes, telles que les arsénio-tartrates et antimonio-tartrates de sodium; malheureusement, quand on mélange molécules égales de *d*-arsénio-tartrate et de *l*-antimonio-tartrate, il se fait bien un dépôt cristallin, mais il est inactif; c'est exclusivement du *r*-antimonio-tartrate; on récolte ensuite des cristaux toujours inactifs de plus en plus riches en arsenic. Autrement dit, la stabilité de ces sels est insuffisante; ils échangent leurs métaux pour donner les racémiques ordinaires :



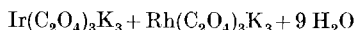
J'ai alors pensé que les irido- et les rhodotrioxalates dont le caractère complexe est si parfait que leur racémisation est difficile seraient plus favorables.

En plus, il y a cette singularité signalée par M. Jaeger¹⁾ que le rhodium trioxalate de potassium, pour la raie D, possède un pouvoir rotatoire à peu près nul, de sorte que si l'on doit récolter des cristaux, leur activité sera due uniquement au sel actif d'iridium. Effectivement, si l'on fait les deux mélanges équimoléculaires de solutions saturées de:



on obtient en quelques minutes des cristaux des combinaisons racémiques attendues, ayant $[\alpha] = \pm 39,8^\circ$.

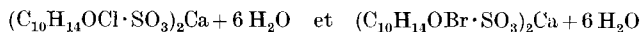
Il convient de noter que le racémique contient



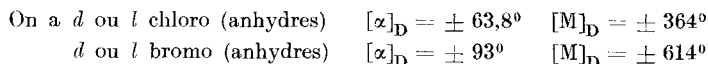
les racémiques ordinaires ayant 4,5 H₂O, et les corps actifs seulement 2 H₂O.

Si on prend l'un de ces racémiques actifs, on peut le faire cristalliser avec le *r*-iridotrioxalate de potassium et avoir des cristaux plus clairs ayant un pouvoir rotatoire naturellement inférieur; on peut même combiner des racémiques actifs, purs ou non, avec le chlorure de potassium en faisant apparaître les rhomboèdres dont j'ai parlé tout-à-l'heure.

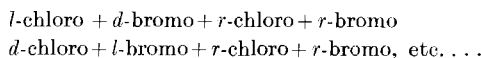
Un second exemple pris dans le domaine de la chimie organique a porté sur les chloro et bromo-campbre sulfonates de calcium actifs:



qui cristallisent en lamelles hexagonales, alors que les racémiques se présentent en cristaux de forme rectangulaire²⁾.



On déduit de ces chiffres que les racémiques actifs (*d*-chloro + *l*-bromo ou vice-versa) doivent avoir $[\alpha]_{\text{D}} = \pm 20,2^\circ$. On a trouvé précisément ce chiffre; en outre, le sel contient 10 H₂O, soit 5 H₂O seulement par molécule de constituant. On a aussi fait des mélanges variés, tels que



On a vérifié que la solubilité du racémique actif est un peu plus faible que celle de son constituant le plus soluble.

Il m'a semblé intéressant de rechercher enfin si les courbes de fusion de deux composants contribuant à faire un racémique actif offriraient comme celle des racémiques ordinaires le maximum qui caractérise ces derniers. Les corps précédents sont des sels infusibles qui ne se prêteraient pas à l'expérience. Je me suis alors

¹⁾ F. M. Jaeger, R. **38**, 171 (1919).

²⁾ H. E. Armstrong et T. M. Lowry, Soc. **81**, 1441 (1902).

adressé aux amides d'autres acides, les acides halogéno-camphre sulfoniques étudiés par *Kipping* et *Pope*¹⁾, acides dits π -camphre-sulfoniques, l'acide dont j'ai parlé tout à l'heure étant celui dit de *Reychler*.

