

Recherches cristallographiques sur les composés à formule symétrique dérivés du benzène par substitution triple ou sextuple

Autor(en): **Deverin, Louis**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **59 (1936-1937)**

Heft 243

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272484>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Recherches cristallographiques sur les composés à formule symétrique dérivés du benzène par substitution triple ou sextuple

PAR

Louis DEVERIN

La théorie de la structure cyclique du noyau benzénique, proposée par Kékulé en 1865, s'était montrée si féconde que, 60 ans plus tard, on ne doutait plus guère qu'elle fût conforme à la réalité. Le schéma hexagonal était devenu une sorte de sigle d'un emploi si commode et si courant dans l'écriture des formules des composés aromatiques que les objections soulevées par Claus, Ladenburg, Armstrong et Baeyer étaient négligées, sinon tombées dans l'oubli. Aussi les confirmations fournies récemment par l'intervention de phénomènes nouveaux — diffraction des rayons X et des électrons, spectres d'absorption infra-rouge, effet Raman — à l'appui des conceptions admises ne furent-elles pas de celles que le monde savant réclame avec impatience: elles ne furent accueillies avec soulagement et reconnaissance que par quelques spécialistes.

Quoi qu'il en soit, on peut maintenant considérer comme acquis le fait que le noyau d'une molécule de benzène isolée est constitué par 6 atomes de carbone occupant les sommets d'un hexagone plan et régulier dont le rayon mesure à peu près 1,40 Å [13]¹. Quant à sa symétrie physique, elle reste en discussion: sénaire ou ternaire? [19, 23, 27]. Cependant certains témoins du débat se demandent si les arguments avancés en faveur de l'une de ces alternatives sont plus pertinents que ceux qui plaident pour l'autre.

Cela semble peu probable: en effet, ce que l'on observe, ce n'est pas la molécule benzénique, mais bien les phénomènes dont elle est le siège (à supposer qu'ils soient perçus sans intermédiaire!) Or les considérations émises par Pierre Curie [5] sur la symétrie dans les phénomènes physiques n'ont rien perdu

¹ Les chiffres entre [] renvoient à la liste bibliographique placée à la fin.

de leur valeur en 40 ans: les caractères de ceux-ci dépendent aussi bien des propriétés géométriques de l'agent générateur que de celles du milieu où ils se produisent. Les applications de ce principe à des objets plus accessibles que l'anneau benzénique sont, d'ailleurs, bien connues. Ainsi un cristal de symétrie $\bar{4} 3 m$ tel que la blende se comporte à l'égard de la lumière polarisée comme un corps isotrope; par contre ses réactions à un échauffement non uniforme semblent procéder d'une symétrie beaucoup plus basse; sous certaines conditions, le chauffage provoque des effets de pyroélectricité trahissant le caractère polaire de *l'un* des 4 axes ternaires, les 3 autres restant hors de cause pendant que le dit effet se manifeste.

Le remplacement par des groupes X ou Y de 3 ou 6 atomes d'hydrogène symétriquement placés dans la molécule du benzène produit des corps répondant à l'une des formules $C_6H_3X_3(1,3,5)$, C_6X_6 , $C_6X_3(1,3,5)Y_3(2,4,6)$ et possédant une symétrie au moins ternaire lorsqu'elles sont isolées. Mais leur association à l'état solide donne naissance à des édifices cristallins où la symétrie rhomboédrique ou hexagonale n'est réalisée que rarement: l'individualité des molécules est respectée, les anneaux benzéniques y perdant le plus souvent leur forme régulière par compression réciproque.

