

N<sup>o</sup> D'ORDRE

505.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. ÉMILE JUNGFLEISCH.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX.

Soutenues le 28 novembre 1868, devant la Commission  
d'Examen.

MM. JAMIN, *Président.*

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, } *Examinateurs.*  
DE LUYNES, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1868

# ACADÉMIE DE PARIS

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN.....	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	LEFÉBURE DE FOURCY. DUMAS. BALARD.
	DELAFOSSE..... Minéralogie.
	CHASLES..... Géométrie supérieure.
	LE VERRIER..... Astronomie.
	DUHAMEL..... Algèbre supérieure.
	LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY..... Mécanique physique.
	C. BERNARD..... Physiologie générale.
PROFESSEURS	P. DESAINS..... Physique.
	LIOUVILLE..... Mécanique rationnelle.
	HÉBERT..... Géologie.
	PUISEUX..... Astronomie.
	DUCHARTRE..... Botanique.
	JAMIN..... Physique.
	SERRET..... Calcul différentiel et intégral.
	H. S <sup>c</sup> -CLAIRE DEVILLE... Chimie (1 <sup>er</sup> semestre).
	PASTEUR..... Chimie (2 <sup>e</sup> semestre).
	*..... Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
AGRÉGÉS.....	BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } PELIGOT..... } Sciences physiques.
SECRÉTAIRE.....	PHILIPPON.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS. SUCCESSION DE MALLET-BACHELIER,  
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

A MON MAITRE

**M. MARCELLIN BERTHELOT.**

HOMMAGE

DE RESPECT ET DE RECONNAISSANCE.

**EMILE JUNGFLAISCH.**

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## RECHERCHES

SUR LES

### DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

---

#### INTRODUCTION.

Les recherches qui font le sujet de cette Thèse ont pour but l'étude des dérivés chlorés de la benzine.

Je n'ai pas seulement entrepris ce travail pour compléter l'histoire de la benzine, corps d'une importance fondamentale, puisqu'il est la base de cet ensemble de substances que l'on a appelé *Série aromatique*; mais je me suis en même temps proposé d'examiner, dans une série de composés bien définis quant à leur caractère et à leur origine, divers problèmes généraux de philosophie chimique.

L'un de ces problèmes concerne les relations qui existent entre les propriétés physiques des corps et leur composition chimique : la substitution graduelle du chlore à l'hydrogène, celle de la vapeur nitreuse, dans une nombreuse série de corps bien définis, fort stables et, pour la plupart, cristallisés, offre sous ce rapport des facilités et un intérêt tout particuliers. Je suis ainsi parvenu à certaines relations entre la composition chimique, la densité, le point

de fusion, le point d'ébullition, etc., relations dont les unes confirment des faits déjà connus, en les présentant sous une forme nouvelle, mais dont les autres, plus inattendues, me semblent indiquer une différence générale entre les substitutions opérées par nombres pairs ou impairs d'équivalents.

Je me suis encore proposé d'apporter quelques renseignements nouveaux sur les relations qui existent entre la formation des corps isomères et les conditions de leur origine, problème très-général et très-important qui se retrouve à chaque instant dans la chimie organique. J'ai réussi, en effet, à établir l'existence de plusieurs séries de dérivés chlorés isomériques, selon que ces dérivés ont été préparés par substitution simple et directe, ou bien par l'élimination des éléments de l'acide chlorhydrique opérée dans des chlorures formés d'abord par addition. Ce résultat, si je ne me trompe, n'est pas spécial à un corps unique, à la benzine : les notions sur lesquelles il repose sont trop générales pour ne pas trouver des applications dans l'étude des autres carbures d'hydrogène et composés organiques.

Voici l'ordre que j'ai suivi dans l'exposition de mes recherches.

Le Chapitre I<sup>er</sup> est employé à faire en quelques mots l'historique de la question ; à discuter les méthodes qui peuvent être employées à la préparation des dérivés chlorés de la benzine, et à décrire celles de ces méthodes que j'ai suivies. Cette discussion est très-importante pour définir les problèmes d'isomérisie qui se rattachent à mes recherches.

Le Chapitre II est consacré à l'histoire des benzines chlorées obtenues par substitution directe, et à leurs dérivés.

Le Chapitre III a pour objet diverses expériences sur les chlorures de benzine, chlorures de benzines chlorées, et chlorures de benzines chlorées chlorés.

Le Chapitre IV est employé à faire l'histoire d'une seconde série de benzines chlorées obtenues par le dédoublement des chlorures de benzine monochlorée.

Dans le Chapitre V et dernier, les propriétés physiques des composés chlorés de la benzine sont comparées entre elles, et des considérations générales résultant de cette comparaison sont développées.

Enfin, les principaux résultats de mes recherches se trouvent résumés et groupés sous forme de Conclusions.

Je désire remercier ici mon maître, M. Berthelot. Le présent travail a été exécuté dans son laboratoire, et ses conseils ne m'ont jamais fait défaut. Je le prie de croire à ma vive reconnaissance.

On trouvera rapportées plus loin plusieurs déterminations cristallographiques qui ont été faites par M. Des Cloizeaux. Qu'il me soit permis d'exprimer à ce savant éminent toute ma gratitude pour la bienveillance qu'il m'a montrée.

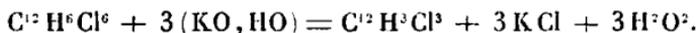
## CHAPITRE PREMIER.

## HISTORIQUE ET MÉTHODES DE PRÉPARATION.

I. — *Historique.*

Les premières recherches relatives à l'action du chlore sur la benzine sont dues à Mitscherlich (1) et à M. Péligot (2).

Ayant fait agir le chlore sur la benzine au soleil, ces chimistes constatèrent la production d'un chlorure par addition, le *trichlorure de benzine*,  $C^{12}H^6Cl^6$ , lequel, sous l'influence de la potasse alcoolique, se dédouble en *benzine trichlorée*,  $C^{12}H^3Cl^3$ , et en acide chlorhydrique, qui forme du chlorure de potassium :



Peu après, Laurent reprit ces expériences; mais ses recherches ne firent guère que confirmer celles qui avaient été faites auparavant (3).

Depuis, l'étude de ces corps n'a jamais été reprise.

En 1861, il est vrai, M. Rosensthiel, s'étant proposé de rechercher si la benzine est réellement le radical du glucose considéré comme alcool hexatomique, ainsi que l'avait indiqué M. Berthelot, fut amené à faire réagir sur le chlorure de benzine de Mitscherlich l'acétate d'argent en excès (4). Il constata qu'il se produit, dans ces conditions, des corps susceptibles de réduire la liqueur cupro-potassique de Bar-

(1) *Poggendorffs Annalen*, t. XXIX, p. 231 (1833). *Ueber das Benzin und die Sauren der Oel und Talgarten.* — T. XXXI, p. 283 (1834). *Ueber die Benzinschwefelsäure* (Note). — T. XXXV, p. 370 (1835). *Chlorbenzin und Chlorbenzid.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 59 (1834).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 41 (1836).

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 178.

reswil, des composés plus ou moins analogues au glucose hexacétique de M. Berthelot. Mais ce travail ne touche que par un point au sujet que je veux traiter.

Il est un autre dérivé chloré de la benzine, qui, comme les deux corps que je viens de citer, a attiré depuis longtemps déjà l'attention : c'est le composé que l'on obtient en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol, le composé auquel on a donné le nom de *chlorure de phényle*.

Le chlorure de phényle a été découvert par Laurent et Gerhardt (1); mais les renseignements que donnent ces chimistes à son égard sont assez vagues. Leurs expériences ont été répétées par M. Scrugham (2) et par M. Riche (3). Il résulte de ces travaux que le chlorure de phényle est un corps d'une stabilité très-grande, qui se conduit avec les réactifs comme un véritable carbure d'hydrogène. Ayant cherché à obtenir la benzine monochlorée par l'action du chlore sur la benzine, M. Riche vit qu'on ne peut produire ainsi qu'un mélange où domine le chlorure de benzine de Mitscherlich,  $C^{12}H^6Cl^6$ .

Quelques mois après le travail de M. Riche, M. H. Müller fit paraître une Note « Sur une nouvelle méthode pour effectuer la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques » (4). Ayant essayé précédemment, en commun avec M. Warren de la Rue, de produire des composés iodés par l'action du monochlorure et du trichlorure d'iode sur les carbures d'hydrogène du naphte de Burmese, et n'ayant obtenu ainsi que des composés chlorés, M. H. Müller avait vu que l'action des agents en question

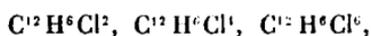
(1) *Comptes rendus des travaux de Chimie*, (1849) p. 429, et *Traité de Chimie organique*, de GERHARDT, t. III, p. 78.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. VII, p. 18 (1854), n° 94, et *Traité de Chimie organique*, de GERHARDT, t. III, p. 981.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 586 (1861), et *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 13.

(4) *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 41 (1862), et *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 427.

ne diffère de celle du chlore que par une énergie plus grande. Dans les recherches dont nous parlons, le même chimiste, voulant transformer la benzine en un acide et en un alcool correspondants, étudia l'action du chlore sur ce carbure d'hydrogène; il constata que la benzine absorbe le chlore, mais qu'à l'abri de la lumière aucune réaction ne se produit, à moins qu'on ne chauffe le liquide au point d'ébullition. « Dans ce cas, dit-il, il se forme lentement deux séries de composés :



et



en même temps que de l'acide chlorhydrique est mis en liberté. » Et, à l'exception de ces quatre lignes, M. Müller ne publia rien de plus touchant cette réaction.

L'action du chlorure d'iode lui fournit un mode opératoire bien préférable. Il vit, en effet, que lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de la benzine saturée d'iode, le gaz est entièrement absorbé : le liquide, d'abord violet, se colore en rouge brun, de l'acide chlorhydrique se dégage, et des corps chlorés se forment rapidement. Mais l'auteur que nous citons n'étudia que le sens général de la réaction, car il signale dans sa Note que « dans le cas où un excès de chlore a été employé, on obtient un magnifique composé cristallin »; or on verra plus loin que ce composé cristallin, comme M. Müller l'a reconnu lui-même plus tard, est la benzine bichlorée, et ne correspond nullement à l'action d'un excès de chlore. La même méthode appliquée à une foule de composés organiques donna des résultats analogues.

La benzine traitée par le perchlorure d'antimoine, ajoute M. Müller, est attaquée avec une grande énergie, et il se forme immédiatement un dérivé chloré cristallisé et inattaquable par la potasse alcoolique.

En 1863, M. Church <sup>(1)</sup> fit savoir qu'en chauffant un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que du chlore commence à s'en dégager, et versant sur le tout de la benzine, on obtient un liquide qui renferme principalement du *chlorhydrate de chlorobenzine*,  $C^{12}H^5Cl$ ,  $HCl$ , corps que les alcalis transforment en *benzine monochlorée*,  $C^{12}H^5Cl$ . Il ajoutait que cette benzine chlorée brute, traitée par la potasse alcoolique, donne du phénol, suivant l'équation



M. Riche fit dès lors remarquer <sup>(2)</sup> que cette réaction tendait à différencier le chlorure de phényle et la benzine monochlorée; et, peu après, M. Fittig <sup>(3)</sup>, répétant la même expérience avec de la benzine monochlorée préparée par la méthode de M. Müller, trouva ce corps inattaquable par la potasse alcoolique, conclusion opposée à celle de M. Church.

Enfin, tout récemment, M. Kekulé <sup>(4)</sup> a donné une théorie de la constitution des substances aromatiques, et par conséquent de la benzine. Cette théorie est basée sur l'hypothèse de l'atomicité des éléments, et particulièrement sur la tétratomicité du carbone. Depuis sa publication, elle a joué dans la science un rôle important. Comme j'aurai occasion de la discuter, il est utile que je rappelle ici les principes sur lesquels elle repose.

M. Kekulé avait imaginé antérieurement une explication de la constitution des substances de la *série grasse*. Il admettait que les atomes de carbone tétratomiques, en se combinant entre eux, se réunissent de manière qu'une des

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2<sup>e</sup> série, t. I, p. 76; et *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 460.

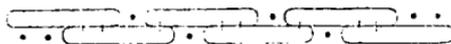
(2) *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 501.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 49.

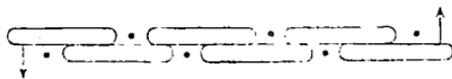
(4) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série), t. III, p. 98 (1865).

quatre affinités de chaque atome se sature toujours par une affinité de l'atome voisin, et rendait compte ainsi de l'homologie dans cette série. Poussant plus loin le développement des conséquences de son hypothèse primitive, il examina ensuite les cas de combinaison du carbone imaginables sans sortir de cette hypothèse, et vit que l'on peut admettre que plusieurs atomes de carbone se réunissent en se combinant par *deux* affinités contre *deux*, ou encore qu'ils se combinent alternativement par une ou par deux affinités. C'est sur cette dernière conséquence qu'est basée sa théorie de la constitution des substances aromatiques « ou, au moins, du noyau qui leur est commun à toutes ».

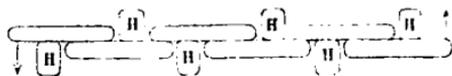
Six atomes de carbone, en se combinant de cette manière, peuvent, en effet, former un groupe qui, considéré comme une *chaîne ouverte*, aura encore huit affinités non saturées :



Et si les deux atomes qui terminent cette chaîne se combinent entre eux, on aura une *chaîne fermée*, possédant encore six affinités non saturées :



Pour M. Kekulé, les substances aromatiques dérivent de cette chaîne fermée; leur noyau commun est, en formule atomique,  $C^6A^6$ , A étant monoatomique. Chacune de ces affinités peut être saturée par des groupements plus ou moins complexes qui forment des *chaînes latérales*, ou simplement par de l'hydrogène; dans ce dernier cas, on a la benzine :



Il résulte de là, pour en venir au sujet même de mon travail, que, les six atomes d'hydrogène jouant dans la benzine un rôle identique, il ne peut exister qu'une benzine monochlorée et, par contre, qu'une seule benzine quintichlorée: au contraire, il peut exister plusieurs modifications des autres benzines chlorées, probablement trois, dit M. Kekulé.

Tels sont les faits dont j'ai pu avoir connaissance lorsque j'ai commencé mon travail et que j'en ai annoncé les premiers résultats (1). J'ignorais l'existence des deux Notes publiées peu de temps auparavant en Allemagne par M. H. Müller, et relatives à deux composés obtenus par lui dans les recherches citées plus haut.

Dans la première (2), il est question du produit que fournit la réaction du perchlorure d'antimoine sur la benzine. Ce produit n'est autre chose que la *benzine perchlorée*,  $C^{12}Cl^6$ .

La seconde (3) a pour sujet des cristaux magnifiques dont la formation avait été remarquée dans l'action du chlorure d'iode sur la benzine. Ces cristaux, pris antérieurement pour un produit de chloruration avancée, étaient de la *benzine bichlorée*,  $C^{12}H^4Cl^2$ .

Dans le compte rendu que je viens de faire, je me suis borné absolument à rapporter les faits, à établir aussi exactement que possible l'état de la question au moment où j'ai entrepris son étude, en réservant toute observation pour la faire à un moment plus favorable, et à propos de mes propres expériences.

Quant aux travaux qui ont été publiés en Allemagne depuis mes premières publications, j'en rendrai compte en parlant de chacune des substances auxquelles ils se rapportent.

(1) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série) (1865), t. IV, p. 82 et 241.

(2) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 40.

(3) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 65.

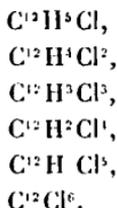
## II. — *Isomérisie dans les composés chloro-substitués de la benzine.*

Des théories fort ingénieuses sur la nature de la combinaison et la constitution moléculaire des composés chimiques ont été émises dans ces dernières années. Quelques chimistes, se fondant sur un certain nombre des conséquences de ces théories, ont cru pouvoir prévoir et déterminer d'une manière absolue, et par la seule conception *à priori* des propriétés du carbone, le nombre et la nature des divers cas d'isomérisie que peuvent engendrer les réactions. L'expérience a montré bien des fois déjà qu'on ne peut admettre une semblable prétention, laquelle d'ailleurs est basée sur de pures hypothèses dont l'élégance ne saurait faire oublier la gratuité. S'il en était besoin, on trouverait dans les faits que j'exposerai plus loin un argument puissant en faveur de l'opinion que j'exprime ici.

Dans l'étude dont je vais rendre compte, laissant donc de côté toute idée préconçue de ce genre, j'ai cherché simplement quels sont les corps différents les uns des autres que peut fournir la substitution du chlore à l'hydrogène dans la benzine, en me guidant dans cette recherche, non par des vues *à priori* fondées sur les arrangements hypothétiques des formules, mais par la variation des diverses conditions qui président à la formation des composés chimiques. Employant ensuite des méthodes variées, susceptibles de réaliser ces diverses conditions, j'ai essayé de produire les composés dont l'existence avait pu être ainsi imaginée. Enfin, après avoir préparé plusieurs corps de même composition centésimale par ces méthodes, j'ai demandé à l'expérience quels sont ceux qui présentent entre eux des relations d'isomérisie, quels sont ceux, au contraire, qui doivent être considérés comme identiques. Il m'a été possible alors d'établir quelques relations entre les séries de corps isomères et les méthodes générales employées à les former.

Voyons donc quelles sont les isoméries qui peuvent être imaginées, en nous plaçant au point de vue que nous venons d'indiquer.

Quelle que soit leur constitution, les composés chloro-substitués de la benzine répondront toujours à l'une des formules suivantes :



Ces formules représentent tous les degrés possibles de substitution.

Cependant il est facile de concevoir *à priori* une distinction entre les corps dont la composition en équivalents est exprimée par une quelconque d'entre elles.

Pour préciser les idées, il est nécessaire d'entrer dans les hypothèses.