Les chlorures d'acides auraient pu servir; on s'est contenté de vérifier que le chlorure d'acide chloré dextrogyre et le chlorure d'acide bromé lévogyre donnaient bien un racémique actif, mais comme le racémique ordinaire des chlorures d'acide bromés donnait un maximum peu accentué, on s'est tourné définitivement vers les amides dont les caractéristiques sont:

	p. de f.	$[\alpha]_D^{20}$	racémiques
amide <i>d</i> ou <i>l</i> -chloro	149—150°	$\pm 90-91^\circ$	p. de f. 154,5°
amide <i>d</i> ou <i>l</i> -bromo	145—146°	$\pm 111^\circ$	p. de f. 175°

Ici les maxima sont très accentués, après des minima bien nets, comme le montrent les courbes suivantes:

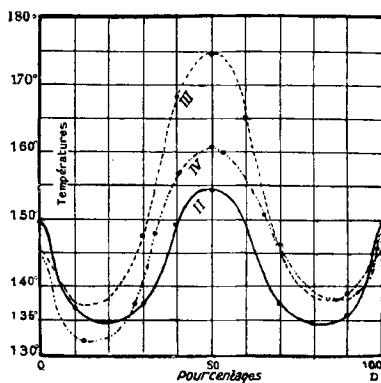


Fig. 15.

II représente les p. de f. de *d*-chloro + *l*-chloro
 III » » » de *d*-bromo + *l*-bromo
 IV » » » de *d*-chloro + *l*-bromo

IV possède un maximum très net qui atteste bien l'existence du racémique actif. En outre, on a vérifié directement sa formation par mélange de ses constituants en proportions moléculaires. On a fait plusieurs récoltes successives et on leur a trouvé, dans le cas du *d*-chloro + *l*-bromo un pouvoir rotatoire de -18° à $18,8^\circ$, ce qui correspond bien à la valeur attendue²⁾.

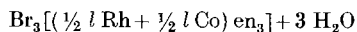
Accessoirement, on a vu que la solubilité du racémique actif dans l'alcool est moindre que celle des composants actifs.

La courbe de fusibilité montre bien que l'on doit attribuer aux racémiques actifs la constitution des racémiques ordinaires.

¹⁾ *F. S. Kipping* et *W. J. Pope*, Soc. **63**, 548 (1893).

²⁾ *M. Delépine*, *L. Labro* et *Mlle. F. Lange*, Bl. [5] **1**, 1252 (1934).

Enfin, M. *Marcel Mathieu*, qui a bien voulu examiner quelques-uns de nos échantillons par la méthode de *Debye* et *Scherrer*, a trouvé identiques les röntgenogrammes du racémique actif



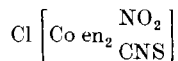
et du racémique $\text{Br}_3[\text{Rh en}_3] + 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Grâce aux racémiques actifs j'ai pu aborder ensuite une intéressante question de configurations relatives. Voici ce dont il s'agit. Si l'on considère deux sels actifs homéomères, comme le chlorure de cobalt-III-triéthylènediamine $\text{Cl}_3[\text{Co en}_3]$ et le chlorure de rhodium-III-triéthylènediamine $\text{Cl}_3[\text{Rh en}_3]$ ou les dérivés oxaliques $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$ et $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, on peut se demander si, réellement, les deux séries dextrogyres, par exemple, ont bien la même configuration, c'est-à-dire se demander si lorsque les radicaux oxaliques ou la molécule d'éthylènediamine restent absolument en place, ils ne diffèrent que parce que l'atome de rhodium à pris la place de l'atome de cobalt. Ou bien si, au contraire, ce n'est pas la combinaison dextrogyre de l'un qui correspond à la configuration lévogyre de l'autre.

La question vaut la peine d'être examinée pour plusieurs raisons: la première, c'est qu'il nous est absolument impossible de faire directement dans ces complexes la substitution d'un métal à l'autre, comme on le ferait dans d'autres sels, en substituant par exemple de l'argent à du potassium dans un acétate; et même y arriverions-nous, nous ne serions pas rigoureusement sûrs qu'il n'y ait quelque dérangement du fait de la réaction même.