En dépouillant les recueils de Groth [10] et de Fédorow [7] complétés par les suppléments de la «Zeitschrift für Kristallographie» [30, 31], on constate que le nombre des dérivés benzéniques uninucléaires étudiés jusqu'à ce jour est resté inférieur à 2000; que celui des dérivés à formule symétrique n'atteint pas la trentaine, et que les substances à formule symétrique ou non qui forment des cristaux pourvus d'axes ternaires sont très rares. Bien qu'il n'y ait pas là riche matière à enquête, on peut pourtant ébaucher une classification des dérivés aromatiques intéressants aux titres indiqués :

a) Dérivés benzéniques à formule dissymétrique formant des cristaux rhomboédriques (R) ou hexagonaux (H): gaïacol $C_6H_4(OH)(OCH_3)(1,2)$, (R); hydroquinone $C_6H_4(OH)_2(1,4)$, (R); dinitrobenzoate de sodium $(O_2N)_2C_6H_3CO_2Na(3,5,1)$ (R); trinitrorésorcine $(OH)_2C_6H(NO_2)_3(2,4,6)$, (H); thymol $CH_3.C_6H_3(OH).C_3H_7$, (R), etc. Les molécules assemblées en réseau constituent des groupes structuraux à noyau hexagonal déformé et irrégulièrement garni. La symétrie élevée des cristaux résulte uniquement de l'arrangement des groupes structuraux, qui sont groupés par 3 ou par 6 autour d'axes de répétition ternaires ou sénaires.

b) Dérivés benzéniques à formule symétrique formant des cristaux de symétrie rhomboédrique ou plus élevée: hexabromohexaméthylbenzène $C_6(CH_2Br)_6$ rhomboédrique et optiquement négatif [1]; trinitrophloroglucine hydratée $C_6(OH)_3(NO_2)_3 \cdot H_2O$, hexagonale, mais dont les propriétés optiques n'ont pas été observées; éther triéthylique de l'acide trimésique, hexagonal, doué d'une forte biréfringence négative; puis 3 substances réalisant une symétrie cubique, savoir les formes *cis* de l'hexachlorure $C_6H_6Cl_6$ et de l'hexabromure de benzène $C_6H_6Br_6$, et enfin l'hexaminobenzène $C_6(NH_2)_6$ [18]. La structure de la plupart de ces substances est connue au moins partiellement grâce à l'emploi des rayons X; il semble que les molécules intégrantes y aient conservé une symétrie ternaire; il doit nécessairement en être ainsi dans les trois dernières, qui appartiennent au système cubique.

c) Les autres dérivés benzéniques à formules symétriques cités dans les répertoires ne constituent que des cristaux de symétrie basse et optiquement biaxes. Ici les molécules ont sûrement perdu la régularité suggérée par les formules. Le principal intérêt de leur étude, du point de vue où nous nous plaçons, consistera à découvrir dans les cristaux de chaque espèce des formes quasi rhomboédriques et quasi hexagonales.

Dérivés benzéniques déjà connus.

Le benzène cristallisé est orthorhombique. Sa structure est partiellement connue [4]; ses propriétés optiques ne le sont malheureusement pas. Il n'y a pas de déception à constater qu'un réseau garni de molécules C_6H_6 diffère notablement des types rhomboédriques et hexagonaux; leurs propriétés chimiques faisaient prévoir qu'elles étaient aisément déformables: leurs dérivés symétriques ne s'obtiennent qu'avec difficulté et souvent par recours à des artifices; l'halogénéation directe conduit à des substitutions en (1,2,4).

Dans le *triphénylbenzène* $C_6H_3(C_6H_5)_3(1,3,5)$ orthorhombique [25], où le noyau benzénique central de la molécule est lesté de 3 anneaux semblables équidistants, la direction [100] perpendiculaire au plan des anneaux coïncide avec la bissectrice n_p de l'angle très aigu (inférieur à 10°) que les axes optiques font entre eux. Il s'en faut donc de peu que la symétrie ternaire soit conservée. Elle est encore apparente, quoique plus oblitérée dans l'*hexaméthylbenzène* triclinique [20].