On sait que la benzine offre jusqu'à un certain point le caractère de composé saturé, incapable d'addition directe dans la plupart de ses réactions fondamentales. Si l'on excepte, pour le moment, le chlorure de Mitscherlich, la benzine se comporte *en général* comme le gaz des marais et les carbures homologues  $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n+2}$ . Elle ne s'unit par des réactions simples, ni à l'hydrogène, ni aux hydracides, ni aux éléments de l'eau, comme le font, au contraire, le gaz oléfiant et l'acétylène. Le caractère de composé saturé étant ainsi défini, nous pourrions admettre qu'il se conserve dans une première série de dérivés chlorés de la benzine : ces dérivés offriront donc ce que l'on peut appeler *le même arrangement moléculaire* que la benzine. Tels semblent être les dérivés chlorés obtenus par substitution directe en faisant agir le chlore sur la benzine en présence de l'iode. La ressemblance de leurs propriétés chimiques se traduit dans les

propriétés physiques, car celles-ci éprouvent une variation régulière en passant d'un terme à l'autre, comme nous l'établirons dans le dernier Chapitre.

Ce n'est pas tout : dans cette première série, nous pouvons concevoir plusieurs corps isomériques correspondant à chaque formule. Supposons, en effet, que le rôle des 6 équivalents d'hydrogène réunis au carbone pour former la benzine  $C^{12}H^6$  ne soit pas identique, on obtiendra des composés distincts suivant que la substitution chlorée portera sur l'un ou sur l'autre de ces équivalents. Si ces 6 équivalents jouaient tous un rôle différent, il pourrait exister six benzines monochlorées isomériques :

	1	2	3	4	5	6
$C^2$	H	H	H	H	H	H
$C^{12}$	Cl	H	H	H	H	H
$C^{12}$	H	Cl	H	H	H	H
$C^{12}$	H	H	Cl	H	H	H
$C^{12}$	H	H	H	Cl	H	H
$C^{12}$	H	H	H	H	Cl	H
$C^{12}$	H	H	H	H	H	Cl

Chacune des benzines monochlorées engendrerait ainsi à son tour cinq benzines bichlorées isomériques, ce qui ferait, en déduisant les identités,  $\frac{6 \times 5}{1.2}$  benzines bichlorées.

Chacune des benzines bichlorées engendrerait quatre benzines trichlorées, en tout  $\frac{6 \times 5 \times 4}{1.2.3}$  benzines trichlorées ; et ainsi de suite jusqu'à la benzine sexchlorée, terme unique et commun à toute la série.

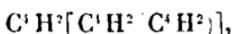
Si cette distinction absolue entre les 6 équivalents d'hydrogène de la benzine paraît difficile à admettre, il est plus facile d'imaginer des hypothèses vraisemblables qui établiraient une différence réelle entre certains équivalents.

Prenons, par exemple, comme point de départ, l'expé-

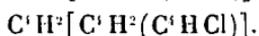
rience de M. Berthelot sur la formation de la benzine par la condensation polymérique de l'acétylène :



Si l'on admet que les 3 molécules d'acétylène condensées en une seule jouent chacune un rôle différent,



on conçoit la possibilité de substituer du chlore à l'hydrogène dans l'une quelconque de ces 3 molécules d'acétylène ; il en résulterait trois benzines monochlorées :



La substitution d'un deuxième équivalent de chlore engendrerait avec chacune de ces trois benzines monochlorées trois benzines bichlorées, etc.

Le même exemple peut d'ailleurs être simplifié encore : on peut admettre, au contraire, de l'hypothèse précédente, que, dans la benzine, les 3 molécules d'acétylène jouent le même rôle :

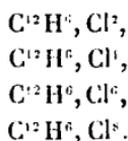


On voit immédiatement qu'il ne peut exister dans ce cas qu'une seule benzine monochlorée, une seule benzine quintichlorée et deux benzines bichlorées, trichlorées et quadrichlorées. Ce résultat hypothétique se rapproche plus que les autres de celui auquel conduit la théorie de M. Kekulé. Il s'en écarte cependant encore très-notablement, puisque M. Kekulé admet la formation de trois benzines bichlorées, trichlorées et quadrichlorées.

Il serait facile d'imaginer encore des hypothèses autres que les précédentes ; mais il nous suffira d'avoir montré comment, sans sortir du type moléculaire de la benzine, on peut concevoir la possibilité d'une multitude d'isomères distincts.

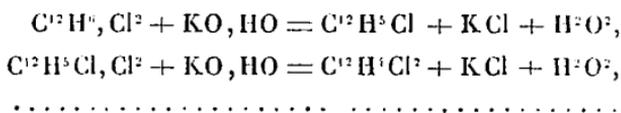
Mais ce n'est pas tout, ce groupe d'isomères n'est pas le seul qui doit exister. Il est possible, en effet, de concevoir plusieurs séries d'autres isomères, réalisables par l'expérience, et dans lesquels le groupement moléculaire de la benzine ne subsiste plus au même titre que dans les précédents.

Il suffit pour cela de se rappeler que, jusqu'ici, nous avons envisagé la benzine comme un corps saturé. Or, en réalité, elle ne l'est pas absolument. Sa saturation absolue exige  $4\text{H}^2$ , comme l'ont prouvé les expériences de M. Berthelot. D'après cela, elle peut engendrer par addition quatre chlorures :



Chacun de ces chlorures constitue un type nouveau, origine de toute une série de dérivés chlorés.

Prenons pour exemple la première de ces séries, celle de  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^2$ . Sans doute les corps qui en font partie ne sont pas des dérivés de la benzine, ils dérivent de  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^2$ ; mais ces corps traités par la potasse perdent de l'acide chlorhydrique, et donnent des composés qui ont la composition des benzines chlorées :



Or chacun des chlorures primitifs dérivant du même type que  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^2$ , composé incomplet, capable de fixer  $\text{Cl}^2$ , par exemple, les corps qui résultent de leurs dédoublements peuvent être distincts de ceux dont nous avons parlé tout à l'heure, des benzines chlorées véritables.

Ce n'est pas là une hypothèse gratuite. On observe, en effet, pour d'autres corps des isoméries qui ont exactement

la même origine. Ainsi en enlevant à l'éthylène 2 équivalents d'hydrogène, on obtient l'acétylène :

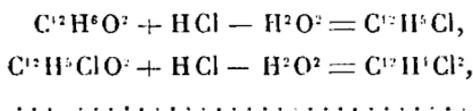


Or les composés  $C^2H^3Cl^2$  et  $C^2H^3Br^2$ , dérivés de  $C^2H^2$  par substitution, sont distincts des corps de même composition que fournit l'addition du chlore et du brome à l'acétylène.

On peut donc admettre comme possible l'existence d'une nouvelle série de corps incomplets dérivés du type  $C^{12}H^6Cl^2$ . Ces corps présenteront avec les benzines chlorées véritables ce genre d'isomérie que M. Berthelot a appelé *kénomérie*.

Des séries analogues peuvent être imaginées de même avec  $C^{12}H^6, Cl^4$ ;  $C^{12}H^6, Cl^6$  et  $C^{12}H^6, Cl^8$ . Or ces kénoméries ne sont pas, je le répète, des hypothèses vagues; on verra plus loin que leur possibilité est précisément confirmée par mes expériences (*voir* Chapitre III). Elles constituent donc un deuxième groupe d'isomères.

Un troisième groupe pourrait résulter de la substitution des éléments de l'acide chlorhydrique à ceux de l'eau dans le phénol et dans ses dérivés chlorés :



*A priori* cette isomérie est possible. On verra plus loin que je l'ai examinée dans plusieurs cas et que j'ai trouvé les produits qu'elle fournit identiques avec certains composés du premier groupe.

Enfin, mes expériences m'ont fait connaître un quatrième groupe d'isomères, dont j'ai pu concevoir ensuite la formation. Les corps qui en font partie diffèrent des autres par une sorte particulière d'isomérie, une *isomérie physico-chimique* : ce sont les corps précédents modifiés par diverses actions physiques, la trempe, par exemple. Ces

corps prennent une constitution moléculaire particulière, et peuvent dans certaines conditions se modifier de nouveau en sens contraire, et revenir au système moléculaire primitif. Mais cet ordre d'isoméries est très-différent de ceux qui précèdent, et comme son étude nécessite quelques développements, j'y reviendrai plus loin. Je me bornerai donc ici à le signaler.

En résumé, presque toutes les sortes d'isoméries peuvent être applicables aux corps qui nous occupent. Il en résulte que leur étude présente des complications extrêmes, des difficultés nombreuses et souvent invincibles jusqu'ici. On conçoit bien, comme je l'ai dit, que la grande majorité des cas possibles s'annule, que les corps isomères qu'ils devaient produire se trouvent être identiques avec d'autres, soit qu'une transformation moléculaire se soit produite au moment de leur formation, soit que des actions différentes aient conduit à des équilibres identiques. Il n'en est pas moins vrai que, l'observation pouvant seule renseigner sur ce point, il est indispensable de choisir des méthodes d'expérimentation aussi simples et aussi régulières que possible, si on ne veut perdre de vue la suite des transformations que l'on a opérées. Ce point m'a paru d'une importance capitale. Il m'a semblé que si, antérieurement, dans des travaux du même ordre, on n'était arrivé à observer que peu de relations entre les propriétés physiques des dérivés chlorés ou bromés d'un même carbure, si on n'avait pas toujours pu apercevoir nettement quels sont les changements successifs qu'une substitution de plus en plus avancée fait éprouver à ces propriétés, cela pouvait tenir surtout à ce que les corps que l'on avait comparés, ayant été obtenus par des réactions différentes ou compliquées, appartenaient à des séries isomériques différentes. De telle manière que les relations existant entre ces corps, n'étant pour ainsi dire que la résultante complexe d'un certain nombre de variations plus simples, ne pouvaient être faci-

lement reconnues. Autrement dit, si l'on veut obtenir des corps comparables entre eux, appartenant à une même série d'isomères, on doit employer pour les préparer un système de réactions identiques pour tous et exécuté exactement dans les mêmes conditions. Sans cela, on s'exposerait à comparer un composé appartenant à un genre de substitution, avec un second résultant d'un autre genre de substitution.

J'ai été conduit ainsi à chercher à produire les corps que je désirais comparer par une seule et même réaction, choisie parmi les plus simples. Non pas que ces mêmes corps ne puissent être formés dans d'autres conditions, souvent même plus faciles à réaliser, mais parce qu'il m'a paru presque impossible d'arriver autrement à un résultat certain.

### III. — *Méthodes de préparation.*

Ceci établi, il devient naturel d'examiner les procédés de substitution connus et de rechercher quels sont les corps auxquels ils peuvent donner naissance.

Nous allons passer en revue ces divers procédés en commençant par les plus anciennement connus.

A la température ordinaire, l'action directe du chlore gazeux sur la benzine est presque nulle à l'obscurité.

Il n'en est plus de même lorsque le mélange de gaz et de vapeur de carbure est exposé à l'action directe des rayons solaires. Mitscherlich a montré que, dans ces conditions, une réaction énergique se produit (p. 8). Elle donne naissance à un composé d'addition,  $C^{12}H^6Cl^6$ , lequel, traité par la potasse alcoolique, se dédouble en benzine trichlorée et en acide chlorhydrique :



Cette méthode ne permet donc de préparer la benzine trichlorée que par deux réactions successives. *A priori*, il

semble que, comme toutes celles qui sont basées sur la production des chlorures de benzine, elle ne doit engendrer que des isomères du deuxième groupe : on verra qu'il n'en est pas toujours ainsi et qu'il est des cas où l'isomérisation disparaît. L'action du chlore au soleil ne donne d'ailleurs qu'un seul composé d'addition en quantité notable.

L'action du chlore sur la benzine à une température élevée avait été essayée par M. H. Müller. Nous avons fait depuis, M. Berthelot et moi, quelques expériences sur le même sujet. En faisant passer, à l'obscurité et sous la pression ordinaire, un courant de chlore mélangé de vapeurs de benzine dans un serpentín de verre plongé dans un bain d'huile chauffé à diverses températures comprises entre 200 et 300 degrés, nous n'avons pas observé de réaction très-marquée. Après avoir prolongé l'expérience pendant plusieurs heures, nous n'avons obtenu qu'une quantité de produit trop faible pour permettre d'en faire une étude suivie. Ce produit était composé, au moins pour la plus grande partie, de chlorures de benzine divers. Toutefois, plusieurs observations que nous avons faites donnent à penser que l'on pourra, en variant quelques conditions, arriver à un résultat plus favorable.

La méthode qui a été indiquée par M. Church (p. 11) et qui consiste à faire agir sur la benzine le chlore naissant que produit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, donne également des produits d'addition. J'ai repris son étude, et elle m'a fourni, dans certaines conditions faciles à réaliser, les chlorures de benzine en quantité très-notable. C'est, de toutes les méthodes de chloruration, celle qui m'a paru la plus pratique.

Gerhardt et Laurent, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur le phénol, ont obtenu (p. 9) un corps qu'on a appelé *chlorure de phényle*, et qui a la même composition que la benzine monochlorée. On peut considérer cette

réaction comme susceptible de généralisation : en faisant agir le perchlorure de phosphore sur les phénols chlorés, on pourrait préparer, à ce qu'il semble, des dérivés chlorés du chlorure de phényle. Telle est au moins l'induction que l'on pourrait tirer d'une expérience que les mêmes auteurs ont faite sur l'acide binitrophénique. D'ailleurs cette induction a été confirmée récemment par des travaux de MM. Körner et Mayer, sur l'acide phénique bromé et ses dérivés (1).

Il est à observer cependant que la réaction qui précède est difficile à réaliser, elle ne donne qu'un rendement presque insignifiant pour le chlorure de phényle lui-même.

La substitution directe s'opère fort bien, au contraire, à l'aide des méthodes de substitution du chlore que M. Müller a fait connaître (p. 10).

L'une, l'action directe du perchlorure d'antimoine, a peut-être l'inconvénient d'être trop énergique, brutale en quelque sorte, et de pousser rapidement la substitution à ses dernières limites. On peut encore lui reprocher, quoique ce ne soit là qu'un point secondaire, les dangers qui s'attachent à l'emploi prolongé d'une substance aussi toxique que le perchlorure d'antimoine. Elle est cependant applicable dans beaucoup d'occasions, et on verra que j'en ai fait usage plusieurs fois. Sa rapidité d'action est même précieuse quand il s'agit de transformer un carbure d'hydrogène en chlorure de carbone.

D'ailleurs, j'ai pu régulariser ce mode opératoire, et m'en servir pour préparer une série complète de composés chloro-substitués de la benzine. Il suffit d'ajouter à la benzine du protochlorure d'antimoine sec, de chauffer pour déterminer la solution, et d'y faire passer ensuite un courant de chlore. La substitution se produit ainsi peu à peu,

---

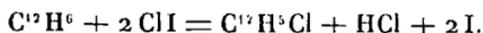
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (nouvelle série), t. LXI, p. 197 et 219 (1866).

quand on maintient la masse à une température convenable ; après un certain temps, le mélange, qui n'a cessé de dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique, renferme des composés chloro-substitués. Cette méthode fournit des corps identiques avec ceux que donne le second procédé de M. Müller. Or ce dernier est d'une application plus facile ; je ne parlerai donc pas plus longuement de l'action du perchlorure d'antimoine. J'ajouterai seulement qu'après avoir enlevé le sel d'antimoine par des lavages à l'acide chlorhydrique, on peut effectuer la séparation des composés chlorés obtenus, en suivant la marche que je décrirai tout à l'heure.

La seconde méthode de M. H. Müller consiste, comme je l'ai indiqué déjà, à faire agir le chlorure d'iode sur les corps dans lesquels on veut opérer la substitution ; elle est aussi simple que générale, et constitue un mode opératoire extrêmement pratique. La substitution ne se produit que graduellement, et le corps passe successivement par tous les états de chloruration possibles. Cette méthode est directe et produit la substitution par une seule réaction. C'est celle dont j'ai fait usage en premier lieu, pour préparer une série complète des dérivés chlorés, série dont l'étude constitue l'objet principal du présent Mémoire. Je l'ai choisie parce qu'elle peut être appliquée d'un bout à l'autre de la série avec une égale facilité.

Je vais la décrire avec quelques détails.

Lorsqu'on dissout dans de la benzine du protochlorure d'iode et qu'on chauffe légèrement le mélange, une réaction assez énergique se produit. De l'acide chlorhydrique se dégage et de l'iode est mis en liberté ; ce dernier colore en violet la masse liquide ; en même temps, une portion de la benzine se trouve transformée en benzine chlorée :



Quand la réaction est terminée, tout l'iode employé à

l'état de chlorure est régénéré ; il ne s'en est combiné avec la benzine que des quantités presque impondérables. De telle sorte que si l'on agite le produit de la réaction avec une solution alcaline ou une solution d'acide sulfureux, la matière organique ne renferme plus ensuite que des traces d'iode extrêmement faibles.

Mais si, à mesure que cette réaction se produit, on fait arriver dans le mélange une certaine quantité de chlore, du chlorure d'iode se produit de nouveau et réagit comme précédemment. De telle manière que si l'on maintient un courant de chlore, la réaction devient continue.

Telle est la réaction. Voyons maintenant les conditions dans lesquelles je l'ai appliquée.

L'appareil dont je me sers se compose d'une cornue tubulée au fond de laquelle un tube, traversant le bouchon de la tubulure, vient amener un courant de chlore sec produit par un générateur de grandes dimensions. Cette cornue renferme de la benzine additionnée d'une petite quantité d'iode. Son col est en communication avec un réfrigérant de Liebig disposé de manière à condenser les vapeurs de benzine qu'entraîne l'acide chlorhydrique produit par la réaction, et à ramener dans la cornue le liquide provenant de cette condensation. L'extrémité du tube du réfrigérant est reliée à un appareil propre à dissoudre dans l'eau l'acide chlorhydrique. Dans le but de pouvoir faire marcher l'opération presque sans surveillance, cette dissolution doit être effectuée sans qu'on ait à craindre une absorption : à cet effet, l'acide chlorhydrique gazeux arrive par un tube court à la partie supérieure d'un premier flacon ; il s'échappe ensuite par un second tube dont l'ouverture se trouve vers le fond du même flacon et qui l'amène à la surface de l'eau d'un second flacon. Si le dégagement d'acide chlorhydrique vient à se ralentir, et si, par suite, une absorption a lieu, elle détermine simplement l'introduction d'une certaine quantité d'eau dans le flacon vide,

sans que cette eau puisse pénétrer plus loin dans l'appareil. Et, lorsque le courant gazeux se rétablit, cette même eau, après s'être saturée d'acide chlorhydrique, se trouve bientôt expulsée et ramenée dans le second flacon. Quand d'ailleurs l'appareil où se forme et se dessèche le chlore est muni de tubes de sûreté, on peut, avec une semblable disposition, faire fonctionner l'appareil sans interruption et sans surveillance, même pendant la nuit. Ce point n'est pas sans intérêt, eu égard au volume énorme de chlore gazeux qu'il faut faire passer dans la benzine pour obtenir une quantité notable de produit.