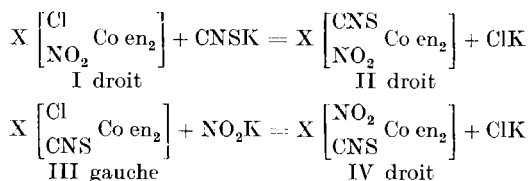
La seconde raison, c'est que le sens du pouvoir rotatoire ne signifie rien pour juger du rapprochement en question; ce sens dépend de la longueur d'onde, un même corps pouvant être dextrogyre dans le rouge et lévogyre dans le vert, etc.

Une autre raison encore c'est qu'une structure déterminée provient parfois aussi bien d'un corps dextrogyre que d'un autre lévogyre qui n'en diffère que par la nature des substitutions. C'est le cas, bien mis en évidence par *Werner*¹⁾, du chlorure de cobalt-III-sulfocyno-nitro-bis-éthylène-diamine



Werner a montré que la forme dextrogyre de ce corps provenait du dérivé chloro-nitré dextrogyre aussi bien que du dérivé chloro-sulfocyané lévogyre, d'après les réactions suivantes:

¹⁾ *A. Werner*, Conférence devant la Société chimique de France. Paris 1912. Bl. (Pagination séparée).



Cela ne peut être mis sur le compte d'une isomérisie qui existerait dans les dérivés chlorés, le gauche devenant droit, par une inversion du type *Walden* entre le chlore et le groupe sulfocyané, car si l'on se reporte aux modèles dans l'espace, le fait de permuter Cl et CNS, par exemple, ne donne pas une nouvelle figure, mais reproduit la figure primitive superposable à elle-même.

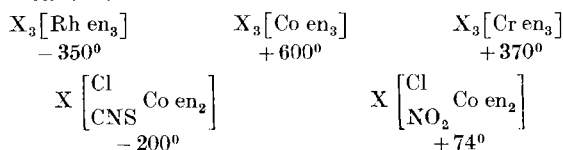
Werner avait tiré encore une autre conclusion de ces expériences: la préparation des corps actifs I et III s'effectue en dédoublant les racémiques de I et III par les acides bromo-camphre-sulfoniques; si l'on prend l'acide dextrogyre, on constate qu'avec l'acide chloronitré le sel le moins soluble contient un ion basique cobaltique dextrogyre, tandis qu'avec l'acide chlorosulfocyané il contient l'ion lévogyre et ce n'est pas du tout par ce que le dédoublement se ferait de deux façons différentes, puisque les réactions citées plus haut conduisent au même sel nitro-sulfocyané dextrogyre. *Werner* a nettement conclu qu'il fallait tout simplement admettre que la substitution du groupement nitré au chlore, passage de III à IV, avait pour effet de changer le sens du pouvoir rotatoire; tandis que par la substitution du groupement sulfocyané à ce même chlore, passage de I à II, on conservait le même signe optique.

Mais *Werner* avait encore abouti à une autre conclusion qui va nous intéresser davantage. Puisque les configurations de tous ces corps, en ce qui concerne les situations des molécules d'éthylènediamine, sont identiques et que leur bromo-camphre sulfonates sont les plus difficilement solubles, cette solubilité moindre doit être considérée comme un signe de ressemblance structurale.

Tenant pour valable cette notion, *Werner* généralise les phénomènes de la façon suivante:

« Les composés des séries à dissymétrie identique présentent dans leurs sels avec les acides actifs des marches de solubilités parallèles, mais le sens du pouvoir rotatoire des sels en question n'est pas nécessairement le même ».

Dès lors, usant de cette règle, *Werner* considère comme ayant une même configuration spatiale des corps tels que les suivants, desquels nous donnons en même temps et le sens et la grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire:



Nous ne considérerons que le cas des composés triéthylène diaminés. Du fait que les chloro-*d*-tartrates du sel de rhodium lévogyre, du sel de cobalt et du sel de chrome dextrogyres sont les moins solubles, *Werner* conclut que si dans une molécule de ces composés triaminés on remplace le rhodium par du cobalt, le sens du pouvoir rotatoire est changé, la disposition des trois molécules d'éthylène-diamine restent la même.