L'*hexachlorobenzène* C_6Cl_6 et l'*hexabromobenzène* C_6Br_6 monocliniques sont des substances quasi hexagonales. Cette symé-

trie approchée était notoire sinon manifeste avant que les rayons X eussent révélé la structure du premier de ces corps [21]. Elle avait déjà été reconnue par Fédorow. Mais, chose curieuse, les règles établies par ce grand cristallographe pour fixer sans ambiguïté, croyait-il, l'orientation correcte à donner aux cristaux afin de mettre en relief les hautes symétries dégradées se trouvent en défaut dans le cas considéré. Ces règles l'ont véritablement empêché de distinguer l'axe quasi sénnaire, qu'il suppose perpendiculaire au clivage parfait ordinairement noté (100), tandis qu'il lui est en réalité parallèle: l'axe quasi sénnaire est ici l'axe binaire [010], qui coïncide avec la bissectrice n_p de l'angle aigu des axes optiques.

La place assignée par Fédorow à la *triméthyl(1,3,5)-trichloro(1,3,5)-cyclohexanetrione(2,4,6)* parmi les cristaux « tétragonaloïdes » appelle des remarques analogues aux précédentes. Pourquoi séparer ce corps du dérivé bromé correspondant dont il a bien reconnu l'axe quasi sénnaire? Dans le composé chloré comme dans l'autre, cet axe s'assimile à la droite [001] parallèle aux faces (100) et (120) qui forment un angle de 62° environ; le même axe est, en outre, très voisin de la bissectrice aiguë n_p .

La *triméthylphloroglucine* trihydratée $C_6(OH)_3(CH_3)_3 \cdot 3H_2O$ et la *triacétyltriméthylphloroglucine* $C_6(O.C_2H_3O)_3(CH_3)_3$ monocliniques affectent toutes deux l'habitus prismatique autour de l'axe quasi sénnaire [001]. La légitimité de cette identification est confirmée par les données optiques, encore que Groth, relatant les observations de von Lang, ne mentionne, à propos du composé acétylé, que la position de n_g , mais la position de l'autre bissectrice s'en déduit dès que celle du plan des axes optiques est connue.

L'analogie entre l'*hexachlorure de benzène* et l'*hexabromure* qui se manifestait dans les modifications *cis*, toutes deux cubiques, se retrouve dans les modifications *trans*, monocliniques l'une et l'autre. Les petites différences morphologiques qui les séparent n'empêchent pas de reconnaître dans chacune d'elles une hérédité hexagonale passablement atténuée; elles sont pourtant assez accusées pour que Fédorow ait pu distinguer dans le composé bromé un caractère « tétragonaloïde »; elles s'expriment physiquement par un changement notable dans l'orientation des indices principaux. Ceux-ci éprouvent d'ailleurs, du chlorure au bromure, des variations inégales d'où résulte une inversion du signe optique, le chlorure étant *positif*.

Le *tribromomésitylène* $C_6Br_3(CH_3)_3$ et le *trinitromésitylène* $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ sont tous deux tricliniques. Leur symétrie quasi

rhomboédrique a été reconnue par Fédorow. Les données optiques, incomplètes pour le dérivé halogéné, inexistantes pour le composé nitré, ne permettent pas de contrôler l'identification de la droite [001] à l'axe quasi ternaire.

Le *trinitrobenzène* (1,3,5), l'*hexaméthylphloroglucine*, ainsi que la *phloroglucine dihydratée*, n'offrent rien dans les caractères géométriques et optiques de leurs cristaux qui permette de déceler une symétrie ternaire approchée. Le mellate d'aluminium $C_6(COO)_6Al_2 \cdot 18H_2O$, identique à la mellite naturelle, est franchement quadratique; sa biréfringence est encore négative, quoique pas très forte. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur les autres sels de l'acide mellique.

Si, en dépit du petit nombre des documents examinés au cours de l'enquête précédente, on croit pouvoir en tirer des conclusions, voici celles qui semblent se présenter avec le plus de netteté :

Dans les dérivés symétriques du benzène qui réalisent de façon exacte ou approchée la symétrie hexagonale ou rhomboédrique, l'axe sénaire ou ternaire coïncide avec la direction de l'indice minimum n_p qui est la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques; cet angle se réduit à zéro lorsque la symétrie ternaire est atteinte. Il est probable que l'uniaxiale parfaite est l'expression du parallélisme des anneaux benzéniques.