Quand le fonctionnement de l'appareil est régulier, l'absorption du chlore est complète, et le gaz qui s'échappe de la cornue est de l'acide chlorhydrique dépourvu de chlore et entièrement absorbable par l'eau. L'opération peut donc se faire sans inconvénient dans l'intérieur du laboratoire.

A froid, le chlorure d'iode ne réagit que très-lentement sur la benzine. Il est donc utile de disposer la cornue au-dessus d'un bec de gaz et de chauffer pendant les premiers moments de l'opération. Au bout d'un certain temps, lorsque la substitution se produit, le chauffage devient inutile, la température de la masse s'élevant rapidement par le fait même de la réaction chimique.

Si dans une même masse de benzine additionnée d'iode on fait passer un courant continu de chlore, on observe les phénomènes suivants.

Tant que la quantité de chlore que l'on a fait agir n'est pas de beaucoup supérieure à celle qui correspond à la transformation de la plus grande partie de la benzine employée en *benzine monochlorée*, la masse reste liquide en se refroidissant; mais l'action étant poussée au delà, on voit le col de la cornue se garnir de cristaux qui apparaissent également dans le liquide quand on laisse celui-ci se refroidir, et qui peuvent, lorsqu'on arrête le courant de chlore au moment convenable, être assez abondants pour

que le tout se preme en masse. Ces cristaux sont de la *benzine bichlorée*.

Continue-t-on à faire passer le gaz après avoir liquéfié la masse par la chaleur, on constate après chaque refroidissement du liquide que la quantité de ces cristaux, après avoir été *maximum*, diminue peu à peu, tellement qu'au bout d'un certain temps le produit cesse de se solidifier par le refroidissement. Ce point correspond à la présence dans le mélange d'une forte proportion de *benzine trichlorée*.

Le chlore agissant toujours, la masse redevient solidifiable par le refroidissement, et bientôt elle ne peut être maintenue liquide que par l'action d'une température élevée; la *benzine quadrichlorée*, peu fusible, domine dans le mélange.

Si on prolonge encore l'action du chlore, le produit reste toujours solidifiable par le refroidissement, mais son point de fusion s'abaisse d'une façon très-marquée: il renferme une quantité de *benzine quintichlorée* de plus en plus grande, jusqu'à ce qu'enfin ce corps lui-même se soit transformé en *benzine perchlorée*, qui ne fond qu'à une température très-élevée.

Ce dernier changement est pénible à réaliser complètement, le chlorure d'iode et l'iode se volatilisant en abondance à une température voisine de celle de la fusion de la masse.

Les modifications que l'on observe ainsi dans l'état physique du produit, à mesure que la substitution est poussée de plus en plus loin, méritent d'être remarquées dès maintenant, non pas seulement à cause de leur singularité, mais surtout parce qu'elles permettent de séparer les uns des autres les différents corps que je viens de nommer.

Est-il besoin d'ajouter que ces phases diverses ne correspondent pas à des transformations totales d'un produit en un autre de chloruration plus avancée, et qu'elles indiquent seulement la prédominance de l'un d'eux dans le mélange?

Tous les produits se forment simultanément. Au premier instant de l'expérience, la benzine seule entre en réaction, puis la benzine monochlorée s'attaque elle-même en petite proportion, en donnant de la benzine bichlorée, qui bientôt fournit de la benzine trichlorée, etc. Mais tant que la benzine domine dans la masse, le produit qui se forme en plus grande abondance est la benzine monochlorée. Ce point dépassé, c'est la benzine bichlorée qui se produit en plus grande quantité, et ainsi de suite. De telle sorte que si tous les dérivés chlorés se forment simultanément, il en est toujours un qui prédomine dans le mélange.

Le produit brut renferme aussi, mais en fort petite quantité, comme je l'ai dit, des produits iodés. Leur altérabilité à la lumière suffit cependant pour déceler leur présence. Décolore-t-on, en effet, la masse primitive par la potasse ou l'acide sulfureux, et l'expose-t-on, après l'avoir lavée à l'eau et séchée, à l'action de la lumière solaire, elle ne tarde pas à prendre une teinte violette caractéristique et à se charger d'une petite proportion d'iode libre. Cette altération des produits iodés par la lumière peut être utilisée pour les détruire et les séparer des produits chlorés. Il suffit d'ajouter à la masse quelques fragments de potasse humectée d'eau, et de l'exposer pendant longtemps au soleil, pour que les composés iodés, se détruisant peu à peu, cèdent leur iode à la potasse, et disparaissent complètement du produit. Ce point atteint, celui-ci a perdu la propriété de se colorer à la lumière.

Le même résultat peut être obtenu plus rapidement par l'action d'une température élevée. En effet, les composés iodés se détruisent promptement quand on les chauffe. Aussi peut-on s'en débarrasser facilement en ajoutant au produit, lorsqu'on le distille pour effectuer les séparations, des fragments de potasse humides qui absorbent l'iode à mesure que celui-ci devient libre.

J'indiquerai, en faisant l'histoire de chacun des com-

posés obtenus, la marche que j'ai suivie pour le produire en grande quantité et le séparer des composés qui se forment en même temps que lui.

Actuellement, je ferai remarquer qu'une condition importante pour arriver à la séparation d'un mélange aussi complexe est la pureté de la benzine employée. Dans toutes mes expériences, je ne me suis servi que de benzine cristallisable aussi pure que possible. Pendant les premiers temps de mes recherches, celle que j'ai pu me procurer venait d'Angleterre; elle était assez pure, mais d'un prix fort élevé. Cette dernière circonstance était d'autant plus défavorable que je voulais opérer sur des quantités considérables de matière. J'ai employé ensuite la benzine cristallisable que M. Coupier livre aujourd'hui aux chimistes à un prix très-convenable.

La purification de ces benzines commerciales est d'ailleurs facile. Il suffit de les refroidir dans l'eau glacée et de leur ajouter un petit fragment de benzine cristallisée. La solidification se produit alors lentement. En décantant les dernières portions de liquide qui restent à cristalliser à la fin de l'opération, on enlève une grande partie de produits étrangers. La masse solide, égouttée et fondue de nouveau, puis traitée plusieurs fois de la même manière, donne un produit aussi pur que possible.

Pendant le cours des purifications de la benzine destinée à mes expériences, j'ai pu préparer plusieurs fois ce carbure d'hydrogène très-bien cristallisé.

Voici comment on peut obtenir une cristallisation nette de benzine. On plonge le vase dans lequel se trouve le carbure cristallisable du commerce dans l'eau maintenue sensiblement à zéro par des morceaux de glace. La température du liquide étant en équilibre avec celle du bain, on y projette quelques fragments de benzine cristallisée et on laisse le tout dans un repos absolu pendant un temps suffisant. On prend soin seulement de maintenir

constante la température du bain en ajoutant de temps en temps de la glace. Les cristaux de benzine se forment très-lentement à cette température voisine de leur point de fusion; après vingt-quatre heures, ils ont acquis un développement parfois considérable, quand l'opération a été faite dans de bonnes conditions.

La production de ces cristaux se fait mieux encore par refroidissement spontané quand la température de l'air est voisine de zéro, le refroidissement se produisant ainsi plus lentement. A une température plus basse, la cristallisation se fait trop rapidement, elle est confuse.

Les cristaux de benzine sont des octaèdres irréguliers qui me paraissent dériver d'un prisme droit à base rhomboïdale. Ils sont très-nets; leur fusibilité m'a seule empêché d'en faire un examen exact: la température ambiante n'était pas assez basse quand je les ai observés pour qu'il m'ait été possible de les mesurer. Je puis dire cependant que l'une des diagonales de la base est très-développée par rapport à l'autre. Ces cristaux sont limpides. Ils sont parfois très-volumineux; j'en ai eu quelques-uns dont le volume atteignait un centimètre cube. Les plus gros sont en général évidés vers le milieu de leurs faces, et rappellent par cette particularité les octaèdres réguliers de cuivre oxydulé.

Il me paraît possible que pendant les froids de l'hiver je pourrai déterminer exactement leur forme. Cette détermination me semble tirer un certain intérêt des rapprochements à faire entre la forme cristalline de la benzine et celles de ses dérivés.

Quoi qu'il en soit, une purification aussi absolue de la benzine n'est pas indispensable pour les préparations qui nous occupent. La benzine cristallisable du commerce ne renferme, en effet, que des traces de carbures d'hydrogène étrangers, traces assez faibles pour ne pas entraver la marche du plus grand nombre des purifications.

Toutefois, il est un point que je regardais comme important et que je n'ai pu éclaircir qu'en employant de la benzine aussi pure que possible. On vient de voir par ce qui précède que l'action du chlorure d'iode sur la benzine produit les composés suivants :

Benzine monochlorée.....	$C^{12}H^5Cl$ ,
» bichlorée.....	$C^{12}H^4Cl^2$ ,
» trichlorée.....	$C^{12}H^3Cl^3$ ,
» quadrichlorée.....	$C^{12}H^2Cl^4$ ,
» quintichlorée.....	$C^{12}HCl^5$ ,
» perchlorée.....	$C^{12}Cl^6$ .

Ces produits constituent une série complète de dérivés chloro-substitués obtenus au moyen d'une réaction unique, la même pour tous. Il était utile de rechercher si ces corps sont les seuls qui soient formés par cette réaction ; si, pour quelqu'un d'entre eux, on ne reconnaîtrait pas la production simultanée de plusieurs. Cette possibilité résulte en effet des considérations que j'ai développées précédemment.

Pendant quelque temps même, avant d'avoir réussi à effectuer exactement et complètement les séparations des corps que je viens de nommer, alors que quelques-unes de ces séparations n'étaient obtenues que par la distillation fractionnée, j'ai été amené, par l'existence de mélanges à points d'ébullition fixes, à croire à cette production simultanée de plusieurs isomères. Il se trouvait que des mélanges constants de corps de chloruration supérieure et inférieure à celle de l'isomère supposé me conduisaient, quand je les analysais, à des chiffres assez satisfaisants. Mais je n'ai pas tardé à reconnaître, dès que j'ai pu pousser jusqu'aux dernières limites la séparation de ces produits, que le mélange ne renferme que des corps correspondant aux formules précédentes et qu'un seul corps représenté par chacune de ces formules.

J'ai répété à plusieurs reprises cette expérience, et toujours j'ai été conduit au même résultat. Celui-ci me paraît donc parfaitement établi. Si j'insiste sur ce point, c'est que j'aurai besoin plus loin, pour certaines considérations relatives à la comparaison des propriétés physiques des corps ainsi obtenus, de m'appuyer sur cette production par une réaction unique d'une seule série de composés.

Je désignerai par la lettre A, pour les distinguer de leurs isomères, les benzines chlorées qui sont produites dans cette réaction.

## CHAPITRE II.

### BENZINES CHLORÉES A.

#### I. Benzine monochlorée.

*Préparation.* — Pour préparer ce corps, après avoir fait passer une certaine quantité de chlore dans l'appareil (p. 25), on distille de temps en temps le liquide, afin d'en séparer chaque fois ce qui passe au-dessus de 120 degrés; on soustrait ainsi à l'action ultérieure du réactif la plus grande partie de la benzine monochlorée produite, et on évite sa transformation en produits plus riches en chlore. Après avoir répété un certain nombre de fois cette opération et réuni les produits, on les lave avec une solution alcaline pour enlever l'iode et le chlorure d'iode, puis avec de l'eau. Le liquide huileux que l'on obtient ainsi est de la benzine monochlorée impure. On sèche ce liquide.

On le soumet à une première distillation fractionnée en séparant de 5 en 5 degrés. Le liquide qui passe au-dessus de 150 degrés est refroidi dans la glace, il abandonne en abondance des cristaux de benzine bichlorée que l'on sépare par filtration. Le point d'ébullition du liquide écoulé s'étant notablement abaissé par suite de cette opération, on frac-

tionne de nouveau et on agit comme précédemment sur les produits les moins volatils. En répétant ces manipulations un certain nombre de fois, on arrive à supprimer les liquides bouillant au-dessus de 140 degrés, à les séparer presque entièrement en un liquide bouillant entre 130 et 140 degrés, et en cristaux de benzine bichlorée que l'on met à part. Quant à ce qui a passé au-dessous de 125 degrés pendant la série des distillations, on le soumet de nouveau à l'action du chlorure d'iode, et on recommence le traitement indiqué.

Après avoir réuni les liquides passant entre 130 et 140 degrés, il suffit d'en faire la distillation fractionnée de 2 en 2 degrés d'abord, puis plusieurs fois, de degré en degré, pour voir la masse presque tout entière passer entre 132°,5 et 133 degrés. Dans une semblable distillation répétée un nombre de fois suffisant, tandis que plus d'un kilogramme de liquide avait passé entre ces limites de température, la réunion de ce qui avait distillé  $\frac{1}{2}$  degré au-dessus et  $\frac{1}{2}$  degré au-dessous ne pesait pas 150 grammes. Le produit est de la benzine monochlorée très-sensiblement pure; elle ne renferme que des traces de benzine et de benzine bichlorée, tellement faibles, que l'analyse est incapable de les déceler, mais qui lui donnent la propriété de louchir faiblement lorsqu'on la refroidit vers — 30 degrés. A cette température, les traces de benzine et de benzine bichlorée qu'elle contient se solidifient et donnent de petits cristaux qui flottent dans le liquide.

J'ai pu pousser plus loin la purification de la benzine monochlorée ainsi obtenue.

J'ai disposé sur un flacon un entonnoir garni d'un filtre et j'ai introduit le tout dans un vase cylindrique, plongé lui-même dans un autre de même forme et de plus grande dimension. L'espace situé entre les deux vases était rempli par un mélange réfrigérant. Le vase intérieur étant muni d'une plaque de verre rodée destinée à empêcher la vapeur

d'eau de venir se condenser sur le filtre, et ce dernier ayant pris sensiblement la température de l'enceinte dans laquelle il est placé, j'ai versé dans l'entonnoir la benzine monochlorée préalablement refroidie à  $-35$  degrés. La filtration terminée, j'ai séparé immédiatement le liquide limpide: les particules solides qui le troublaient étaient restées sur le filtre.

Ce liquide est presque absolument pur; mais on conçoit que son mode de préparation empêche qu'on puisse s'en procurer de grandes quantités.

Quant au produit très-sensiblement pur dont j'ai parlé d'abord, il est à noter au contraire que la méthode que j'indique pour sa préparation permet de l'obtenir facilement par grandes quantités. Cette méthode, qui est applicable à beaucoup de cas, conduit rapidement à un résultat qu'on ne pourrait obtenir que lentement avec la distillation fractionnée seule. En séparant sous forme de cristaux la benzine bichlorée, on détruit certains mélanges à points d'ébullition sensiblement fixes que l'on ne peut que difficilement séparer par la distillation.

La benzine monochlorée pure m'a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui se rapportent d'une manière satisfaisante à la formule  $C^{12}H^5Cl$ :

I.	0,3460	de matière ont donné	0,8100	$C^{12}O^1$	et	0,1460	$H^2O^2$ .
II.	0,2245	"	0,5235	"		0,0954	$H^2O^2$ .
III.	0,2530	"	0,3233	AgCl.			
IV.	0,2070	"	0,2643	AgCl.			

En centièmes :

	$C^{12}H^5Cl$	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	64,00	63,85	63,60	"	"
H. . . . .	4,44	4,68	4,72	"	"
Cl. . . . .	31,56	"	"	31,61	31,59
	<u>100,00</u>				

*Propriétés physiques.*— La benzine monochlorée est un liquide incolore, très-réfringent, très-fluide. Elle est douée d'une odeur aromatique rappelant un peu celle des amandes amères, très-tenace, et qui produit une céphalalgie assez intense, lorsqu'elle est perçue pendant longtemps.

Elle bout d'une manière constante à 133 degrés sous la pression 0<sup>m</sup>, 757, et ne subit en distillant aucune altération.

On peut la refroidir jusque vers — 35 degrés sans qu'elle change d'état ; elle se trouble légèrement si elle n'est pas tout à fait pure, mais elle reste liquide. L'abaissement de température que produit un mélange d'acide carbonique solide et d'éther a une action plus efficace : la benzine monochlorée se solidifie et se transforme en une masse cristalline très-dure. J'ai cherché à déterminer la température à laquelle se produit cette solidification et celle à laquelle fond la masse cristalline qui en résulte. Pour cela, ayant introduit une certaine quantité de benzine monochlorée dans un tube de verre mince fermé par un bout, je plongeai dans le liquide le réservoir d'un thermomètre à alcool très-sensible. Le tube étant alors entouré du mélange réfrigérant, la température s'abaissa. Vers — 35 degrés, le liquide devint opalin, comme je l'ai indiqué, sans que pour cela l'abaissement de température cessât de se produire très-régulièrement. Vers — 55 degrés, la solidification se produisit brusquement, pendant que le thermomètre, changeant de marche, remontait rapidement à — 41 degrés. Bientôt la masse étant entièrement solidifiée, la température recommença à baisser. Le tube étant alors retiré du mélange réfrigérant, la température s'éleva peu à peu. Vers — 39 degrés, la fusion se produisant, le mouvement de la colonne thermométrique se ralentit très-notablement dans le voisinage de ce point. Enfin, dès que la liquéfaction fut terminée, le mouvement ascensionnel reprit plus rapide.

L'expérience fut répétée plusieurs fois, en variant les

conditions, et si le phénomène de surfusion se produit plus marqué dans certains cas que dans d'autres ; si, dans certaines circonstances, le liquide ne put être refroidi qu'à un petit nombre de degrés au-dessous de  $-40$  degrés sans se solidifier, tandis que dans d'autres il put aller jusqu'au delà de  $-60$  degrés, toujours, au moment de la solidification, le thermomètre remonta jusque vers  $-40$  degrés. Toujours aussi ce fut dans le voisinage de cette température qu'eut lieu la fusion. Le phénomène de la surfusion, se produisant avec autant de netteté, permet de considérer le chiffre de  $-40$  degrés comme suffisamment approché, eu égard aux causes d'erreur inhérentes à des déterminations faites à une température aussi basse.