Or, il s'est trouvé que, momentanément, à la suite d'un travail sur le même sujet, *M. Jaeger* fut d'un avis opposé¹⁾. Pour lui c'était aux sels de pouvoir rotatoire de même sens qu'on devait attribuer la même configuration. Il y avait là entre ces deux savants, une contradiction intéressante à résoudre.

Nous avons alors pensé, *M. Charonnat* et moi²⁾, que l'on devait pouvoir élucider aisément la question en se basant sur la notion des racémiques actifs. Passant sur des considérations secondaires relatives à l'hydratation des sels employés ou obtenus et à leur isomorphisme, car des descriptions quelque peu différentes avaient été données pour certains d'entre eux, nous pouvons dresser le tableau suivant:

	Racémique	Actif
Br ₃ [Rh en ₃]	Rhomboèdres avec 3 H ₂ O	quadratique avec 2 H ₂ O [α] _D = ± 66°
Br ₃ [Co en ₃]	id.	quadratique avec 2 H ₂ O [α] _D = ± 115°
I ₃ [Rh en ₃]	Orthor. avec H ₂ O	Orthor. avec H ₂ O [α] _D = ± 52°
I ₃ [Co en ₃]	id.	Orthor. avec H ₂ O [α] _D = ± 98°

Avec ces données, la marche à suivre était toute tracée: si les bromures de cobalt et de rhodium triéthylène-diamine de même sens de pouvoir rotatoire sont de configuration inverse, comme le déclare *Werner*, il suffira de mélanger des solutions d'une molécule de chacun d'eux pour voir si l'on récolte un racémique actif. Or, dès que l'on mélange les solutions de chacun de ces bromures lévogyres dans une quantité d'eau plus que suffisante pour les dissoudre à froid, il se forme un dépôt cristallin; il faut même chauffer pour le redissoudre; après refroidissement, on récolte des aiguilles semblables à celles du bromure cobaltique racémique, tout en étant moins colorées, puisque le sel de rhodium est incolore. Leur pouvoir rotatoire est [α]_D = -84°, ce qui est le chiffre auquel il faut s'attendre.

¹⁾ *F. M. Jaeger*, Le principe de symétrie et ses applications. Traduction française, 1925, p. 294.

²⁾ *M. Delépine* et *R. Charonnat*, Bl. Soc. fr. Minéralogie 53, 73 (1930).

Si on prend deux molécules du bromure cobaltique au lieu d'une, on récolte d'abord le même racémique actif, en aiguilles, puis ensuite dans les eaux-mères où il est plus soluble, l'excès de sel introduit.

Ces expériences montrent avec la plus grande netteté que l'opinion de *Werner* doit prévaloir.

Les solubilités des corps employés laissent percevoir que la formation des racémiques est ici particulièrement aisée, car nous avons trouvé que 100 gr. d'eau dissolvaient :

	Racémique	Actif
$\text{Br}_3[\text{Rh en}_3]$	10,2 gr.	50 gr.
$\text{Br}_3[\text{Co en}_3]$	4,9 gr.	34,2 gr.
$\text{Br}_3[\text{Co}_\frac{1}{2}\text{Rh}_\frac{1}{2}\text{en}_3]$	6,7 gr.	

La solubilité du racémique actif est intermédiaire entre celles de ses composants.

Nous avons fait des expériences analogues avec les chlorures et iodures avec les mêmes résultats; avec des chlorures ce sont les sels *d* que nous avons mis ensemble pour récolter le racémique actif ayant $[\alpha]_{\text{D}} = +103^\circ$, conformément à la nature des composants. Ici, on a en outre constaté qu'un deuxième dépôt avait encore $[\alpha]_{\text{D}} = +103^\circ$, ce qui doit être puisque la composition du liquide surnageant doit rester toujours la même.