Des faits passés en revue semble se dégager une autre règle, qui est à formuler sous toutes réserves, en ne lui accordant d'autre valeur que celle d'une hypothèse de travail; elle s'énonce ainsi: la symétrie rhomboédrique ou hexagonale se conserve d'autant plus facilement à l'état solide que les anneaux benzéniques sont chargés de groupes substituants plus lourds.

Dérivés benzéniques nouveaux pour la cristallographie.

Afin de vérifier ces propositions sur des corps non compris dans les énumérations précédentes, j'ai constitué une petite collection de dérivés symétriques du benzène. Certains d'entre eux se trouvent dans le commerce: tels sont l'hexaméthylbenzène, l'hexéthylbenzène, la phloroglucine, les benzènesulfonates de sodium et de potassium. J'ai préparé les autres moi-même; ce sont: le tribromobenzène, la tribromophloroglucine, le trichlorophloroglucine, le trianilinobenzène, le trichlorure benzènesulfonique et la triamide correspondante, l'acide trimésique, l'acide mellique, l'acide phloroglucinetrisulfonique, le triacétylbenzène, le triphénoxybenzène, le tri-(méthylcarbonate) de phloroglucine et le trinaphtylènebenzène. Ceux de ces com-

posés que des cristallisations répétées ont amenés à un degré de pureté suffisant ont été examinés sous le microscope en prévision d'une étude plus complète dont les détails seront publiés dans une revue spéciale. Dans ce recueil ne peuvent trouver place que les résultats généraux les plus significatifs des observations préliminaires.

Le *tribromobenzène* $C_6H_3Br_3(1,3,5)$, préparé à partir de la tribromaniline suivant la méthode mise au point par Coleman et Talbot [3], cristallise en aiguilles très longues et à croissance très rapide dans tous les solvants essayés. L'extinction est droite, la biréfringence très élevée et l'allongement négatif. Les rares prismes dont on parvient à examiner la section transversale sont ceux dont la base est orientée sur des cristaux de bromure de sodium; ils montrent une section hexagonale ou ditrigonale et la sortie de l'indice n_p probablement confondu avec les deux axes optiques. S'il en est bien ainsi, le tribromobenzène est rhomboédrique.

La *tribromophloroglucine* [14, 26] et la *trichlorophloroglucine* [32] se présentent aussi en prismes aciculaires dont la section est hexagonale; mais ce sont des cristaux *biaxes* dont le signe optique est encore négatif. La forme hexagonale du composé chloré est l'effet d'une macle qui associe deux cristaux simples de façon telle que, les bissectrices n_p étant parallèles, les plans des axes optiques font entre eux un angle voisin de 60° .

Le *trichlorure benzènesulfonique* $C_6H_3(SO_2Cl)_3(1,3,5)$ obtenu par le procédé de Jackson et Wing [15], le *triacétylbenzène* $C_6H_3(COCH_3)_3(1,3,5)$ dont la synthèse s'opère suivant les prescriptions de Claisen [2] et le *triphénoxybenzène* $C_6H_3(OC_6H_5)_3(1,3,5)$ préparé par la méthode d'Ullmann [29] sont des substances qui revêtent toutes trois des formes monocliniques. Déposées de solutions refroidies sans précautions, elles se présentent en cristaux lenticulaires qui prêteraient facilement à confusion si l'on ne prenait soin de modérer l'allure de la solidification et de choisir pour chacune d'elles des solvants appropriés. Toutes les trois sont optiquement négatives, la direction de n_g étant normale au plan de symétrie (010), lequel contient à la fois n_p et l'arête d'allongement favori. L'angle que fait celle-ci avec n_p mesure une trentaine de degrés dans le sulfochlorure comme dans la tricétone; il est sensiblement nul dans le triphénoxybenzène. Le sulfochlorure est seul à présenter des formes quasi hexagonales par la combinaison du pinacoïde (010) avec un dôme (011); mais, d'après ce qui

précède, il s'en faut d'une trentaine de degrés que n_p soit perpendiculaire à la section droite de cette zone.