J'ai déterminé la densité de la benzine monochlorée à diverses températures. J'ai été conduit aux valeurs moyennes suivantes :

Densité à $-30^{\circ}$	$= 1,1647,$
$0^{\circ}$	$= 1,1293,$
$+10^{\circ}$	$= 1,1169,$
$+20^{\circ}$	$= 1,1088,$
$123^{\circ}$	$= 0,9958.$

Si l'on représente par une ligne la marche que suit la variation de ces densités avec la température, on trouve que cette ligne s'écarte peu de la ligne droite qui réunit les valeurs extrêmes. Si l'on prolonge cette ligne jusque vers le point de fusion d'une part et le point d'ébullition d'autre part, on trouve que dans le premier cas, à  $-40$  degrés, la densité est voisine de  $1,177$ , et dans le second, à  $133$  degrés, voisine de  $0,980$ . Enfin, si l'on prend ces valeurs extrêmes pour calculer le coefficient de dilatation moyen de la benzine monochlorée, on obtient pour ce coefficient  $0,00116$ .

Il est évident qu'une détermination de ce genre est peu régulière, pour un très-grand nombre de raisons. Mais je n'ai voulu avoir ainsi que des valeurs approchées, et j'es-

père montrer plus loin que ces chiffres ne sauraient s'écarter beaucoup de la vérité.

*Propriétés chimiques.* — La benzine monochlorée est insoluble dans l'eau; elle se dissout au contraire très-bien dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et les carbures du pétrole.

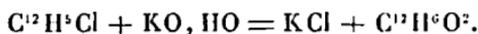
Elle brûle avec une flamme fuligineuse dont la partie inférieure est bordée de vert.

Comme tous les dérivés chlorés de la benzine qui font partie de la série dont je m'occupe en ce moment, la benzine monochlorée est un composé d'une grande stabilité, à ce point qu'elle se conduit généralement avec les réactifs comme un carbure d'hydrogène; elle ne s'altère que lentement lorsqu'on la fait passer en vapeurs au travers d'un tube chauffé au rouge.

La potasse alcoolique n'exerce sur elle aucune action, même à chaud. Mélangée à ce réactif dans des tubes scellés, je l'ai chauffée jusqu'à 200 degrés sans pouvoir ensuite trouver une trace sensible de chlorure de potassium dans le liquide: le verre des tubes était profondément attaqué, mais la matière organique était restée intacte.

Ce point mérite quelques explications.

M. Church <sup>(1)</sup> a, comme je l'ai rapporté, émis cette opinion que la benzine monochlorée est attaquable par la potasse alcoolique en donnant du phénol:



Cette réaction ne se produit pas avec le chlorure de phényle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol, ainsi que M. Riche l'a constaté <sup>(2)</sup>. Cette différence présentait donc un certain intérêt, puisqu'elle tenait à faire considérer la benzine monochlorée et le chlo-

<sup>(1)</sup> *Journal of the Chemical Society*, 2<sup>e</sup> série, t. 1, p. 76 (1863).

<sup>(2)</sup> *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 501.

rure de phényle comme deux corps différents. M. Fittig <sup>(1)</sup> a été conduit ainsi à répéter l'expérience avec la benzine monochlorée préparée par la méthode de M. Müller. Il a vu que, contrairement à ce qu'avait dit M. Church, la benzine monochlorée n'est nullement attaquée par la potasse alcoolique. Mes expériences m'ont conduit au même résultat que MM. Riche et Fittig.

Et cependant, si le fait rapporté par M. Church est inexact tel qu'il l'a interprété, on peut au contraire très-facilement se rendre compte des expériences qui lui ont donné lieu. M. Church fait agir sur la benzine le chlore naissant que produit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. Ainsi que je l'ai constaté par des expériences dont je rendrai compte plus loin, il se produit dans ces conditions, non pas des benzines chlorées, mais des chlorures de benzine :



Et, si les benzines chlorées elles-mêmes ne sont pas attaquables par la potasse alcoolique, les chlorures de benzine sont attaqués au contraire avec une grande facilité. Or la réaction de M. Church a été faite en opérant avec « la benzine chlorée brute », c'est-à-dire avec le mélange brut de chlorures de benzine. Je reviendrai d'ailleurs, je le répète, sur cet ordre de faits.

Chauffée pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique monohydraté, la benzine monochlorée se dissout, comme la benzine dans les mêmes conditions. La réaction terminée, la masse est devenue complètement soluble dans l'eau; il ne s'en sépare plus de liquide huileux quand on y ajoute de l'eau. Il s'est formé un acide sulfo-conjugué analogue à l'acide benzosulfurique que donne la benzine. Cet acide est facile à isoler; il suffit de neutraliser la liqueur par du carbonate de baryte : l'acide sulfurique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 43.

libre forme du sulfate de baryte insoluble, tandis que l'acide *benzinosulfurique chloré* donne un sel de baryte soluble et cristallisable :  $C^{12}H^4ClO, BaO, S^2O^4 + 2HO$ . Ce sel de baryte décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique donne l'acide benzinosulfurique chloré libre.

J'avais commencé depuis longtemps l'étude de ces composés, lorsque M. Glutz a publié <sup>(1)</sup> le résultat de ses recherches sur les mêmes corps, qu'il a obtenus au moyen du chlorure de phényle. Les expériences de M. Glutz ont été reprises peu après par M. R. Otto <sup>(2)</sup>, qui a employé la benzine monochlorée obtenue par l'action du chlore ou par celle du perchlorure de phosphore sur le sulfobenzide. Comme mes résultats s'accordent avec ceux de MM. Glutz et Otto, comme, d'ailleurs, je démontrerai plus loin que les différences que l'on a signalées entre la benzine monochlorée et le chlorure de phényle, ne sont pas fondées et ne doivent être attribuées qu'à l'impureté des produits employés, je ne crois pas utile de m'arrêter plus longtemps sur ces faits.

L'acide nitrique fumant attaque énergiquement la benzine monochlorée en donnant naissance, lorsque l'action est ménagée, à deux composés isomères de formule  $C^{12}H^4Cl(AzO^3)$ . Une action prolongée engendre deux autres composés isomères de formule  $C^{12}H^3Cl(AzO^3)^2$ . Je décrirai plus loin ces composés nitrés (p. 42 et 46).

Le chlore, dans l'obscurité, n'agit pas sensiblement sur la benzine monochlorée. Il agit au contraire rapidement lorsqu'on fait intervenir l'action directe des rayons solaires. Il se forme ainsi des composés d'addition



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 184 (1867).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 326 (1868).

et, quand le chlore est mis en grand excès, l'addition se complique d'une substitution, par une réaction secondaire (voir Chapitre III).

Le potassium et le sodium n'agissent pas sensiblement à froid sur le corps qui nous occupe. A chaud, ils le décomposent en donnant le diphényle de M. Fittig :



Le fer, le cuivre, le zinc et l'étain ne le décomposent pas sensiblement, même lorsqu'on élève la température jusqu'à 250 degrés dans des tubes scellés et qu'on maintient cette température pendant vingt-quatre heures.

Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur une colonne de cuivre chauffée au rouge, une réaction se produit, et parmi les corps auxquels elle donne naissance, on trouve une grande quantité de diphényle.

Si l'étain n'agit pas sur la benzine monochlorée, il n'en est pas de même de l'alliage d'étain et de sodium. Quand on introduit dans un tube résistant une certaine quantité de composé chloré et des fragments de cet alliage tenus espacés dans le liquide au moyen de grenailles d'étain, qu'on scelle le tube à la lampe et qu'on le chauffe pendant vingt-quatre heures à 260 degrés, on trouve après l'expérience toute la masse solidifiée. Cette masse étant lavée à l'alcool absolu, la solution filtrée abandonne par l'évaporation une matière blanche et pulvérulente, qui, séchée et traitée par l'acide nitrique, produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et donne de la nitrobenzine, ainsi qu'un résidu blanc qui n'est autre chose que de l'acide stannique. Ce dernier corps est facile à caractériser : il peut être réduit au chalumeau, et fournit alors un bouton d'étain métallique. Le corps formé dans cette réaction me semble être un composé organo-métallique, le *stanno-phényle*. Toutefois, je n'ai pu encore le préparer dans un état de pureté convenable pour l'analyser. Je reviendrai prochainement sur

son étude, en employant soit la benzine monochlorée, soit le composé bromé correspondant.

Le zinc-sodium, dans les mêmes conditions, ne m'a fourni aucune réaction notable. L'alcali de sodium agit au contraire assez bien. Mais jusqu'ici il ne m'a été possible d'isoler parmi les produits de la réaction que du diphényle.

*Composés nitrés.* — Lorsqu'on verse lentement de la benzine monochlorée dans de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir exactement le mélange et d'éviter toute élévation de température, une réaction énergique se produit et deux composés nitrés différents prennent naissance. Pour les isoler, on verse la liqueur acide dans un grand excès d'eau qui précipite une matière organique demi-solide. On recueille cette dernière, on la lave, on la fait fondre sous une couche d'eau alcaline, de manière à enlever l'acide nitrique qu'elle renferme encore : on termine en la faisant fondre et en l'agitant avec de l'eau pure. Après refroidissement, on obtient une masse cristalline imbibée d'une certaine quantité de matière huileuse.

On sépare très-bien ces deux substances à l'aide de l'alcool. Il suffit, en effet, de faire dissoudre les deux produits mélangés dans l'alcool chaud et d'abandonner le tout au refroidissement. Le composé solide, étant presque insoluble dans l'alcool froid, se dépose sous forme de larmes cristallines splendides. C'est une *benzine monochlorée mononitrée*. On peut encore le séparer du composé nitré liquide en soumettant le mélange des deux corps à l'action de la presse : le composé liquide s'écoule, le composé solide reste au contraire sous la presse. On purifie ce dernier par cristallisation dans l'alcool. Le composé liquide est soluble, presque en toutes proportions, dans l'alcool concentré froid ou chaud. Il reste donc en dissolution dans la liqueur alcoolique quand on suit le premier mode de traitement. On le recueille en précipitant cette liqueur

par l'eau. Quand on l'a séparé par expression, il tient en dissolution une proportion notable de son isomère que l'on doit séparer par l'alcool. Quel que soit celui des deux modes opératoires que l'on ait employé, le produit liquide que l'on obtient ainsi n'est autre chose qu'une *benzine monochlorée mononitrée* différente de la précédente.

Je désignerai par ( $\alpha$ ) la benzine monochlorée mononitrée solide, et par ( $\beta$ ) son isomère liquide, tout en reconnaissant l'insuffisance d'une semblable nomenclature.

*Benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ).*

Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Ri-  
che (<sup>1</sup>), avec le chlorure de phényle. Il a été étudié depuis  
par M. Sokoloff (<sup>2</sup>). Je vais le décrire ici d'après mes pro-  
pres observations; je ferai remarquer plus loin quelles  
sont les différences qui existent entre mes résultats et ceux  
de M. Sokoloff.

Obtenu comme je l'ai dit tout à l'heure, il peut être  
purifié avec la plus grande facilité par plusieurs cristalli-  
sations dans l'alcool bouillant. Il donne alors à l'analyse  
des chiffres qui correspondent parfaitement à la formule  
 $C^{12}H^5Cl(AzO^4)$  :

I. . .	0,3250 de matière ont donné	0,5410	$C^{20}$	et 0,0845	$H^{20}$
II. . .	0,2975	0,4965	"	0,0735	"
III. . .	0,4255	0,3895	AgCl		
IV. . .	0,4005	0,3642	"		

En centièmes :

	$C^{12}H^5Cl(AzO^4)$ .	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	45,71	45,41	45,52	"	"
H . . . . .	2,54	2,90	2,75	"	"
Cl . . . . .	22,54	"	"	22,65	22,50
Az. . . . .	8,89	"	"	"	"
O. . . . .	20,32	"	"	"	"
	100,00				

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 586.

(<sup>2</sup>) *Zeitschrift für Chemie*, (1865) p. 601 et (1866) p. 621.

La benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ) est incolore ou à peine teintée d'une nuance jaune très-faible. Son odeur est agréable, surtout en petite quantité; elle rappelle à la fois celle des amandes amères et celle de la fève tonka. Cette odeur est assez persistante.

Ce corps constitue des lames cristallines magnifiques qui peuvent atteindre 25 ou 30 centimètres de longueur, lorsqu'on opère avec une quantité de matière suffisante. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal de  $125^{\circ}30'$  environ; leurs larges faces ne sont autre chose que des modifications sur l'angle aigu du prisme. Toutefois, je n'ai pu encore déterminer exactement leur forme, tous manquant de sommets.

Par des cristallisations lentes dans l'éther, on n'obtient pas de cristaux déterminables: la solubilité du produit étant trop grande, la cristallisation est confuse.

La densité de la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ) solidifiée après fusion est 1,380 à 22 degrés.

Ce corps fond à 83 degrés, et se solidifie à une température à peine inférieure quand il est en contact avec des cristaux. Son point d'ébullition est 242 degrés, sous la pression 761 millimètres. Il distille sans altération.

Il est presque absolument insoluble dans l'eau froide. L'eau chaude en dissout une très-faible quantité qui cristallise par le refroidissement. L'alcool froid le dissout à peine; le même véhicule chaud le dissout au contraire en abondance. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine le dissolvent facilement. Il en est de même de l'acide nitrique chaud.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas, même à l'ébullition. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique le transforme immédiatement en *benzine monochlorée binitrée* ( $\alpha$ ).

L'acide sulfurique concentré le dissout facilement, surtout à chaud. A une température élevée, le mélange qui ne

s'était d'abord coloré qu'en jaune, prend bientôt une nuance rouge très-prononcée. A l'ébullition, une réaction extrêmement vive se déclare, de l'acide sulfureux se produit, et, lorsque cette réaction est terminée, le mélange ne renferme plus le composé nitré primitif, mais une matière brune que l'eau précipite. Quand on maintient pendant un certain temps le mélange à une température inférieure à celle où se produit la coloration pourpre, il se forme un acide sulfo-conjugué, l'*acide benzosulfurique chloré nitré*,  $C^{12}H^3(AzO^3)ClO, HO, S^2O^4$ . On sépare très-bien cet acide de l'acide sulfurique libre, en étendant d'eau la liqueur et saturant par le carbonate de baryte : le sel de baryte est soluble dans l'eau bouillante. La liqueur ne doit pas être rendue alcaline, sans cela ce sel s'altère quand on évapore la solution.

La potasse aqueuse n'attaque pas la benzine nitrochlorée ( $\alpha$ ), même à chaud. La potasse alcoolique l'attaque vivement en la transformant probablement en une *azoxybenzide chlorée*.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'étain en grenailles et d'acide chlorhydrique, transforment la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ) en une chloraniline, l'*aniline monochlorée* ( $\alpha$ ),  $C^{12}H^6ClAz$ .

L'aniline monochlorée [ $\alpha$ ] (1) a déjà été préparée par M. Sokoloff (2), qui lui a trouvé les mêmes propriétés qu'à

(1) Malgré que l'étude des anilines chlorées soit un peu en dehors de sujet de cette thèse, je rapporterai brièvement les principaux caractères de quelques-uns de ces corps, lorsque ces caractères me seront utiles plus loin pour comparer entre eux divers composés chlorés de la benzine et établir leur identité ou leur isomérisie. J'ajoute ici que j'ai obtenu la série complète des anilines chlorées, ainsi que celle des anilines nitrochlorées. Je décrirai tous ces composés, remarquables à plus d'un point de vue, dans un Mémoire spécial faisant suite à celui-ci. Je décrirai en même temps les sels que fournissent celles des anilines chlorées qui jouissent de propriétés alcalines, ainsi que certains sels doubles qu'elles forment avec différents métaux.

(2) *Loc. cit.*

celle que M. Hofmann a obtenue au moyen de l'isatine chlorée (1). Mes résultats s'accordent assez avec ceux de M. Sokoloff, en ce qui touche ce composé. Cependant je ferai remarquer que M. Hofmann a indiqué l'octaèdre régulier comme forme cristalline de cette aniline. Or, je l'ai obtenue en cristaux fort beaux qui ont une forme assez différente de celle indiquée par M. Hofmann et par M. Sokoloff, et qui dérive du prisme rhomboïdal droit.

M. Des Cloizeaux, qui a bien voulu faire l'étude de ces cristaux, leur a trouvé les caractères suivants :

« Octaèdres rhomboïdaux droits, trop fragiles pour qu'il soit possible d'en déterminer les propriétés optiques.

Angles	mesurés.	calculés.
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (en avant) . . . . .	117°15' (moy.) . . .	117°15' *
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (de côté) . . . . .	112°20' (moy.) . . .	112°20' *
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (au sommet) . . . . .	80°40' . . . . .	80°20'
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (à la base) . . . . .	" . . . . .	99°20' "

De plus, tandis que l'aniline chlorée de M. Hofmann s'altère à la distillation, celle-ci distille sans se colorer. Je suis porté à croire néanmoins que le corps de M. Hofmann et celui dont je parle sont identiques, et que les différences que je viens de faire remarquer doivent être attribuées l'une à une erreur d'observation, l'autre à une légère impureté du produit.

J'obtiens ce corps avec la plus grande facilité en ajoutant de la benzine nitrochlorée ( $\alpha$ ) à un mélange d'acide chlorhydrique et de la grenaille d'étain. En chauffant un peu, le composé organique fond et une action des plus vives se déclare. Le produit est un *chlorure double de chloraniline et d'étain* (protosel). Une solution de protochlorure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1 (1845), et *Traité de Chimie organique*, par GERHARDT, t. III, p. 94.

d'étain additionnée d'acide chlorhydrique effectue la même réduction et conduit, par une réaction que j'ai d'ailleurs généralisée, à un *chlorure double de chloraniline et d'étain* (persel). La même réaction se produit dans la préparation exécutée comme je l'ai dit en premier lieu, quand le composé nitré est en excès par rapport à la quantité d'étain employée. L'aniline chlorée donne avec divers métaux des sels doubles magnifiques. Son chlorhydrate cristallise en cristaux volumineux très-beaux. Je reviendrai sur ces différents corps.

*Benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ).*

Pour purifier ce corps, qui, lorsqu'il a été préparé comme je l'ai dit précédemment (p. 40), renferme toujours en dissolution une certaine proportion de son isomère ( $\alpha$ ), on le dissout dans un peu d'alcool très-froid et peu concentré. On sépare ainsi, sous forme de cristaux, la plus grande partie de l'isomère solide, lequel est moins soluble dans la solution alcoolique du corps en question que dans le corps lui-même : la solution filtrée et précipitée par l'eau fournit de nouveau le composé liquide qu'on lave et que l'on sèche. Le produit ainsi obtenu est encore assez impur ; on le traite de la manière suivante. On en prélève une très-petite proportion que l'on introduit dans un petit tube fermé par un bout et que l'on refroidit en plongeant le tube dans un mélange réfrigérant. Le liquide ne tarde pas à se solidifier et à fournir de belles aiguilles cristallines. Plaçant alors la masse à purifier dans un vase entouré d'eau glacée, on y projette quelques fragments des cristaux obtenus : bientôt ces fragments deviennent le point de départ d'une cristallisation magnifique. Dès que celle-ci a cessé de se produire, on décante le liquide surnageant et on égoutte les cristaux, en les maintenant soigneusement à une température voisine de 0 degré. Si l'on a eu soin de choisir les fragments cristallins ajoutés parfaitement dépourvus de

lamelles caractéristiques de l'isomère ( $\alpha$ ), la cristallisation obtenue ne laisse généralement pas apercevoir dans sa masse de cristaux de cet isomère. Le liquide décanté, traité une deuxième fois par l'alcool froid, abandonne une nouvelle quantité de cristaux de benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ); il peut ensuite fournir par un deuxième traitement une nouvelle dose de produit. On arrive par une série d'opérations de ce genre à séparer assez complètement les deux isomères ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ). Réunissant alors la masse des cristaux obtenus par le refroidissement, on la fait fondre et on lui fait subir une deuxième cristallisation, puis une troisième, en séparant chaque fois les dernières portions qui restent liquides. La partie solide est dissoute à une température de 20 à 25 degrés dans une petite quantité d'alcool, puis le tout est abandonné au refroidissement et mis en contact avec un cristal réservé des opérations précédentes. On obtient ainsi un composé cristallisé en belles aiguilles, que l'on égoutte et que l'on sèche à une basse température. C'est la *benzine monochlorée mononitrée* ( $\beta$ ) très-pure.

Ce corps donne à l'analyse les résultats suivants :

I. . .	0,2855	de matière ont donné	0,4742	C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> et	0,0722	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
II. . .	0,3400	"	0,5665	"	0,0895	
III. . .	0,5115	"	0,4655	AgCl		
IV. . .	0,4565	"	0,4185	"		

En centièmes :

	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Cl (AzO <sup>4</sup> ).	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	45,71	45,30	45,44	"	"
H . . . . .	2,54	2,81	2,92	"	"
Cl . . . . .	22,54	"	"	22,51	22,68
Az . . . . .	8,89	"	"	"	"
O . . . . .	20,32	"	"	"	"
	<hr/>				
	100,00				

La purification de ce corps est assez délicate. Elle ne

réussit bien que lorsqu'on opère en partant de benzine monochlorée parfaitement pure, et lorsque la réaction de l'acide nitrique sur ce produit a été faite à une basse température : à chaud, l'acide nitrique fumant transforme, en *benzine monochlorée binitrée*, la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ). Telles sont, en effet, les causes qui, à mon avis, ont empêché d'observer jusqu'ici ces phénomènes d'une manière exacte.

La benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) cristallise en aiguilles très-belles et très-longues dont il ne m'a pas été possible de déterminer la forme. Ces aiguilles groupées en faisceaux semblent rayonner d'un même point. Elles sont nacrées et à peine teintées de jaune. Leur odeur, extrêmement suave et agréable, rappelle beaucoup celle des fleurs de mélilot ou de la fève tonka ; cette analogie d'odeurs est plus marquée encore que pour la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ).

Sa densité est 1,368 à 22 degrés, le corps étant à l'état liquide.

Son point de fusion est 15 degrés, et son point d'ébullition, un peu plus élevé que celui de l'isomère ( $\alpha$ ), est voisin de 243 degrés. Dans un mélange de deux isomères, le composé cristallisé passe plus abondant au commencement de la distillation, alors même qu'il est en moins grande quantité que l'autre dans ce mélange.

Ce corps est presque complètement insoluble dans l'eau. Fondu, il se mélange à l'alcool froid et concentré presque en toutes proportions, mais si, comme je l'ai dit déjà, on ajoute un cristal à cette solution suffisamment refroidie, elle ne tarde pas à abandonner des aiguilles cristallines. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine, la benzine monochlorée, l'acide nitrique étendu, le dissolvent très-bien.

La potasse alcoolique l'attaque vivement en le transformant probablement en une *azoxybenzide chlorée*. La potasse aqueuse ne l'attaque pas sensiblement.

L'acide nitrique fumant réagit assez facilement sur ce corps, surtout à la température de l'ébullition. Il le transforme en *benzine monochlorée binitrée* ( $\alpha$ ) ou en *benzine monochlorée binitrée* ( $\beta$ ), suivant les conditions de l'expérience. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré agit sur lui avec une telle énergie, et en dégageant une telle quantité de chaleur, que le liquide, entrant en ébullition avec une violence extrême, peut être projeté en partie hors du vase dans lequel on l'a placé. L'expérience ne doit donc être faite qu'en opérant avec précaution et sur peu de produit à la fois, les projections d'un mélange aussi corrosif n'étant pas sans danger pour l'opérateur. Un fait digne d'attention est que cette réaction est beaucoup moins énergique lorsque le corps sur lequel on agit n'est pas absolument pur. Le composé que j'ai obtenu ainsi a toujours été la *benzine monochlorée binitrée* ( $\alpha$ ). Je reviendrai sur ces transformations; je désire cependant faire remarquer dès maintenant les différences de dégagements de chaleur qui accompagnent la production de ces divers composés : elles acquièrent, à ce qu'il me semble, une importance toute particulière quand on les rapproche des faits que je développerai plus loin (p. 58).

L'acide sulfurique dissout très-facilement à froid la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ). A une température plus élevée la masse se colore en jaune, puis en rouge pourpre. A l'ébullition, une réaction des plus énergiques se déclare, de l'acide sulfureux se dégage : le composé nitré est détruit et se transforme en une matière brune que l'eau précipite. Une température convenable maintenue pendant longtemps détermine la formation d'un acide sulfo-conjugué, l'acide *benzinosulfurique chloré nitré*. Les choses se passent donc avec ce réactif comme pour l'isomère ( $\alpha$ ); je n'ai pas encore examiné si les deux acides dérivés dans les deux cas sont isomères ou identiques.

Les agents réducteurs, et spécialement un mélange d'étain en grenailles et d'acide chlorhydrique, transforment la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) en aniline monochlorée ( $\beta$ ), isomère avec l'aniline monochlorée ( $\alpha$ ) que fournit dans les mêmes conditions la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ).

M. Sokoloff (<sup>1</sup>) a observé ce composé ainsi que l'aniline qui en dérive, mais il lui a trouvé des propriétés assez différentes de celles que je viens d'indiquer. Je montrerai plus loin quelles sont les causes auxquelles il faut, selon moi, attribuer les divergences qui existent entre nos observations. La même remarque s'applique d'ailleurs au corps suivant.

L'aniline monochlorée ( $\beta$ ) s'obtient très-bien par le procédé que j'ai indiqué pour son isomère (p. 45). Elle donne comme celui-ci des sels doubles remarquables, mais dont les formes cristallines sont très-différentes : ce point ne laisse aucun doute sur l'isomérisie des deux anilines chlorées. D'ailleurs ce second isomère est liquide, même à une température assez basse, tandis que le premier est cristallisé à la température ordinaire. Je décrirai ce corps en même temps que les autres anilines chlorées [voir p. 44, note (<sup>1</sup>)].

*Benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ).*

Ce dérivé est l'un des produits les plus beaux de cette série, si riche cependant en composés magnifiques. Son histoire se rattache à celle de son isomère ( $\beta$ ) par des faits qui me semblent très-remarquables et d'une nature telle, qu'on n'en a pas encore, que je sache, observé de semblables pour aucune substance organique.

Je m'étendrai donc quelque peu sur l'étude des deux benzines monochlorées binitrées.

L'isomère ( $\alpha$ ), celui des deux qui va m'occuper en pre-

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*

mier lieu, s'obtient très-facilement par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré sur les deux benzines monochlorées mononitrées ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), ou simplement sur la benzine monochlorée. En maintenant pendant quelque temps le mélange acide en question à une température élevée, après y avoir ajouté peu à peu la matière organique, une réaction assez vive se produit. Cette réaction terminée, on verse la masse liquide dans de l'eau; les acides se dissolvent, tandis qu'un composé nitré insoluble se précipite au fond du vase; par le refroidissement, ce composé ne tarde pas à se prendre en une masse solide et très-dure, qui n'est autre chose que la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ).

Pour purifier ce corps, on le sépare par filtration sur un tampon de fulmicoton de l'eau acide dans laquelle il s'est précipité, on le lave à l'eau, puis on le fait fondre sous une couche d'eau alcaline avec laquelle on l'agite, pour enlever les traces d'acide libre qu'il renferme encore. On fait suivre le traitement à l'eau alcaline par d'autres à l'eau pure, et lorsque le lavage est jugé suffisant, on laisse le corps se solidifier en pain sous une couche d'eau; on le sépare ensuite très-facilement du liquide, on l'égoutte et on le sèche en l'abandonnant en fragments sur du papier à filtrer. On peut alors le faire cristalliser dans l'alcool; mais on obtient immédiatement un produit beaucoup plus beau quand on le fait cristalliser par refroidissement lent d'une solution étherée bouillante. On termine sa purification par plusieurs cristallisations successives.

A l'analyse, la substance ainsi obtenue m'a donné les résultats suivants :

- |      |        |            |            |        |          |    |        |          |
|------|--------|------------|------------|--------|----------|----|--------|----------|
| I.   | 0,4555 | de matière | ont fourni | 0,5905 | $C^2O^4$ | et | 0,0675 | $H^2O^2$ |
| II.  | 0,2940 | "          | "          | 0,3795 | "        | "  | 0,0455 | "        |
| III. | 0,3065 | "          | "          | 0,2183 | AgCl.    |    |        |          |
| IV.  | 0,4818 | "          | "          | 0,3405 | "        |    |        |          |

En centièmes :

	$C^{12}H^1Cl(AzO^1)^3$	I.	II.	III.	IV.
C .....	35,55	35,35	35,20	»	»
H.....	1,48	1,65	1,72	»	»
Cl.....	17,53	»	»	17,62	17,48
Az.....	13,83	»	»	»	»
O.....	31,61	»	»	»	»
	100,00				

Une solution de ce corps dans le sulfure de carbone ou dans l'éther sec, abandonnée à l'évaporation spontanée dans un matras à fond plat et à long col, fournit des cristaux volumineux, limpides, à peine teintés d'une nuance jaune très-claire. J'ai obtenu des cristaux de ce genre extrêmement nets et pesant jusqu'à 6 et 8 grammes.

Je dois à l'obligeance de M. Des Cloizeaux la détermination de ces cristaux :

« Prisme rhomboïdal droit de  $102^{\circ}5'$  :

$$D = 777,603, \quad d = 628,755, \quad h = 554,318 \text{ (}^1\text{)}.$$

Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $m$ (en avant).....	$102^{\circ}5'$ (moy.)...	* $102^{\circ}5'$
$m$ sur $m$ (de côté).....	$77.40$ à $77^{\circ}56'$ ..	$77.55$
$p$ sur $a'$ .....	$138.40$ (environ).	$138.36$
$p$ sur $c'$ .....	$144.31$ (moy.)...	* $144.31$
$c'$ sur $m$ .....	$111.25$ (moy.)...	$111.24$

Plan des axes optiques bissectant l'angle obtus  $m$  sur  $m$ .

Bissectrice aiguë positive normale à  $p$ .

Forte dispersion des axes :  $\rho < \nu$ .

Écartement apparent dans l'air :  $2E = 102^{\circ}46'$  (rayons rouges),

»                    »                    » =  $109.49$  (rayons bleus). »

Depuis que cette détermination a été faite, j'ai observé des cristaux présentant les modifications  $g^1$ , normales à

(<sup>1</sup>)  $D$ , grand diamètre de la base;  $d$ , petit diamètre de la base;  $h$ , hauteur du prisme.

l'arête  $m$  sur  $m'$  (de côté), ainsi que les modifications  $b^1$  de l'arête  $m$  sur  $p$ .

La benzine monochlorée binitrée est presque incolore quand elle est tout à fait pure. Son odeur est peu prononcée à la température ordinaire. Ses vapeurs sont au contraire extrêmement âcres; elles occasionnent une irritation très-désagréable des yeux, du nez et de la gorge : on ne saurait supporter longtemps leur action. Mise en contact avec la peau, cette substance ne donne lieu à aucun phénomène bien marqué. Il n'en est pas de même lorsqu'elle est impure : elle détermine, ou plutôt un certain corps, qui l'accompagne alors en quantité très-faible, détermine, quand on la met en contact avec le visage et surtout avec les muqueuses, soit directement, soit par l'intermédiaire des doigts, une démangeaison vive et incommode qui persiste pendant un certain temps.

Sa densité à 22 degrés est 1,697.

Elle fond à 50 degrés; elle bout à 315 degrés en s'altérant légèrement.

Projetée sur une lame de platine chauffée au rouge, elle fuse en produisant une flamme fuligineuse bordée de vert. Soumise à une action différente de la chaleur, au moyen de la trempe, elle subit une modification moléculaire sur laquelle je m'arrêterai plus loin (p. 60).

Elle est insoluble dans l'eau et presque complètement insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout en assez grande quantité. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les carbures du pétrole, etc., la dissolvent très-bien, surtout à chaud.

L'acide nitrique fumant dissout la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ), mais n'agit pas sur elle chimiquement: un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique ne lui fait non plus subir aucune action.

L'acide sulfurique concentré la dissout facilement à chaud; il se combine avec elle, quand on maintient quelque

temps le mélange à une température élevée et donne un acide sulfo-conjugué nitré et chloré. La potasse alcoolique lui fait éprouver une transformation analogue à celle par laquelle M. Zinin a produit l'azoxybenzide.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, la transforment en aniline chlorée nitrée ( $\alpha$ ).

Cette *aniline chlorée nitrée* ( $\alpha$ ) est un composé fort beau. Elle donne dans l'alcool des cristaux remarquables, dont M. Des Cloizeaux a fait la détermination suivante :

« Prisme rhomboïdal droit de  $109^{\circ} 24'$  :

$$D = 816, 138, \quad d = 557, 857, \quad h = 365, 189.$$

Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $m$ . . . . .	$109^{\circ} 24'$ (moy.) . . .	* $109^{\circ} 24'$
$m$ sur $m$ (sur $g^3$ ) . . . . .	$70.26$ . . . . .	$70.36$
$m$ sur $g^3$ (adj.) . . . . .	$161. 4$ à $161^{\circ} 20'$ .	$160.32$
$m$ sur $g^3$ (sur $m$ ) . . . . .	$90.10$ à $90.26$ .	$89.56$
$g^3$ sur $g^3$ (sur $m$ ) . . . . .	$71.30$ . . . . .	$70.28$
$g^3$ sur $g^3$ (adj.) . . . . .	$108.34$ . . . . .	$109.32$
$a^1$ sur $a^1$ (adj.) . . . . .	$115.25$ à $115.20$ .	$115.25$
$a^1$ sur $a^1$ (sur l'arête $m$ sur $m$ ) .	$64.10$ à $64.20$ .	$64.35$
$a^1$ sur $m$ . . . . .	$115.46$ à $115.54$ .	* $115.51$
$a^1$ sur $g^3$ . . . . .	$107.56$ à $108$ . . . .	$107.57$

Double réfraction énergétique.

Plan des axes optiques bissectant l'angle obtus  $m$  sur  $m$ .

Bissectrice aiguë *positive*, normale à l'arête  $m$  sur  $m$ .

Forte dispersion des axes :  $\rho < \nu$ .

Écartement apparent dans l'huile et dans l'air :

$$\begin{aligned} 2H &= 76^{\circ} 34', & \text{d'où } 2E &= 130^{\circ} 32' \text{ (rayons rouges)} \\ &= 77.40, & &= 135.53 \text{ (rayons bleus). } \nu \end{aligned}$$

Ce corps se détruit quand on le distille sous la pression ordinaire. Il donne des sels très-bien définis. Il fond à  $89$  degrés. Je décrirai prochainement ses propriétés [voir p. 44, note (1)].

*Benzine monochlorée binitrée* ( $\beta$ ).

La préparation de ce composé est assez délicate, en raison des transformations moléculaires qu'il est susceptible de subir : il arrive très-fréquemment de voir son isomère ( $\alpha$ ) se former à sa place. On verra, en effet, plus loin que ces deux isomères se comportent comme les deux états dimorphes d'une seule et même substance. Je ne saurais dire encore d'une manière précise quelles sont les conditions à remplir pour l'obtenir à coup sûr. Je me bornerai donc à indiquer comment j'ai préparé ce corps plusieurs fois et en grande quantité. Dans tous les cas, pour réussir cette préparation, il est indispensable de se mettre à l'abri du contact d'une parcelle, si faible qu'elle soit, du composé isomère ( $\alpha$ ).

On traite la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) par de l'acide nitrique fumant en excès, et on chauffe pendant quelque temps. Quand l'action est terminée, on précipite par l'eau très-froide et on obtient un produit liquide qui le plus souvent se solidifie par le refroidissement. On lave ce produit à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, comme il a été indiqué déjà pour divers traitements du même genre : on le lave ensuite deux ou trois fois à l'alcool chaud, qui enlève certaines impuretés, et notamment de la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) non attaquée. Enfin, on répète les lavages à l'eau et on sèche. Le produit étant mis en solution dans l'éther froid et la liqueur étant abandonnée à l'évaporation lente dans un matras à fond plat et à long col, on obtient bientôt des cristaux volumineux et très-remarquables, auxquels l'analyse assigne la formule  $C^2H^3Cl (AzO^i)^2$ .