Les iodures lévogyres ont fourni de beaux cristaux orthorhombiques monohydratés avec $[\alpha]_{\text{D}} = -73^\circ$.

Enfin, comme corollaire des observations précédentes, les sels *d* et *l* pris dans chacune des séries ne doivent pas être énantiomorphes; ils doivent posséder la même configuration; ils doivent syncristalliser en proportion variable. Une expérience avec le *d*- $\text{Cl}_3[\text{Rh en}_3]$ et le *l*- $\text{Cl}_3[\text{Co en}_3]$ a montré d'abord que les solubilités restaient très grandes, les cristaux ne se séparant que dans une solution très concentrée; de plus ils sont tous teintés, ce qui prouve que le sel de rhodium incolore ne cristallise pas à part.

La notion de racémique actif nous a donc conduit ici à une nouvelle méthode d'investigation pour déterminer les configurations respectives d'homéomères optiquement actifs.

De la connaissance des racémiques actifs, j'ai plus récemment tiré une autre conséquence assez intéressante, à savoir qu'en dehors de la détermination des configurations on doit pouvoir mettre leur formation à profit pour dédoubler des racémiques. Dès 1921, j'avais fait quelques investigations dans ce sens, mais sans les poursuivre; je ne les ai reprises qu'en 1934¹⁾.

Voici l'idée théorique: supposons que le racémique a⁺ et b⁻ existe. Prenons l'antipode a⁺ et opposons lui B, c'est-à-dire b⁺

¹⁾ *M. Delépine*, Bl. [5] 1, 1256 (1934).

et b^- . D'après le peu que nous avons vu des solubilités, il y a des chances pour qu'il se forme le racémique actif $a^+ + b^-$, mais il sera ordinairement noyé, dilué, dans plus ou moins de B, ce qui n'a qu'une importance secondaire, de sorte que le corps qui se séparera sera

$$p(a^+ + b^-) + (1 - p)B.$$

Si on analyse ce corps, on connaîtra la proportion de substance active a^+ qui s'y est introduite, la quantité b^- ne pouvant que lui être équimoléculaire. Si, du pouvoir rotatoire observé, on retranche la part imputable à la fraction pondérale pa^+ , on saura celle qui revient à la fraction pb^- . Non seulement on aura scindé B, mais on aura encore de précieux renseignements sur la grandeur et le sens du pouvoir rotatoire de b^- par rapport à a^+ ; dans un certain nombre de cas, il n'est nullement de sens inverse.

J'ai examiné sept systèmes.

I	d -Rh + ($d+l$)-Ir	trioxalate de potassium
II	d -Ir + ($d+l$)-Co
III	l -Ir + ($d+l$)-Co
IV	d -Ir + ($d+l$)-Cr
V	l -Co + ($d+l$)-Rh	triéthylène-diamine, bromure
VI	d -Ir + ($d+l$)-Al	trioxalate de potassium
VII	d -Ir + ($d+l$)-Fe _(III)

Il est inutile de détailler toutes les expériences.

Prenons, par exemple, le premier système. Par d -Rh on désigne ici le sel issu de la décomposition du rhodium trioxalate de strychnine le moins soluble; il est dextrogyre pour $\lambda \leq 0,597 \mu$ et lévogyre pour les longueurs d'onde plus grandes d'après *Jaeger*. Pour $\lambda = 0,589 \mu$, il y a donc cette singularité que le mélange des solutions n'a pour ainsi dire pas de pouvoir rotatoire et qu'il va cependant s'en séparer des cristaux actifs; ainsi, en mêlant 0,655 gr. d'iridium-trioxalate de potassium racémique avec 0,565 gr. de rhodium-trioxalate de potassium dextrogyre, soit, au total, en sels anhydres,

0,287 gr. d'Ir- d ; 0,287 gr. d'Ir- l ; 0,525 gr. de Rh- d ;