Le *tri-(méthylcarbonate) de phloroglucine* $C_6H_3(OCOOCH_3)_3$ préparé selon les prescriptions d'Em. Fischer [8], cristallise dans le salicylate de méthyle en polyèdres monocliniques comprenant les formes $g^1(010)$, $m(110)$, et $e^1(011)$. n_g est normal à $g^1(010)$. La section de la zone mg^1 est nettement quasi hexagonale, mais n_p , bissectrice aiguë, fait un angle de quelques degrés avec l'arête $[001]$ de cette zone.

Le *trinaphtylènebenzène* ou décacyclène $C_6(C_{10}H_8)_3$, obtenu suivant les indications de Dziewonski [6] se dépose au sein du nitrobenzène ou de l' α -méthylnaphtalène en cristaux aciculaires biaxes à extinction droite et dont l'allongement est négatif. Dans nos préparations, soigneusement débarrassées de dinaphtylène thiophène, ces aiguilles jaunes étaient encore pléochroïques, au rebours des indications de l'auteur précité. Des manipulations trop longues à décrire ici permettent de se rendre compte du fait que ces longues baguettes sont des prismes à sections rectangulaires ou octogonales et que leur arête d'allongement est parallèle à n_p .

L'*acide trimésique* $C_6H_3(CO_2H)_3(1,3,5)$ s'obtient aisément par oxydation permanganique du mésitylène [28]. Les cristaux qui se séparent de ses solutions aqueuses ont été comparés par certains chimistes à ceux que forme le chlorure de sodium. A vrai dire, on observe parfois au début de cristallisations rapides des agglomérations de parallépipèdes rectangulaires rappelant de loin les trémies de sel gemme. Mais là s'arrête la ressemblance: l'acide trimésique est orthorhombique, fortement biréfringent; ses formes dominantes sont $p(001)$, $m(110)$ et $g^1(010)$. Dans le plan des axes optiques $h^1(100)$, n_p bissectrice aiguë est perpendiculaire à $g^1(010)$. L'angle dièdre des faces m est légèrement supérieur à 90° .

Parmi les sels dont l'analyse a été faite, celui de calcium à 12 molécules d'eau est le seul qui retienne l'attention. Il se présente en prismes probablement orthorhombiques à allongement négatif terminés par des pyramides qui rendent n_p inabordable à l'observation sous le microscope. Ni le chrome, ni le cérium, ni le lanthane ne fournissent de composés comparables au *sel d'aluminium* qui se sépare de solutions très concentrées en *tétraèdres* réguliers (111) dont les sommets sont parfois tronqués par les faces du tétraèdre inverse $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Rien qui rappelle les formes à symétrie ternaire n'apparaît dans les sels alcalins de l'*acide benzènesulfonique*

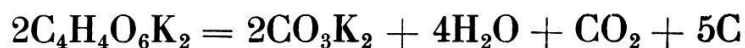
$C_6H_3(SO_3H)_3(1,3,5)$; dans les cristaux issus de leur réaction avec les solutions salines des métaux bivalents Ca , Sr , Ba , Pb , Mg , Zn , Cd , Ni , Co , Mn , Cu , pas davantage. Par contre, les sels de *cérium* et de *lanthane*, de préférence les nitrates en solution saturée et à froid, donnent avec le trisulfonate de sodium des cristaux *hexagonaux* parfaitement uniaxes et négatifs: ce sont des pyramides obtuses qui ne jouissent pas d'une grande stabilité, car elles dégènèrent facilement en masses sphérolitiques.

Parmi les sels de l'acide *phloroglucinetrisulfonique* [26], le plus attrayant pour nous est celui qui s'obtient par réaction du sel potassique avec une solution concentrée de chlorure *chromique* : on voit se développer des *rhomboèdres* très aigus dont certains fragments donnent la réaction optique des cristaux uniaxes négatifs.