I.	0,4905	de matière ont fourni	0,6372	$C^2O^i$	et	0,0710	$H^2O$
II.	0,3827	"	0,4965	"		0,0595	
III.	0,5435	"	0,3900	AgCl.			
IV.	0,4490	"	0,3194	"			

En centièmes :

	$C^{12}H^8Cl(AzO^4)^2$	I.	II.	III.	IV.
C.....	35,55	35,43	35,38	»	»
H.....	1,48	1,61	1,73	»	»
Cl.....	17,53	»	»	17,71	17,60
Az.....	31,83	»	»	»	»
O.....	31,61	»	»	»	»
	<hr/>				
	100,00				

Ces cristaux, qui constituent, par conséquent, un corps isomère de la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ), ont été examinés par M. Des Cloizeaux. Voici le résultat de leur étude :

« Prisme rhomboïdal droit de  $100^\circ 18'$ , voisin de celui de la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ) :

$$D = 767,724, \quad d = 640,780, \quad h = 296,855.$$

Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $m$ (en avant) .....	$100^\circ 18'$ (moy.)...	* $100^\circ 18'$
$m$ sur $m$ (de côté) .....	$79 \dots$ à $79^\circ 20'$ .	$79.42$
$m$ sur $h^1$ .....	$139.50$ à $140.20$ .	$140.9$
$m$ sur $g^1$ .....	$129.20$ à $130. \dots$	$129.51$
$g^3$ sur $g^1$ .....	$149.10 \dots \dots \dots$	$149.5$
$g^3$ sur $m$ (adj.) .....	$160. \dots \dots \dots$	$160.46$
$g^3$ sur $m$ (sur $g^1$ ) .....	$98.30$ à $99. \dots$	$98.56$
$g^3$ sur $g^3$ (sur $g^1$ ) .....	$118.50. \dots \dots \dots$	$118.10$
$h^1$ sur $a^1$ .....	$114.50$ à $115.20.$	$114.51$
$a^1$ sur $a^1$ (adj.) .....	$129.48. \dots \dots \dots$	$130.18$
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $m$ .....	$121 \dots$ à $121.20.$	$121.6.30''$
$g^1$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ .....	$109.20$ (moy.)...	* $109.20$
$g^1$ sur $a^1$ .....	$90 \dots \dots \dots$	$90$
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $a^1$ .....	$160.48. \dots \dots \dots$	$160.40$
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (sur $a^1$ ) .....	» .....	$141.20$
$h^1$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ .....	$114. \dots \dots \dots$	$113.22$

Clivage suivant  $g'$ .

Plan des axes optiques parallèles à  $h'$ .

Bissectrice aiguë *positive* normale à  $g'$ .

Dispersion des axes très-forte :  $\rho < \nu$ .

Écartement dans l'air :  $2E = 94^{\circ} 15'$  (rayons rouges),

                                  "                                  " = 99 (rayons bleus). »

En résumé, ces cristaux ont une forme très-voisine de celle de la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ). Les deux prismes sont très-voisins; les différences les plus marquées portent sur les sommets, sur les hauteurs des prismes, et surtout sur les propriétés optiques.

Ces cristaux sont d'une fragilité extrême : la chaleur des doigts suffit pour les briser.

La benzine monochlorée binitrée ( $\beta$ ) est légèrement jaunâtre, presque incolore, quand elle est pure. Elle est à peu près inodore. Ses vapeurs sont très-âcres et son contact avec la peau occasionne des démangeaisons, comme cela a lieu pour son isomère.

Sa densité à 16,5 degrés est 1,6867.

Elle fond à 43 degrés. Son point d'ébullition, sous la pression 0<sup>m</sup>,762, est 315 degrés. Elle s'altère un peu à la distillation. Lorsqu'on la soumet à une température très-élevée, lorsque, par exemple, on la projette sur une lame de platine chauffée au rouge, elle fuse et brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les carbures du pétrole, etc., la dissolvent en plus grande quantité encore que son isomère. L'acide nitrique la dissout facilement.

Ce réactif se conduit avec elle comme avec son isomère ( $\alpha$ ).

La potasse aqueuse ne l'attaque pas; la potasse alcoolique la détruit au contraire facilement, et produit une réaction semblable à celle qu'elle fournit avec l'isomère ( $\alpha$ ).

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, la transforment en une aniline monochlorée nitrée ( $\beta$ ), qui me paraît isomérique avec l'aniline monochlorée nitrée ( $\alpha$ ) que donne, dans les mêmes conditions, la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ).

L'aniline monochlorée nitrée ( $\beta$ ) se différencie très-bien de son isomère par sa forme cristalline. Je ne décrirai pas ici ce composé [voir p. 44, note (1)]; je me bornerai à citer la détermination que M. Des Cloizeaux a bien voulu faire de sa forme cristalline.

« Prisme rhomboïdal droit de  $110^{\circ}22'$  :

$$D = 820,983, \quad d = 570,952, \quad h = 399,829.$$

	Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $m$ . . . . .		$109^{\circ}35'$ . . . . .	$110^{\circ}20'$
$m$ sur $g^1$ . . . . .		$124.49$ (moy.) . . . . .	* $124.49$
$m$ sur $m$ (sur $g^1$ ) . . . . .		$69.30$ . . . . .	$69.38$
$e^1$ sur $g^1$ . . . . .		$115.52$ (moy.) . . . . .	* $115.52$
$e^1$ sur $e^1$ (adj.) . . . . .		$128.$ . . . . .	$128.16$
$e^1$ sur $m$ . . . . .		$104.$ . . . . .	$104.25$

Plan des axes optiques normal aux arêtes verticales, et, par conséquent, perpendiculaire à celui des cristaux d'aniline monochlorée nitrée ( $\alpha$ ).

Bissectrice aiguë, probablement normale à l'arête  $m$  sur  $m$ .

Clivage facile suivant la face  $m$ , rendant impossible un examen optique détaillé. »

*Transformations moléculaires des deux benzines monochlorées binitrées.*

Si l'on conserve des cristaux limpides de benzine monochlorée binitrée ( $\beta$ ) dans un flacon fermé, à l'abri des poussières du laboratoire dans lequel on travaille les composés en question, ces cristaux restent parfaitement transparents, et cela à peu près indéfiniment. J'ai gardé ainsi des cristaux de ce genre pendant plusieurs mois sans remarquer le moindre changement dans leur aspect. Vient-on à introduire

dans le flacon un cristal de benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ), les autres cristaux ne tardent pas à perdre leur transparence; ils deviennent opaques et laiteux comme de la cire, tout en conservant leur forme; en un mot, ils éprouvent au contact du corps isomère une modification moléculaire tout à fait semblable, en apparence du moins, à celle que subit le soufre prismatique quand il se transforme en soufre octaédrique.

Ce phénomène aperçu, la première question qui se posait était celle-ci : Quelle est la nature de la modification moléculaire produite?

Plusieurs faits peuvent nous renseigner sur ce sujet. D'abord les cristaux, qui, avant leur transformation, fondaient à 43 degrés, fondent ensuite à 50, c'est-à-dire à la même température que ceux de l'isomère, la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ); de plus, leur solubilité dans le sulfure de carbone a beaucoup diminué. Il semblerait donc qu'ils ont pris un état moléculaire identique à celui de cet isomère.

Pour vérifier ce point, j'ai fait dissoudre dans un peu de sulfure de carbone les cristaux transformés, devenus opaques. La solution a été complète. J'ai abandonné le liquide obtenu à l'évaporation spontanée dans un matras à fond plat et à long col. Des cristaux très-nets se sont formés peu à peu; je les ai séparés de temps en temps du liquide, et j'ai continué l'expérience jusqu'à ce que la dernière goutte de sulfure de carbone ait disparu. Les cristaux recueillis sont tous identiques entre eux : ils ont exactement la même forme que les cristaux de benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ) (p. 52). Il est donc démontré par cette expérience que le composé ( $\beta$ ), en se transformant, devient identique avec son isomère ( $\alpha$ ).

Telle est l'observation qui a donné lieu à des recherches encore inachevées, mais dont je veux cependant indiquer ici les premiers résultats.

J'ai cherché d'abord s'il ne serait pas possible de pro-

duire la transformation inverse de la précédente ; s'il ne serait pas possible de transformer le composé stable jusqu'ici, la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ), en son isomère instable, la benzine monochlorée binitrée ( $\beta$ ), de même que le soufre octaédrique stable peut être transformé en son isomère instable. Je dois dire que l'étude de cette question m'a présenté des difficultés extrêmement nombreuses, que plusieurs fois je l'ai quittée, et que ce n'est qu'après des tâtonnements sans nombre que je suis parvenu au résultat cherché.

Si l'on prend de la benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ) parfaitement cristallisée dans l'éther sous la forme que j'ai indiquée, si on la fond et si on la laisse refroidir lentement, dans le but de la faire cristalliser par fusion, ce corps donne presque toujours lieu au phénomène de la surfusion ; puis tout à coup il se solidifie en formant des cristaux très-beaux et identiques aux cristaux primitifs. Dans ces conditions, le composé en question ne subit aucune modification.

Mais si, au lieu de laisser le refroidissement se produire avec lenteur, on l'active ; si on le détermine brusquement, de manière à faire subir au corps organique une sorte de trempe ; si, par exemple, on plonge le fond de la capsule dans un mélange réfrigérant, on voit la matière se solidifier peu à peu en prenant une apparence très-différente de celle que l'on observe dans le cas du refroidissement lent. Elle forme des cristaux très-petits qui s'agglomèrent et constituent une masse translucide. Lorsque la cristallisation est ainsi commencée, si on laisse le refroidissement se produire plus lentement, il se développe des cristaux de plus grandes dimensions, arborescents, enchevêtrés, et dont il n'est pas possible de déterminer la forme. Le refroidissement se continuant toujours lentement, on voit bientôt apparaître des cristaux tout différents des précédents, mais identiques avec ceux de la première expérience, identiques.

par conséquent, avec les cristaux primitifs. A partir de ce moment, les deux espèces de cristaux se développent simultanément; elles se ressemblent si peu, qu'il n'est pas possible, à première vue, de les confondre. Un instant arrive où, la masse étant envaliée, un cristal de l'une des formes vient au contact d'un cristal de l'autre forme : on observe alors le phénomène suivant. Le cristal qui provient de la trempe, le cristal en feuille de fougère, ne tarde pas à devenir laiteux et opaque au point où il a été touché par l'autre; puis le point opaque, grossissant, devient une tache qui s'élargit rapidement et se réunit à d'autres ayant la même origine, de telle sorte que, dans l'espace de quelques minutes, la masse entière se trouve transformée. Le produit solide qui résulte de ces divers phénomènes consécutifs est marbré; il paraît formé par l'agrégation de deux substances différentes, l'une limpide et jaunâtre : c'est le composé stable primitif; l'autre opaque et presque laiteux : c'est le composé instable transformé.

Si au contraire la masse est solidifiée brusquement dans son entier, le phénomène prend une autre forme, un peu variable, il est vrai, avec diverses circonstances que je ne suis pas encore parvenu à trouver toutes.

Dans certains cas, à ce qu'il me semble, lorsque le corps n'a pas subi une trempe assez énergique, la benzine monochlorée binitrée prend bien la forme instable que je viens de signaler, elle devient homogène et translucide, mais on remarque en plusieurs points de sa masse la pointe d'un petit cristal isolé ayant exactement l'apparence des cristaux stables. Après quelque temps, chacun de ces cristaux devient le centre d'une transformation rapide semblable à celle que j'ai décrite tout à l'heure, et la masse ne tarde pas à devenir opâque.

Dans d'autres cas, où le corps a probablement subi la trempe dans toutes ses parties, soit par une réussite plus parfaite de l'opération, soit parce que cette opération a été

répétée un plus grand nombre de fois ; dans d'autres cas, dis-je, la masse trempée est d'une homogénéité parfaite et ne laisse apercevoir aucune trace de cristaux stables. Alors elle reste translucide d'une manière à peu près indéfinie : j'en ai conservé pendant plusieurs jours sans remarquer aucun changement.

Mais si, au bout de ce temps, on vient à toucher avec un cristal de benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ), avec un cristal stable, le produit en question, le point touché devient le centre d'une transformation inverse, identique à celle qui se fait immédiatement lorsque les deux modifications cristallisent ensemble.

Il m'est arrivé en hiver d'obtenir très-bien la trempe en versant simplement le corps fondu dans de l'eau très-froide. Mais, sous cette forme, l'expérience ne réussit pas aussi sûrement, quelque circonstance indispensable à son succès m'ayant probablement échappé jusqu'ici.

La rapidité de la transformation inverse est toujours grande, mais elle ne me paraît pas constante : elle semble varier un peu avec la température à laquelle elle s'opère.

Quelle est la nature du corps ainsi transformé par la trempe ? C'est là ce que les études auxquelles je me livre actuellement ne tarderont pas à établir d'une manière certaine. Dès maintenant cependant, il me paraît très-probable que ce n'est autre chose que la benzine monochlorée binitrée ( $\beta$ ). Tous deux en effet, par un mouvement moléculaire du même genre, passent à l'état de benzine monochlorée binitrée ( $\alpha$ ). De plus tous deux ont des points de fusion sensiblement identiques et moins élevés que celui de l'isomère ( $\alpha$ ).

Une expérience très-simple permet de mettre en évidence cette différence de points de fusion entre le corps transformé et le corps non transformé ; et cela d'une manière extrêmement nette. Si l'on prend une capsule garnie de corps rendu instable par la trempe et qu'on touche un

point de celui-ci avec un cristal stable, une tache de transformation se produit bientôt, tache très-visible, très-tranchée, comme je l'ai déjà dit. Si ensuite on plonge la capsule dans un bain d'eau à 45 ou 48 degrés, on voit fondre rapidement la partie translucide qui environne la tache opaque, tandis que celle-ci reste solide et devient le centre d'une cristallisation sous la forme ( $\alpha$ ).

Mais cette identité n'est encore que très-probable. Aussi ne m'étendrai-je pas davantage sur un grand nombre d'expériences que j'ai faites à ce sujet. Je me bornerai actuellement à indiquer le phénomène et à en tirer quelques conséquences théoriques qui me paraissent très-dignes d'intérêt. J'attendrai, pour plus de développements, que mes recherches soient terminées.

Voyons d'abord quelles sont les relations d'isomérisie que présentent entre elles les quatre benzines monochlorées nitrées.

Un seul et même corps, la benzine monochlorée, traité par l'acide nitrique, engendre simultanément deux composés nitrés différents, dont les dérivés sont eux-mêmes différents, en un mot deux corps qui présentent les caractères de l'*isomérisie chimique* (*différences qui persistent dans les combinaisons*). On a déjà observé bien des fois, principalement pour les composés aromatiques, des réactions multiples de ce genre. Ces faits n'en sont pas moins surprenants : on ne conçoit pas bien, au moins au premier abord, comment une même cause peut produire des effets différents. On les a expliqués généralement par la *métalepsie*, c'est-à-dire en attribuant la production des deux corps à la substitution d'une molécule nitreuse ( $AzO^*$ ) à des atomes d'hydrogène différents. Il est permis de croire que cette explication n'est pas complètement satisfaisante; c'est du moins ce que me portent à penser diverses expériences que les phénomènes qui viennent d'être décrits m'ont conduit à faire, expériences dont ce n'est pas ici le lieu de

rendre compte. Peut-être verra-t-on dans les observations précédentes, l'origine d'une explication beaucoup plus probable. Quoi qu'il en soit, les deux composés mononitrés isomères, perdant par une nouvelle réaction un second équivalent d'hydrogène et le remplaçant par une seconde molécule nitreuse ( $\text{AzO}^4$ ), donnent naissance à deux composés binitrés également isomères entre eux, cristallisant sous des formes incompatibles, engendrant deux anilines nitrochlorées différentes, etc., en un mot, présentant comme les premiers les caractères les plus nets de l'isomérisation chimique. Or, l'un de ces composés binitrés se transforme dans l'autre, par une action moléculaire comparable à celle par laquelle le soufre prismatique passe à la forme octaédrique. Ce dernier fait, pris isolément, tendrait, contrairement à ceux dont j'ai parlé d'abord, à faire attribuer à l'*isomérisation physique*, c'est-à-dire au dimorphisme, les différences que j'ai signalées entre les deux composés. C'est ce que donnent à penser aussi les transformations inverses que j'ai opérées. N'est-il pas possible, par exemple, que les deux benzines monochlorées mononitrées ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) ne donnent, par la substitution de ( $\text{AzO}^4$ ) à H, qu'un seul et même corps susceptible de dimorphisme? N'est-il pas possible que le composé binitré ( $\beta$ ), lorsque je le prépare comme je l'ai indiqué, soit identique tout d'abord avec le composé ( $\alpha$ ), et que sa transformation soit produite par les conditions physiques dans lesquelles il se trouve placé pendant sa préparation? Mais alors, comment concevoir que les deux états dimorphes du produit nitré puissent engendrer des produits différents? Cela serait contraire à la définition du dimorphisme universellement admise: *différences faibles ne persistant dans aucune combinaison*.

Il y a là une anomalie qui, à mon sens, est très-remarquable, et mérite qu'on l'approfondisse. Il semble qu'il existe quelque chose d'intermédiaire entre l'isomérisation chi-

mique et l'isomérisie physique, le dimorphisme; ou bien encore que la définition du dimorphisme est trop absolue dans le sens de la persistance des différences dans les combinaisons. C'est pour cette dernière hypothèse que les faits que j'ai observés me portent à pencher.

On peut croire, en effet, que les substances minérales sur lesquelles on a étudié le dimorphisme, le soufre et le phosphore principalement, donnent lieu à des réactions qui correspondent toutes à un travail moléculaire énorme, et qui, par contre, déterminent des mouvements calorifiques très-prononcés, lesquels ramènent les composés produits à une même forme stable. Ce qui n'est pas impossible, c'est que dans ce cas, comme dans beaucoup d'autres, la connaissance des corps organiques, dont les réactions sont moins énergiques, puisse venir en aide à celle des matières minérales dans l'étude des phénomènes généraux qui nous occupent.

En tout cas, il y a lieu de trouver inattendue cette reproduction par la benzine monochlorée binitrée de phénomènes qui, jusqu'ici, ont paru réservés aux matières minérales simples ou peu complexes.