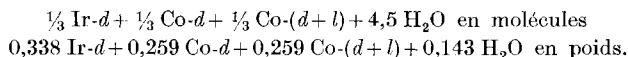
on a fait les récoltes suivantes:

	[α] _D	Composition moléculaire			
		Ir- l	Rh- d	Ir-($d+l$)	+ Aq
1er dépôt: 0,170 gr.	= - 26°	0,327	0,327	0,346	4,5
2ème » : 0,453 gr.	= - 19,5°	0,247	0,247	0,506	4,5
	[α] _D	Ir- d	Rh- d	Ir-($d+l$)	+ Aq
3ème » : 0,370 gr.	= + 23,6°	0,266	0,734	—	2,0
4ème » : 0,190 gr.	= + 17,3°	—	—	—	2,0

Le dédoublement est indubitable. Les dosages permettent d'établir les compositions indiquées ci-dessus en molécules.

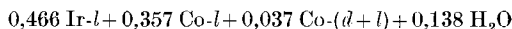
Le premier dépôt se compose, en gros, de deux tiers de racémique actif ($\text{Ir}^- + \text{Rh}^+$) avec $\frac{1}{3}$ de racémique ($\text{Ir}^+ + \text{Ir}^-$); le second, de la moitié de ($\text{Ir}^- + \text{Rh}^+$) avec autant de racémique ($\text{Ir}^+ + \text{Ir}^-$). A ce moment, en se reportant aux poids d'iridium l mis en œuvre on trouve que presque tout se trouve dans les deux premiers dépôts. En continuant les cristallisations, il ne reste donc plus que de l'iridium d en présence de rhodium d , et comme ces constituants sont isomorphes, ils vont cristalliser ensemble sous forme de cristaux mixtes; l'excès de $\text{Rh}-d$ (qui n'a pas de pouvoir rotatoire) venant affaiblir celui qu'on attendrait de $\text{Ir}-d$ seul.

Passons à la 2ème expérience. J'ai eu tout d'abord la chance d'observer le dédoublement spontané du cobalt-III-trioxalate de potassium racémique en récoltant un cristal qui possédait l'énorme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -1770^0$ (0,0027 gr. de ce cristal dans 10 cm^3 d'eau sous un dm. déviaient la lumière polarisée de $-0,48^0$). En opposant une molécule de $d\text{-Ir}$ à une seule de $(d+l)\text{-Co}$, on recueille un sel bien plus fortement dextrogyre que le sel d'iridium, ayant $[\alpha]_D = +477^0$. Sa composition correspond à peu de chose près à :



De ces chiffres, on déduit pour le sel de cobalt: $[\alpha]_D = +1730^0$.

Dans la 3ème expérience avec $\text{Ir}-l$ on obtient des récoltes successives ayant $[\alpha]_D = -690$; -650^0 ; -660^0 ; -660^0 avec la composition pondérale:

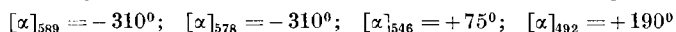


D'où $[\alpha]_D = -1800^0$ environ.

Il convient de rappeler que les auteurs qui ont dédoublé antérieurement le cobalt-trioxalate de potassium ont donné des pouvoirs rotatoires différents, en général plus faibles; cela tient à ce qu'ils ont été astreints à des manipulations dont la durée expose à des racémisations, tandis qu'ici cette durée est réduite à celle de la dissolution, puisque le corps supposé ne peut être que sous forme active dans le cristal.

Enfin, on n'aura pas été sans remarquer que, comme dans le cas des complexes tri-éthylène diaminés respectifs de Co et d'Ir, les antipodes sont les sels de même sens de pouvoir rotatoire pour la raie D. Ce sont eux qui s'associent pour former le racémique.