L'*acide mellique* $C_6(COOH)_6$ nous a été fourni par deux procédés: extraction de la mellite naturelle [16] et oxydation permanganique de l'hexaméthylbenzène [9]. C'est en vain que, au cours d'essais cinquante fois renouvelés, nous avons appliqué les prescriptions apparemment très précises de M. Lecuir [22] pour déshydrater le tartrate dipotassique suivant le schéma :



Cette réaction, suivant les indications de Maumené [24] reprises par M. Lecuir, doit s'accomplir intégralement au prix d'un chauffage prudemment réglé jusqu'à 280°. D'après nos expériences, quelle que soit la lenteur du chauffage préliminaire jusqu'à 150°, la décomposition du tartrate avec production de dérivés du furfurane débute vers 230°. En montant ensuite lentement à 260° et en maintenant cette température plusieurs heures, on obtient un résidu charbonneux et carbonaté dont la masse est à peu près les 69% de celle du tartrate mis en œuvre. La réaction principale, qui débute donc bien au-dessous de la température à laquelle le mellate est censé résister, doit donc être :



L'acide mellique déposé de ses solutions aqueuses évaporées à la température ordinaire se présente en cristaux *rhomboédriques* optiquement négatifs où l'on reconnaît, à côté du rhomboèdre $p(100)$, le deutéroprise $d^1(10\bar{1})$ qui ne tarde pas à devenir prédominant, et parfois la base $a^1(111)$. Redissous dans l'eau chaude, il se sépare de sa solution en cristaux biaxes de basse symétrie.

Parmi les mellates, outre celui d'aluminium cité plus haut,

les cristallographes connaissent depuis longtemps les sels neutres de potassium et d'ammonium à 9 molécules d'eau, qui sont orthorhombiques, quasi hexagonaux et optiquement négatifs. Les suivants leur étaient inconnus jusqu'à ce jour.

Le composé $C_{12}O_{12}H_3K_3.NO_3K$ que l'acide nitrique sépare d'une solution de mellate hexapotassique est beaucoup plus symétrique que ne le croyait Wöhler [16], car il est strictement *hexagonal*.

Un mellate *sodique* acide facile à obtenir, mais que nous hésitons à identifier au sel formulé $C_{12}O_{12}H_2Na_4.12H_2O$, cristallise en prismes *trigonaux* uniaxes *positifs*, souvent réunis en macles étoilées à symétrie sénnaire.

Au mellate d'aluminium en octaèdres quadratiques correspond un sel de *chrome* quasi rhomboédrique, légèrement biaxe et optiquement négatif, constituant aussi des cristaux à 8 faces qui pourraient se décrire comme des combinaisons du pina-coïde basal (111) avec les 6 faces du rhomboèdre inverse ($1\bar{1}\bar{1}$) si la symétrie ternaire était exactement réalisée.

Les sels de magnésium, de zinc, de fer, de nickel, de cobalt et de manganèse, de préférence les sulfates de Tutton, donnent avec le mellate d'ammonium toute une série de composés dont les plus remarquables cristallisent en prismes hexagonaux, en rhomboèdres et en octaèdres réguliers. Le petit tableau que voici résume les observations faites :

	Mg	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	
Sel du métal lourd en excès	Prismes quasi hexagonaux biaxes, nég.	Prismes hexagonaux optiquement négatifs				roses	—
		incolores	vert pâle	vert pâle			
Mellate d'ammonium en excès	Cristaux rhomboédriques optiquement négatifs, incolores dans tous les cas.						
	Formes observées :						
	p (100) d^1 ($10\bar{1}$)	d^1, p	p, d^1	p, a' (111) d^1 ($10\bar{1}$)	p, a^1	p, d^1	
+ ammoniacale en excès	—	—	—	Octaèdres réguliers de couleur violette rose vif		—	

Conclusions.