Un second point encore est à signaler dans cette isomérisie. Presque tous les corps dimorphes que l'on a observés cristallisent sous des formes dérivées de deux systèmes cristallins différents; les seules exceptions connues sont fournies par l'acide titanique et par le chlorure de manganèse à 4 équivalents d'eau : encore ce dernier exemple n'est-il pas absolument établi. Si les différences entre les corps que j'étudie doivent être attribuées au dimorphisme, leur isomérisie constituera un fait en quelque sorte exceptionnel, comme les précédents, puisque les deux états dimorphes correspondent à des formes dérivées d'un même système, ainsi que cela résulte des déterminations citées plus haut. Bien plus, et c'est là un point sur lequel je désirerais insister, les deux corps sont isomorphes, ils sont affectés de *dimorphisme isomorphe*. Mais un fait aussi im-

portant en cristallographie ne pourra être discuté que lorsque toutes les circonstances qui le touchent auront été complètement élucidées.

Je reviendrai donc très-prochainement sur ce sujet, qui d'ailleurs, je le répète, me paraît avoir un grand intérêt au point de vue de la connaissance de l'isomérisie.

*Identité du chlorure de phényle et de la benzine monochlorée.*

Au moment où j'ai commencé mes recherches sur les dérivés chlorés de la benzine, il n'existait aucune description de la benzine monochlorée préparée directement au moyen de la benzine. M. Riche avait, à la vérité, publié un travail fort intéressant sur le chlorure de phényle, travail dans lequel il considérait ce corps comme identique avec la benzine monochlorée <sup>(1)</sup>. D'autre part, à peu près à l'époque où je mettais sous les yeux des membres de la Société chimique la série complète des dérivés chlorés de la benzine, M. Sokoloff publiait à l'Académie de Saint-Petersbourg <sup>(2)</sup> des recherches dans lesquelles il comparait au chlorure de phényle la benzine monochlorée obtenue par la méthode de M. H. Müller. Les conclusions de M. Sokoloff étaient contraires à celles de M. Riche et aux miennes : ce chimiste était conduit à penser que les deux corps sont seulement isomères. Un peu plus tard, le même auteur publiait un nouveau travail sur ce sujet <sup>(3)</sup>. Dès que les résultats de M. Sokoloff m'ont été connus, j'ai indiqué à la Société chimique les points principaux qui me séparent de ce chimiste. J'espère actuellement pouvoir démontrer, non pas que le chlorure de phényle et la benzine chlorée sont identiques, ce qui n'est pas possible d'une manière absolue,

<sup>(1)</sup> *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 13.

<sup>(2)</sup> *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg*, t. VIII, p. 539; et *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 601.

<sup>(3)</sup> *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*, t. X, p. 380 (1866); et *Zeitschrift für Chemie* (1866), p. 621.

mais que ces deux corps ne présentent entre eux aucune différence nettement établie jusqu'ici.

Je dirai tout d'abord que les différences signalées par M. Sokoloff me paraissent dues uniquement à l'impureté des produits qu'il a employés.

Ce chimiste, en effet, après avoir fait réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol, distille et recueille ce qui passe jusqu'à 145 degrés; il lave le produit à la potasse, puis à l'eau, et termine par une distillation sur des fragments de potasse. Or le liquide que l'on obtient ainsi est du chlorure de phényle impur; il ne bout pas à une température constante; il passe en grande partie entre 135 et 140 degrés. J'ai pu extraire d'une soixantaine de grammes de ce produit, par une distillation fractionnée très-soigneusement faite, plusieurs grammes d'un liquide bouillant vers 210 ou 215 degrés, lequel ne m'a pas paru être lui-même un corps pur, mais un mélange. Ce corps avait à zéro une densité égale à 1,2719, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle du chlorure de phényle. Je ne saurais dire quelle est sa nature, un accident m'ayant empêché de pousser plus loin son étude.

Quoi qu'il en soit de cette impureté, après purification du chlorure de phényle par un fractionnement de 2 en 2 degrés, la plus grande partie du produit bout à 133 degrés, très-sensiblement à la même température que la benzine monochlorée. Enfin ce corps, ainsi purifié par la distillation fractionnée, c'est-à-dire assez imparfaitement encore, a très-sensiblement la même densité et le même coefficient de dilatation que la benzine monochlorée :

Température.	Benzine monochlorée.	Chlorure de phényle.
— 30° . . . . .	1,1647	1,1648
0° . . . . .	1,1293	1,1296
+ 10° . . . . .	1,1169	1,1170

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui ont été

donnés par M. Sokoloff pour les mêmes températures :

0°.....	1,1499	1,1199
+ 10°.....	1,1347	1,1085

Je ne saurais expliquer la cause de divergences aussi considérables entre nos observations, surtout à l'égard du chlorure de phényle, pour lequel j'ai toujours eu une légère différence en plus, tandis que M. Sokoloff a une différence notable en moins. Quant à la benzine monochlorée, ayant reconnu précédemment que sa purification est assez délicate, je comprends plus facilement les différences auxquelles elle donne lieu. En résumé, je suis porté à croire, je le répète, que la pureté des produits de M. Sokoloff n'était pas complète.

Mais il y a plus : j'ai déterminé la température de solidification et de fusion du chlorure de phényle purifié, en opérant comme je l'avais fait pour la benzine monochlorée (p. 35) : j'ai trouvé que les deux corps se solidifient à la même température — 40 degrés.

Quant aux propriétés chimiques que j'ai étudiées, elles sont exactement les mêmes pour les deux composés. La potasse alcoolique n'attaque ni l'un ni l'autre, même à une température élevée. L'oxyde d'argent et l'acétate d'argent sont dans le même cas. Le sodium les transforme tous deux en phényle. Tous deux enfin m'ont fourni, comme à MM. Glutz et Otto (p. 39), des composés identiques lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique.

M. Sokoloff a observé entre eux des différences notables au point de vue de l'action qu'ils éprouvent lorsqu'on les met en contact avec l'acide nitrique fumant. Ces différences s'expliquent parfaitement par l'impureté des corps employés. Ainsi que l'a fait remarquer M. Kekulé, à propos de l'acide dibromosuccinique<sup>(1)</sup>, et que l'a rappelé

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supp. I, p. 353.

M. Fittig <sup>(1)</sup> dans une Note sur le travail de M. Sokoloff, il suffit parfois que des traces très-faibles de certaines matières étrangères soient mélangées aux produits que l'on étudie pour que les réactifs se conduisent diversement avec ceux-ci. M. Berthelot <sup>(2)</sup> a fait une observation du même genre, en étudiant l'action du chlore et du brome sur l'acétylène. Et s'il en était besoin, après des exemples aussi nettement établis, on trouverait dans ce Mémoire plusieurs faits qui démontrent parfaitement cette proposition. Je ferai voir plus loin, par exemple, que, sous le rapport de l'action de l'acide nitrique, on observe des différences plus marquées encore entre la benzine trichlorée pure et la même benzine trichlorée souillée de traces de produits qui cependant sont eux-mêmes attaquables par l'acide nitrique. De plus, j'ai observé des faits du même ordre pour les benzines quadrichlorée et quintichlorée.

Mais sans prendre des exemples en dehors des corps qui nous occupent présentement, il est facile de juger la question par des expériences fort simples.

Si l'on traite par l'acide nitrique fumant, séparément et dans des conditions identiques, du chlorure de phényle pur et bouillant à 133 degrés d'une part, et du chlorure de phényle moins pur, bouillant à 136 ou 138 degrés d'autre part, on remarque que le premier est attaqué instantanément, tandis que le second ne l'est que très-lentement.

On arrive au même résultat quand on effectue cette comparaison sur deux échantillons de benzine monochlorée, l'un très-pur et l'autre impur.

Mais il y a plus. M. Sokoloff a constaté que le chlorure de phényle peut rester en contact avec l'acide nitrique fumant sans s'y dissoudre, sans qu'une réaction se produise.

(1) *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 605.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LXVII, p. 70 et 75 (1863).

J'ai observé le même fait, mais seulement en employant du chlorure de phényle très-impur.

Il me paraît dès lors démontré qu'il ne faut pas attacher une importance trop grande à la différence d'action que l'acide nitrique exerce sur les deux corps, et que cette différence, à peine appréciable avec des corps purifiés, ne peut suffire pour les faire considérer comme isomères.

Il est une autre particularité qui a été signalée par M. Sokoloff, et qui paraît, à premier examen, plus concluante. C'est que dans cette action de l'acide nitrique sur les deux corps comparés, il se forme dans les deux cas un dérivé nitré liquide, mais que les proportions de ces deux dérivés ne sont pas les mêmes pour le chlorure de phényle que pour la benzine monochlorée. Mais je ferai observer que M. Sokoloff n'a réussi à isoler qu'une des deux substances qui se produisent, la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ), et qu'il n'a eu l'autre, la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ), que très-impure, puisqu'il la décrit comme un corps liquide non solidifiable, tandis que son point de fusion est  $+15$  degrés. Ce second corps devait en effet renfermer presque toutes les impuretés que contenait la matière première, ou plutôt les produits que donnent ces impuretés quand on les traite par l'acide nitrique. Ce fait suffirait pour expliquer bien des différences. Il est cependant une raison plus importante encore qui empêche de tirer de ces observations des conclusions certaines : c'est qu'un même produit peut donner avec un même acide nitrique des proportions très-diverses de composés nitrés solide et liquide. Si l'on prend, par exemple, plusieurs échantillons d'une même benzine monochlorée, et qu'on les traite par l'acide nitrique fumant, dans des proportions variables et à des températures différentes, on obtient des rendements extrêmement variés en produits solides et liquides. Il y a là des phénomènes d'isomérisation qui me paraissent se rattacher à ceux sur lesquels j'ai insisté anté-

rieurement. Les faits signalés sont donc communs aux deux corps; on ne saurait par conséquent en tirer une conclusion.

Dans mes expériences, j'ai observé une identité complète entre les composés nitrés que donne la benzine monochlorée pure et ceux que donne dans les mêmes conditions le chlorure de phényle pur. Le chlorure de phényle mononitré ( $\alpha$ ) est identique avec la benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ): les deux corps ont mêmes points de fusion et d'ébullition, même apparence, mêmes allures avec les dissolvants; leurs formes cristallines, qui, à la vérité, n'ont pu être déterminées complètement, paraissent identiques. Ils donnent des anilines monochlorées ayant même forme cristalline, même point de fusion, même point d'ébullition, mêmes sels, etc.

Le chlorure de phényle mononitré ( $\beta$ ) et la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) donnent lieu exactement aux mêmes observations et sont également identiques. Je pense aussi que l'on ne peut considérer comme différentes les anilines qui en dérivent.

Enfin, avec le chlorure de phényle et avec la benzine monochlorée, j'ai obtenu des composés binitrés identiques, fournissant les mêmes anilines nitrochlorées, et produisant les mêmes phénomènes de transformation moléculaire. Ce dernier point me paraît caractéristique; il ne permet de conserver aucun doute sur l'identité en discussion.

Je n'insisterai pas davantage sur les nombreuses similitudes que l'on observe entre les deux corps. Peut-être même trouvera-t-on que j'ai traité trop longuement cette question. Mais il m'a semblé que l'intérêt théorique qui s'attache à cette isomérisation ne permettait pas un examen superficiel.

II. — *Benzine bichlorée.*

*Préparation.* — Dans une Note que j'ai déjà citée (1), M. H. Müller a indiqué la méthode suivante qu'il a employée pour préparer la benzine bichlorée.

On fait passer du chlore dans la benzine additionnée d'iode jusqu'à ce que le produit soit notablement plus dense que l'eau; on lave celui-ci avec de la soude; puis on le distille. En séparant tout ce qui bout au-dessous de 160 degrés, le liquide restant dans la cornue abandonne par le refroidissement une certaine quantité de cristaux de benzine bichlorée, que l'on purifie ensuite par des cristallisations dans l'alcool.

Je fais usage d'un mode de préparation un peu différent, qui permet de séparer et surtout de purifier plus facilement la benzine bichlorée.

Il suffit, en opérant comme je l'ai indiqué précédemment (p. 24 et suivantes), d'arrêter le courant de chlore dès que le liquide abandonne par le refroidissement une certaine quantité de cristaux. On détache alors la cornue des autres parties de l'appareil; après l'avoir abandonnée quelques heures dans un endroit froid, on l'incline de manière que le liquide qu'elle renferme puisse s'écouler, et on la laisse dans cette position jusqu'à ce que la masse des cristaux soit parfaitement égouttée. Le liquide qui s'est séparé, et que l'on a recueilli, est soumis de nouveau à l'action du chlore; il donne une deuxième fois un produit cristallisé que l'on traite comme le premier, auquel on le réunit ensuite. Le deuxième liquide rentre de nouveau dans la préparation. Et ainsi de suite. En séparant fréquemment la partie solide, on simplifie sa purification, et surtout on évite sa transformation en produits de substitution plus avancée. Malgré cette précaution, il est bon de

---

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 65.

retirer de temps en temps du mélange, par une distillation, les composés supérieurs qui se forment toujours en petite quantité. Ces composés dissolvent abondamment la benzine bichlorée, la maintiennent à l'état liquide et nuisent dès lors à la régularité de l'opération. On essore tous les cristaux obtenus entre plusieurs doubles de papier buvard, et on les fait cristalliser dans l'alcool, après les avoir décolorés en les lavant avec de l'eau alcalinisée.

Si on agit sur une grande quantité, il est mieux d'opérer de la manière suivante : les cristaux, égouttés avec soin, sont fondus au bain-marie, dans une capsule, sous une couche d'eau à laquelle on a ajouté une certaine proportion de lessive de soude, pour enlever l'iode et l'acide chlorhydrique qui les souillent. Après avoir agité pendant quelques instants de manière à faciliter la décoloration, on laisse refroidir lentement. Il ne tarde pas à se former au fond de la capsule un pain solide, que l'on sépare de l'eau, que l'on divise en plusieurs morceaux et que l'on met égoutter. On en retire ainsi une notable quantité d'un liquide formé surtout de benzines monochlorée et trichlorée. Si on répète deux ou trois fois cette pratique, on obtient enfin une masse solide qui ne renferme plus que des traces très-faibles de matières huileuses. On peut séparer celles-ci en mettant le tout à la presse. Le tourteau solide est de la benzine bichlorée presque pure. Il suffit, pour purifier complètement cette substance, de la faire cristalliser dans l'alcool. Toutefois, si l'on veut avoir la benzine bichlorée bien cristallisée, il est bon de ne pas saturer à chaud la solution. Sans cette précaution la cristallisation est confuse, à cause de la grande solubilité du produit dans l'alcool chaud.

Par ce procédé on peut se procurer très-facilement et en abondance la benzine bichlorée parfaitement pure.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3210	de matière	ont fourni	0,5722	C <sup>2</sup> O <sup>1</sup>	et	0,0882	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .
II.	0,2825	"	"	0,5048	"	"	0,0750	"
III.	0,2560	"	"	0,4896	AgCl.			
IV.	0,3013	"	"	0,5893	"			

En centièmes :

	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup>	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	48,98	48,62	48,74	"	"
H. . . . .	2,72	3,05	2,95	"	"
Cl. . . . .	48,30	"	"	48,45	48,39
	<u>100,00</u>				

*Propriétés physiques.* — La benzine bichlorée constitue des cristaux limpides et très-nets, qui se subliment dans les vases où on les renferme, à la manière du camphre. On peut les conserver dans l'eau : ce liquide, ne les dissolvant pas, empêche leur volatilisation sans les altérer.

Une solution de benzine bichlorée dans l'éther sec, abandonnée à l'évaporation spontanée dans un matras à fond plat et à long col, fournit des cristaux magnifiques pesant parfois plusieurs grammes. On obtient aussi de fort beaux cristaux, plus propres encore que les précédents aux études cristallographiques, en exposant dans un endroit alternativement chaud et froid un flacon renfermant de la benzine bichlorée : celle-ci se sublime lentement à la partie supérieure du flacon. Malgré leur netteté, ces cristaux sont difficiles à étudier : ils se déforment sous la pression des doigts et leurs faces se ternissent rapidement par évaporation à l'air. M. Des Cloizeaux en a fait la détermination suivante :

« Prisme rhomboïdal oblique de 46° 30' :

$$D = 368,927, \quad d = 929,460, \quad h = 513,549 \text{ (}^1\text{)}.$$

Angle plan de la base 43° 17' 56".

(<sup>1</sup>) D = diagonale horizontale de la base; d = diagonale inclinée de la base; h = hauteur du prisme.

Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $m$ (sur $h'$ ) . . . . .	"	46° 30'
$m$ sur $m$ (adj.) . . . . .	"	133.30
$m$ sur $h'$ . . . . .	113° 15' (moy.) . . . . .	*113.15
$p$ sur $h'$ . . . . .	112.30 (moy.) . . . . .	*112.30
$a'$ sur $h'$ (adj.) . . . . .	100.25 (moy.) . . . . .	*100.25
$p$ sur $m$ (antér.) . . . . .	98.34 à 98° 56' . . . . .	98.41

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie.

Double réfraction énergique.

Bissectrice aiguë *negative*, presque normale à  $p$ .

Dispersion des axes optiques très-forte :  $\rho < \nu$ .

Dispersion inclinée très-faible.

Angle apparent des axes dans l'huile :  $2H = 70^{\circ}50'$  environ (rayons rouges). »

La benzine bichlorée est incolore. Son odeur est extrêmement forte; elle provoque la toux et le larmoiement. Lorsqu'elle est très-atténuée, cette odeur est au contraire assez agréable.

Elle fond à 53 degrés (52 degrés, M. Müller), et se solidifie à une température à peine inférieure. Son point d'ébullition est 171 degrés (172 degrés, M. Müller). Elle distille sans altération.

J'ai déterminé sa densité à diverses températures. J'ai trouvé les valeurs suivantes :

Densité à + 20°,5 =	1,4581	(cristaux)
63° =	1,2410	(liquide)
93° =	1,2062	"
161° =	1,1366	"

Ces chiffres indiquent pour le corps liquide une dilatation à peu près régulière : ils correspondent à une courbe de dilatation qui diffère très-peu d'une ligne droite. Ils conduisent par une détermination graphique analogue à celle indiquée pour la benzine monochlorée à admettre

1,250 comme densité au point de fusion, et 1,123 comme densité au point d'ébullition. Ils conduisent encore à la valeur 0,00058 comme coefficient de dilatation moyen.