Avec le système IV on a obtenu des cristaux ayant



Cet exemple suffit à montrer que le sens du pouvoir rotatoire ne peut renseigner sur la configuration. Celle-ci se déduit du fait que les cristaux séparés possèdent l'hydratation du racémique d'iridium

à 4,5 H₂O et en ont l'aspect. Ici, on dira que Ir-*d* s'est associé pour former un racémique avec Cr-*l*, étant entendu que $\lambda > 0,564 \mu$. Tandis que si nous envisageons le sel sous une longueur d'onde $\lambda < 0,564 \mu$, nous dirions que ce sont les complexes de même signe qui s'associent pour former le racémique actif.

Dans le 5ème exemple déjà traité plus haut, on s'est contenté de vérifier qu'il y avait bien dédoublement du bromure de rhodium tri-éthylène-diaminé racémique par celui de cobalt.

Dans les deux cas suivants, VI et VII, on a bien obtenu des cristaux, mais les pouvoirs rotatoires observés concordaient aussi bien que possible avec la teneur en iridium-trioxalate; ce qui veut dire que l'aluminium et le fer trioxalate de potassium ou n'ont pas de pouvoir rotatoire, ou bien se racémisent si vite que l'activité optique ne peut être mise en évidence.

A noter que M. Charonnat ne put dédoubler le ruthénium-trioxalate dans des expériences analogues.

On peut donc établir des configurations relatives des oxalates étudiés par rapport à l'un d'eux pris comme chef de file. En prenant Ir-*d* on trouve ainsi:

Corps actif employé		Inverse qui s'associe
Ir- <i>d</i>	$\lambda = 0,589 \mu$	Ir- <i>l</i> $\lambda = 0,589 \mu$
Rh- <i>d</i>	$\lambda < 0,597 \mu$	Ir- <i>l</i> $\lambda = 0,589 \mu$
Ir- <i>d</i>	0,589 μ	Co- <i>d</i> $\lambda < 0,628 \mu$ Co- <i>l</i> $\lambda > 0,628 \mu$
Ir- <i>d</i>		Cr- <i>l</i> $\lambda > 0,564 \mu$ Cr- <i>d</i> $\lambda < 0,564 \mu$

Et revenant à la supposition de *Werner* que dans les dédoublements, les caractères des solubilités se répètent pour les corps de même configuration, nous trouvons que l'accord ici encore est complet, si l'on s'en rapporte aux dédoublements par le trioxalate-tristrychnique.

Le fait que nous avons des dédoublements avec le rhodium, l'iridium, le cobalt, le chrome, de par ce simple jeu de l'isomorphisme des constituants ou de leur énantiomorphisme dans les racémiques actifs, nous autorise à supposer que dans les cristaux de Ir-*d* et d'Al ou de Fe-(*d* + *l*)-trioxalates, il y a une constitution semblable. C'est-à-dire que l'aluminium et le fer y existant, sous forme énantiomorphe de Ir-*d*, dans la mesure où Ir-*d* s'y trouve lui-même. Si on n'observe pas de pouvoir rotatoire, en corrélation avec la présence de cet énantiomorphe, on est tout fondé à en reporter la cause sur une racémisation rapide.

On a bien dit avoir dédoublé chimiquement l'alumino et le fer-III-trioxalate de potassium, mais ces expériences ont été contredites. Les résultats ci-dessus montrent que le succès doit être très difficile.

Le fait que la règle formulée par *Werner* était, en somme, vérifiée par les expériences précédentes a été de nouveau soumis à un examen approfondi de *M. Jaeger* dans un article qu'il a bien voulu publier dans le Bulletin de la Société chimique de France¹). Le travail de *M. Jaeger* a porté sur les configurations stériques relatives et absolues des ions complexes tri-diaminés optiquement actifs du chrome, du cobalt et du rhodium.