L'étude préliminaire de quelques dérivés du benzène nouveaux pour la cristallographie oblige, comme on l'avait senti, à modifier les idées suggérées par l'ensemble des observations antérieures sur des objets analogues, mais considérés en nombre trop petit. Ce nombre a sensiblement doublé; à mesure qu'il augmentait, les hypothèses conçues en même temps que le plan de ce travail perdaient de leur vraisemblance; avant de les rejeter, il convient de prendre bonne note de leurs vices redhibitoires :

1^o La direction d'un axe ternaire perpendiculaire au plan des anneaux benzéniques n'est pas forcément celle de l'indice de réfraction minimum: l'existence d'un mellate sodique strictement rhomboédrique et optiquement *positif* prouve le contraire. L'adjonction d'ions volumineux à l'anneau produit des effets dont nous ne connaissons pas encore les pareils parmi les substances organiques dont la structure est certaine. D'ailleurs il serait vain de chercher une analogie entre ce sel sodique exceptionnel parmi les mellates et l'hexachlorure de benzène monoclinique non moins extraordinaire: le mécanisme du changement de signe optique n'est pas le même dans les deux cas.

2^o L'hypothèse, suggérée par $C_6(CH_2Br)_6$, $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ et $C_6H_3(C_6H_5)_3$, de la conservation de l'uniaxie optique par des anneaux symétriquement déformés par de fortes charges uniformément réparties est devenue intenable depuis que l'on sait à quoi se réduit la symétrie d'un réseau garni de molécules, pourtant lourdement substituées en (1,3,5), telles que $C_6H_3(SO_2Cl)_3$, $C_6H_3(OC_6H_5)_3$, $C_6H_3(OCO_2CH_3)_3$ et $C_6H_3(COCH_3)_3$.

En somme, l'étude cristallographique d'une cinquantaine de dérivés symétriques du benzène nous fait sentir surtout l'obligation d'être circonspect dans l'interprétation des faits observés. A quel prix acquerra-t-on quelque clairvoyance dans ce domaine? Les succès obtenus par la pharmacologie des médicaments synthétiques nous dictent la réponse: nécessité de multiplier les essais systématiques, de suivre pas à pas les variations des propriétés physiques des substances organiques dont on modifie méthodiquement la composition. Mais les cristallographes réduits à leurs propres ressources ne peuvent pas venir à bout de cette tâche: ils se voient donc forcés de renouveler un appel au secours que les plus illustres d'entre eux, Groth notamment, ont déjà lancé maintes fois aux chi-

mistes cent fois plus nombreux qu'eux, mieux outillés, mieux secondés parce qu'ils jouissent des avantages concédés aux corporations reconnues d'utilité publique. Ce ne sont pas des sacrifices que les premiers sollicitent des seconds; ils ne réclament pas non plus la permission d'examiner toutes les matières sorties de leurs appareils, car l'étude cristallographique de molécules compliquées et bizarrement accoutrées ne serait, actuellement, d'aucun profit pour personne. Mais il se prépare certainement dans les laboratoires de chimie, soit en vue de synthèses futures, soit à titre d'exercice, ou bien encore dans le dessein de vérifier l'allure de certaines réactions fondamentales, une foule de substances à structure *simple*, que les cristallographes ont intérêt à étudier au profit de tous et qu'ils ne peuvent se procurer qu'au prix de beaucoup de peine. Encouragés par des aumônes ou des prêts d'honneur de cette nature, les bénéficiaires s'efforceraient de se rendre utiles dans un champ d'activité élargi et de rendre service à tous ceux auxquels il importe de connaître non seulement la composition, mais aussi les propriétés physiques des substances cristallisées qu'ils manipulent.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. BEINTEMA, TERPSTRA et VAN WERDEN. — The cristallography of hexabromohexamethylbenzene. *Rec. trav. chim. P.-B.* 54, (1935), 962-969.
2. CLAISEN. — [Darstellung von 1, 3, 5 Triacetylbenzol]. *Ber. D. chem. Ges.* 21 (1888), 1144.
3. COLEMAN et TALBOT. — [Préparation du tribromobenzène 1, 3, 5]. *Org. Synth.* 13 (1933).
4. E. G. COX. — The crystalline structure of benzene. *Proc. Roy. Soc. A.* 135 (1932), 491.
5. P. CURIE. — Sur la symétrie dans les phénomènes physiques. *Journ. Phys.* (3) III (1894).
6. DZIEWONSKI et POCHWALSKI. — [Préparation du trinaphtylènebenzène]. *Bull. Acad. polon.* A 1925, 169.
7. VON FEDOROW. — Das Krystallreich. *Mem. Acad. Sci. Russ.* (8) 36, Petrograd 1920.
8. EM. FISCHER. — [Phloroglucin-trimethyltrikohlensaures Ester]. *L's. Ann.* 371 (1909), 304.
9. FRIEDEL et CRAFTS. — [Préparation de l'acide mellique]. *Ann. chim. et phys.* (6) 1 (1884), 470.
10. GROTH. — Chemische Krystallographie III, IV. Leipzig 1910 und 1917.
11. HERTEL et DUMONT. — [Kristallstruktur von Trimesinsäuretriäthylester]. *Zeitsch. physik. Chem.* B 29 (1935), 112.