Pour ce qui est des configurations relatives, *M. Jaeger* a trouvé que dans les trois séries de métaux la règle de *Werner* tirée des solubilités des halogéno-tartrates était en parfait accord avec la formation de racémiques actifs et comme *M. Jaeger* est un cristallographe éminent, il a procédé à des déterminations cristallographiques qui ne laissent aucun doute. Il accepte comme logique le fait que la formation de cristaux de racémiques actifs ne peut que résulter de ce que les ions des composants possèdent des configurations énantiomorphes dans l'espace; si l'on prend les composants de même configuration ils formeront des cristaux mixtes homogènes, ayant la forme cristalline caractéristique des composants actifs libres. Pour ce qui est des configurations absolues d'après les principes énoncés par *Kuhn* et *Bein*, et reposant sur le signe algébrique du dichroïsme circulaire, se manifestant dans la bande d'absorption la plus rapprochée du côté rouge du spectre, *M. Jaeger* semble avoir trouvé une exception sur neuf cas examinés dans son mémoire. Il pense que la proposition énoncée est peut-être plus compliquée qu'on ne l'a imaginée jusqu'ici.

Telles sont les quelques applications de l'isomorphisme auxquelles mes travaux m'ont entraîné. Forcément, leur domaine est des plus restreints, et leur généralisation ne sera certainement pas très étendue, mais tout ce qui vient s'ajouter à la notion d'isomorphisme doit être considéré comme bienvenu. Un avantage certain de la méthode de dédoublement des racémiques sous forme de racémiques actifs, c'est de ne faire intervenir aucune réaction chimique et de n'apporter aucune transformation profonde.

Quelques auteurs, par-ci, par-là, se servent des notions en question pour des rapprochements souvent utiles. Par exemple, si on a préparé un dérivé chloré et un dérivé bromé d'un même corps hydroxylé actif par des méthodes quelque peu brutales, susceptibles d'engendrer des perturbations moléculaires, et si l'on suppose leur isomorphisme, on peut les opposer l'un à l'autre, le *d*-chloro avec le *d*- ou le *l*-bromo et examiner la courbe de fusion des mélanges progressifs; le couple qui donnera un maximum sera à juste titre considéré comme formé des antipodes. Il n'est même pas nécessaire d'avoir des parentés aussi étroites: *Pasteur* a montré autrefois que

¹) *F. M. Jaeger*, Bl. [5] 4, 1201 (1937).

la malamide gauche et la tartramide droite s'unissaient molécule à molécule pour former de beaux cristaux, tandis que les amides de même signe optique déposaient des cristaux mal formés. Les courbes de fusion des mélanges montrent nettement dans le premier cas une association du type racémique, dans le second on a un minimum eutectique sans maximum. Dès lors, on peut généraliser et situer ainsi des analogies de structure qu'il serait difficile de discerner autrement. C'est ce à quoi, M. *Timmermans*, principalement a consacré de nombreuses et intéressantes déterminations. Il a donné le nom de racémoïdes aux composés de cette espèce. On conclut généralement de ces essais, quand il y a un racémoïde, que les deux molécules sont construites sur deux modèles énantiomorphes qui ne diffèrent que par quelque détail, Br au lieu de OH, NH₂ au lieu de OH, etc., qui n'entame pas la ressemblance générale avec de vrais énantiomorphes.

Mes chers Collègues,

Comme vous l'avez pu constater, vous m'avez procuré une véritable occasion de remémorer en maints endroits le souvenir de l'un des vôtres, l'illustre *Alfred Werner*; j'aurais pu lui dédier cet exposé. Je présume volontiers que c'est cet hommage de l'un de ses plus fervents admirateurs qui m'a permis d'abuser de votre attention. Je vous remercie de tout cœur de la bienveillance avec laquelle vous avez bien voulu m'écouter.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie
organique.

63. Mélanges binaires. Calcul des pressions de vapeur partielles à partir de la pression totale

par Ch. G. Boissonnas.

(25. III. 39.)

La détermination des pressions de vapeur partielles des deux composants d'un mélange binaire est nécessaire pour résoudre les problèmes relatifs à la distillation fractionnée ou, d'une manière plus générale, pour le calcul de l'activité. Si l'un des composants a une pression de vapeur négligeable, on peut mesurer directement la pression de vapeur du composant volatil et déduire l'activité de l'autre