12. HERTEL et SCHNEIDER. — [Kristallstruktur von Trinitrochloroglucin.] *Ibid.* B 12 (1931), 139.
13. HERZFELD. — Symétrie des Benzolringes. *Handb. Physik*, 2. Aufl., Bd. 24. Berlin 1933.
14. HERZIG et KASERER. — [Darstellung von Tribromochloroglucin]. *Monatsh. Chem.* 23 (1902), 577.
15. JACKSON et WING. — [Trichlorure benzène-trisulfonique]. *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.* 22 (1887), 358.
16. JACOBSEN. — Mellithsäure und Derivate; Mesitylen und Derivate in Ladenburg's *Handwörterb. Chemie* VII. Breslau 1889.
17. B. O. R. KAISER. — Die Struktur der Sechsringe C_6H_6 und C_6Cl_6 . *Physik. Zeitschr.* 36 (1935), 92-99.
18. I. E. KNAGGS. — The molecular symmetry of Hexa-aminobenzene... *Proc. Roy. Soc. A* 131 (1931), 612.
19. K. W. F. KOHLRAUSCH. — Ramanspektum und Benzolsymmetrie. *Naturwiss.* 23 (1935), 624.
20. K. LONSDALE-YARDLEY. — [Structure of hexamethylbenzene]. *Proc. Roy. Soc., A* 123 (1929).
21. — [Structure of hexachlorbenzene]. *Ibid.* A 133 (1931), 536.
22. R. LECUIR. — [Préparation de l'acide mellique]. *Thèse Fac. Sci. Paris* 1930.
23. C. MANNEBACK. — Calcul des fréquences fondamentales de vibration d'une molécule X_6Y_6 à symétrie hexagonale régulière plane. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* 55 B (1935), 129.
24. MAUMENÉ. — [Préparation de l'acide mellique]. *Bull. Soc. Chim. Paris* (3) 13 (1895).
25. ORELKIN et K. LONSDALE. — [Structure of 1, 3, 5 Triphenylbenzene]. *Proc. Roy. Soc. A* 144 (1934), 630.
26. POLLAK et GEBAUER-FULNEGG. — [Darstellung von Tribromochloroglucin]. *Monatsh. Chem.* 47 (1926), 546.
27. P. TERPSTRA et J. VAN WERDEN. — On the symmetry of the Benzene molecule. *Rec. Trav. chim. P.-B.* 55 (1936), 161-169.
28. ULLMANN et UZBACHIAN. — [Darstellung von Trimesinsäure]. *Ber. D. chem. Ges.* 36 (1903), 1799.
29. ULLMANN et SPONAGEL. — [Darstellung von Triphenoxybenzol]. *L's. Ann.* 350 (1906), 102.
30. *Zeitschrift für Kristallographie*. Strukturbericht I (1931).
31. — Referate, Bd. I-V (1935).
32. ZINCKE et KEGEL. — [Darstellung von Trichlorochloroglucin]. *Ber. D. chem. Ges.* 22 (1889), 1473.

Université de Lausanne, Laboratoire de minéralogie, oct. 1936.