La benzine bichlorée est insoluble dans l'eau. L'alcool ordinaire froid la dissout un peu ; le même véhicule chaud la dissout abondamment. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu chaud. Elle se dissout facilement dans la benzine, les benzines chlorées, le sulfure de carbone, le chloroforme, le pétrole, etc.

*Propriétés chimiques.* — La benzine bichlorée brûle dans l'air avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Elle est fort stable et n'est attaquée que par un petit nombre de réactifs.

La potasse aqueuse n'exerce sur elle aucune action. Il en est de même de la potasse alcoolique. On peut la chauffer pendant plusieurs heures à 180 degrés au contact de ce réactif dans des tubes scellés, sans qu'il se forme une quantité sensible de chlorure de potassium, en un mot, sans que le produit organique soit attaqué.

L'acide nitrique ordinaire n'exerce pas sur elle d'action marquée. L'acide nitrique fumant, de densité 1,49, la dissout et la transforme immédiatement en un composé mononitré,  $C^{12}H^3Cl^2(AzO^3)$ . Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré exerce une action plus profonde encore et engendre deux composés binitrés isomères,  $C^{12}H^3Cl^2(AzO^3)^2$ .

L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid sur la benzine bichlorée. Par un contact prolongé à chaud, on obtient un acide conjugué analogue à l'acide benzosulfurique que donne la benzine dans les mêmes conditions. C'est l'*acide benzosulfurique bichloré*,  $C^{12}H^3Cl^2O.HO, S^2O^3$ .

Le chlore n'agit pas sur la benzine bichlorée, lorsqu'on opère à l'obscurité, et même à la lumière diffuse. Mais si on expose à l'action des rayons solaires un flacon

plein de chlore dans lequel on a introduit quelques cristaux de benzine bichlorée, on voit se former d'abord des corps huileux, puis des corps cristallisés. Ces nouveaux composés sont tous des produits d'addition, des *chlorures de benzine bichlorée*.

Le brome, dans les mêmes conditions, ne m'a paru exercer aucune action bien marquée.

Le potassium et le sodium n'attaquent pas à froid la benzine bichlorée. A une température élevée, dans des tubes scellés, ils l'attaquent énergiquement en donnant divers dérivés organométalliques sur lesquels je reviendrai.

*Benzine bichlorée mononitrée.*

Ce composé peut être obtenu en ajoutant de la benzine bichlorée à de l'acide nitrique fumant. Le corps organique ne tarde pas à se dissoudre en même temps que la température du mélange s'élève. Après quelque temps de contact, l'action étant terminée, on verse le liquide dans une grande quantité d'eau : un composé solide se précipite immédiatement. On le sépare de la liqueur acide par filtration sur un tampon de fulmicoton, on le lave à l'eau, puis on le fait fondre sous une couche de lessive alcaline étendue qui enlève l'excès d'acide. Après des lavages à l'eau pure, on laisse le produit se solidifier lentement, on sèche le pain obtenu et on le dissout dans l'alcool chaud. La liqueur en se refroidissant abandonne des cristaux très-beaux et parfaitement déterminables de benzine bichlorée nitrée,  $C^{12}H^3Cl^2(AzO^3)$ .

Ces cristaux m'ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3680	de matière ont donné	0,5034	$C^2O^1$	et	0,0600	$H^2O^2$ .
II.	0,4601	"	0,6284	"	0,0798	"	"
III.	0,2826	"	0,4228	AgCl.			
IV	0,3321	"	0,4943	"			

En centièmes :

	C <sup>12</sup> H <sup>13</sup> Cl <sup>2</sup> (AzO <sup>4</sup> ).	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	37,50	37,31	37,25	"	"
H. . . . .	1,56	1,81	1,93	"	"
Cl. . . . .	36,98	"	"	37,01	36,82
Az. . . . .	7,29	"	"	"	"
O. . . . .	16,67	"	"	"	"
	<hr/>				
	100,00				

La benzine bichlorée nitrée, mise en solution dans le sulfure de carbone, donne, par l'évaporation lente de ce dissolvant, des cristaux volumineux, limpides et très-nets. Ces cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal bi-oblique, présentant à peu près les angles suivants :

$$m \text{ sur } t = 58^{\circ}41'$$

$$p \text{ sur } t = 105.9$$

$$p \text{ sur } m = 101.4$$

Ils offrent un clivage extrêmement marqué parallèlement à *p*. Quoiqu'ils soient fort beaux, leur détermination présente de grandes difficultés; ils sont tellement mous, tellement plastiques, que la plus légère pression des doigts suffit pour les déformer. Prenant un cristal un peu long par ses extrémités, on peut, sans le briser, le tordre de 45 degrés et plus.

La benzine bichlorée nitrée est légèrement colorée en jaune; son odeur est forte et désagréable.

Elle fond à 54°, 5 en un liquide jaunâtre et limpide, qui est susceptible de surfusion, mais qui se solidifie à une température à peine inférieure à 54 degrés, lorsqu'on le met en contact avec quelques cristaux. Elle bout à 266 degrés et distille sans altération.

Sa densité à 22 degrés est 1,669.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble au contraire dans le même liquide bouillant. La benzine, le sulfure de carbone, le chloro-

forme la dissolvent abondamment. Sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. La potasse aqueuse n'exerce sur elle aucune action sensible. La potasse alcoolique l'attaque facilement : le mélange se colore et le produit nitré se transforme rapidement en *azoxy benzide bichlorée*.

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré la transforme en deux isomères, en *benzines bichlorées binitrées*. L'acide sulfurique la dissout facilement et se combine à elle pour former l'*acide benzino-sulfurique bichloré nitré*. A l'ébullition, il la détruit en dégageant de l'acide sulfureux.

Les agents réducteurs la transforment en une *aniline bichlorée*, parfaitement cristallisée, fusible à 50 degrés, distillable sans altération vers 251 degrés, et donnant avec les acides des sels bien définis, dont quelques-uns forment avec certains sels métalliques des sels doubles remarquables. Cette réduction s'opère très-bien par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique [voir p. 44, note (1)].

*Benzine bichlorée binitrée (α).*

Lorsqu'on fait agir pendant quelques heures, à la température de l'ébullition, un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré sur la benzine bichlorée mononitrée, ou même directement sur la benzine bichlorée, la substitution d'une seconde molécule nitreuse s'effectue, et il se forme simultanément deux composés isomères présentant la composition de la benzine bichlorée binitrée,  $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$ . La réaction terminée, on isole les composés formés en versant dans l'eau la masse liquide : les acides se dissolvent, tandis qu'un corps huileux gagne le fond du vase, où il ne tarde pas à se solidifier par le refroidissement. On fait subir à ce corps le traitement que nous avons indiqué précédemment pour les composés analogues : on le sépare de la liqueur acide qui le surnage, on le lave à l'eau, puis on le fond et on l'agite sous une solution alcaline étendue ; enfin on le lave à l'eau pure. Il ne reste plus

alors qu'à séparer les deux isomères qui, mélangés, le constituent. Cette séparation est assez difficile, les deux benzines bichlorées binitrées se conduisant presque de la même manière avec les dissolvants. On n'arrive au résultat cherché que par des traitements très-longtemps répétés.

Si l'on dissout le mélange dans l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement une cristallisation confuse, en forme de choux-fleurs. Celle-ci présente, à première vue, une apparence assez homogène; mais, en l'examinant avec soin, on y reconnaît la présence de deux sortes de cristaux, dont les uns, plus abondants, semblent former une concrétion mamelonnée, tandis que les autres, en fines aiguilles, se trouvent disséminés dans les intervalles que laissent les premiers. Pour les séparer, on se fonde sur ce que le second, celui qui cristallise en fines aiguilles, est un peu plus soluble dans l'alcool froid que son isomère. Distillant donc l'alcool dans lequel tous deux ont cristallisé, on s'en sert, d'abord pour faire subir au produit deux ou trois lixiviations à la température de 20 ou 25 degrés, puis pour le faire cristalliser un grand nombre de fois. On a soin, à chaque distillation, de recueillir les matières dont le dissolvant s'est chargé; ces matières étant, en grande partie, l'isomère plus soluble, on les met à part. Après dix ou douze traitements, les cristaux peu solubles à froid perdent l'apparence spéciale qu'ils avaient d'abord, deviennent plus nets et constituent de petites lamelles nacrées. A un certain moment, leur température de fusion cesse de s'élever: ces cristaux sont alors de la benzine bichlorée binitrée ( $\alpha$ ) pure. On les égoutte, on les essore en les exprimant entre des feuilles de papier buvard, et on les sèche.

Ils m'ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

- |        |        |                      |        |          |                           |        |          |
|--------|--------|----------------------|--------|----------|---------------------------|--------|----------|
| I . .  | 0,3855 | de matière ont donné | 0,4259 | $C^2O^1$ | et                        | 0,0402 | $H^2O^2$ |
| II . . | 0,4935 | »                    | »      | 0,6030   | AgCl.                     |        |          |
| III .  | 0,2970 | »                    | »      | 30,7     | centimètres cubes d'azote |        |          |
- humide, mesuré à la température de 15 degrés et sous la pression 0<sup>m</sup>, 7615 (corrigée).

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$ .	I.	II.	III.
C.....	30,38	30,13	"	"
H.....	0,84	1,16	"	"
Cl.....	29,96	"	30,23	"
Az.....	11,82	"	"	12,13
O.....	27,00	"	"	"
	<hr/>			
	100,00			

Ces cristaux sont presque incolores, à peine teintés d'une nuance jaune très-claire. Leur odeur, désagréable, mais peu prononcée à froid, devient piquante et insupportable lorsqu'on les chauffe.

Ils fondent à 87 degrés, en donnant un liquide limpide, susceptible d'une surfusion très-marquée, solidifiable à une température à peine inférieure à 87 degrés, lorsqu'on le met en contact avec des cristaux. Ce liquide bout à 312 degrés et distille en s'altérant un peu. Fondus, puis solidifiés en une masse compacte, ils ont, à 16 degrés, une densité égale à 1,7103. Ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool froid, beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine, etc., les dissolvent en abondance.

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud la benzine bichlorée binitrée ( $\alpha$ ), et se combine à elle pour donner un *acide benzinosulfurique bichloré binitré*, dont le sel de baryte cristallise assez facilement. L'acide nitrique ne l'attaque pas, même lorsqu'il est additionné d'acide sulfurique concentré. La potasse aqueuse ne l'attaque pas non plus. La potasse alcoolique la détruit rapidement en donnant des produits cristallisés aussi remarquables au point de vue de leurs propriétés physiques qu'au point de vue théorique, et sur lesquels je reviendrai. Les agents réducteurs, et spécialement l'étain et l'acide chlorhydrique, la transforment en *aniline bichlorée nitrée* ( $\alpha$ ) [voir p. 44, note (1)].

*Benzine bichlorée binitrée* ( $\beta$ ).

On retire ce corps des produits plus solubles, que l'on met à part pendant les traitements alcooliques destinés à purifier son isomère ( $\alpha$ ). A cet effet, on liquéfie ces produits, qui conservent longtemps l'état liquide par surfusion, et on les lessive à l'alcool froid. Ce véhicule dissout l'isomère ( $\beta$ ) et laisse bientôt à l'état solide une assez grande quantité de l'isomère ( $\alpha$ ). On retrouve le premier en distillant les liqueurs provenant des lavages. Pour isoler la benzine bichlorée binitrée ( $\beta$ ) dans le résidu que l'alcool abandonne à la distillation, on profite de ce fait, qu'un mélange des deux isomères, surtout lorsqu'il est peu riche en composé ( $\alpha$ ), reste liquide beaucoup au-dessous de la température de fusion des corps mélangés. Si donc on dissout dans l'alcool chaud le résidu en question, on voit cristalliser par le refroidissement de longues aiguilles de benzine bichlorée binitrée ( $\beta$ ), tandis qu'un corps huileux se précipite. On décante les liquides et on égoutte les cristaux. Des premiers on peut, en recommençant plusieurs fois le traitement qui précède, retirer une deuxième dose de cristaux, puis une troisième. Quant au composé cristallisé ainsi obtenu, on l'essore et on le purifie complètement par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, répétées jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus.

Il m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

- I. . . 0,3515 de matière ont donné 0,3864  $\text{C}^2\text{O}^1$  et 0,0370  $\text{H}^2\text{O}^1$   
 II. . . 0,2236       "       "       0,2690  $\text{AgCl}$ .  
 III. 0,3060       "       "       30,6 centimètres cubes d'azote humide, mesuré à la température de 16 degrés et sous la pression 0<sup>m</sup>,7616 (corrigée).

En centièmes :

	$\text{C}^{12}\text{H}^1\text{Cl}^2 (\text{AzO}^1)^2$ .	I.	II.	III.
C. . . . .	30,38	29,98	"	"
H. . . . .	0,84	1,17	"	"
Cl . . . . .	29,96	"	29,76	"
Az. . . . .	11,82	"	"	11,73
O. . . . .	27,00	"	"	"
	<hr/>			
	100,00			

La benzine bichlorée binitrée ( $\beta$ ) cristallise beaucoup plus facilement que son isomère, et sous une forme plus nette, que cependant je n'ai pu encore déterminer. Elle est presque incolore lorsqu'elle est pure.

Elle fond à 107 degrés et bout à 318 degrés, en s'altérant légèrement. Fondue, puis solidifiée en masse compacte, elle présente, à 16 degrés, une densité égale à 1,6945. Elle est, comme je l'ai déjà dit, un peu plus soluble dans l'alcool froid que son isomère; elle se conduit d'ailleurs, comme celui-ci, avec les dissolvants. Ces propriétés présentent, avec celles de la benzine bichlorée binitrée ( $\alpha$ ), des différences tellement tranchées, que l'isomérisation des deux dérivés ne saurait être mise en doute.

Avec les réactifs, la benzine bichlorée binitrée ( $\beta$ ) donne lieu aux mêmes réactions que son isomère : elle se combine à chaud avec l'acide sulfurique concentré, en formant un *acide benzosulfurique bichloré binitré*, probablement isomérique avec celui que donne son isomère dans les mêmes conditions; elle n'est pas attaquée par l'acide nitrique fumant, ni par le mélange d'acides nitrique et sulfurique, non plus que par la potasse en solution aqueuse; elle donne lieu, avec la potasse alcoolique, à la production de composés très-beaux, plus ou moins analogues à l'azoxybenzide; enfin, elle est transformée par les agents réducteurs en *aniline bichlorée nitrée* ( $\beta$ ) [voir p. 44, note (1)].

### III. — Benzine trichlorée.

*Préparation.* — Ce corps est assez difficile à obtenir parfaitement pur; sa préparation exige de grandes précautions et ne doit être faite qu'avec de la benzine qui soit elle-même parfaitement pure.

On peut, pour le préparer, faire passer du chlore dans de la benzine additionnée d'iode, jusqu'à ce que la masse soit arrivée à la liquéfaction qui correspond à sa prédominance dans le produit (p. 27). A ce moment, dans le mé-

lange refroidi, on sépare le liquide à mesure qu'il se forme ; il est constitué en grande partie par de la benzine trichlorée. Cependant, en opérant ainsi, il est très-difficile de la purifier complètement, à cause d'une petite quantité de benzine monochlorée qu'elle renferme et qui maintient liquides les corps cristallisables.

Il est préférable d'agir sur de la benzine bichlorée déjà purifiée, qui s'obtient d'ailleurs très-facilement ; on simplifie ainsi la composition du mélange, et on peut dès lors séparer plus aisément les corps qui s'y trouvent.

Quoi qu'il en soit, toute la masse étant liquéfiée par l'action du chlore, on suit pour la purification une méthode analogue à celle que j'ai indiquée pour la benzine monochlorée. Préalablement, par des lavages à l'eau alcaline, on prive le produit de l'iode, du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il renferme.

On fractionne d'abord de 10 en 10 degrés, en ayant soin, entre chaque distillation, de refroidir le liquide et de séparer les cristaux qui se forment ; de cette manière, ce qui passait primitivement vers 185 degrés se scinde en benzine bichlorée solide et en un liquide dont le point d'ébullition s'élève rapidement vers 200 degrés. Par un traitement du même genre, ce qui bouillait au-dessus de 220 degrés abandonne des cristaux de benzine quadrichlorée, tandis que le point d'ébullition de la partie liquide s'abaisse vers 215 degrés. Après quelques opérations semblables, tout le liquide distille entre 200 et 210 degrés ; on fractionne alors de 2 en 2 degrés, puis de degré en degré, un certain nombre de fois, et presque tout finit par passer dans le voisinage de 206 degrés. A ce moment, on refroidit dans l'eau glacée le produit liquide, et, après en avoir solidifié séparément une petite portion dans un mélange réfrigérant, on projette dans la masse quelques-uns des cristaux obtenus. On ne tarde pas alors à voir se former des cristaux volumineux qui se groupent en faisceaux et augmentent rapidement. Quand

la quantité du corps solide cesse de s'accroître, on sépare le liquide qui le baigne. On distille celui-ci et on trouve que son point d'ébullition s'est légèrement modifié. Après l'avoir fractionné comme précédemment, on fait subir le même traitement à ce qui passe à 206 degrés : on obtient ainsi une nouvelle dose de cristaux. En continuant de la même manière, on arrive à séparer à l'état cristallisé presque tous les produits et à ne laisser que des quantités presque insignifiantes de mélange, si toutefois, je le répète, la benzine employée était parfaitement pure. Cette dernière condition est indispensable ; si elle n'est pas observée, il est très-difficile d'obtenir la benzine trichlorée cristallisée, des traces de corps étrangers suffisant pour la maintenir liquide.

Pour terminer la purification des cristaux, on les réunit, on les fait fondre, puis cristalliser de nouveau, et enfin on les égoutte. En répétant un certain nombre de fois ces opérations, on arrive à les obtenir tout à fait purs. En été, cette purification est assez pénible ; elle exige l'emploi d'une grande quantité de glace, la benzine trichlorée fondant à 17 degrés quand elle est pure, et à une température beaucoup plus basse dès qu'elle est souillée de traces de matières étrangères.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3004	de matière ont fourni	0,4352	C <sup>2</sup> O <sup>1</sup>	et	0,0499	H <sup>2</sup> O <sup>1</sup>
II.	0,2458	"	0,3568	"		0,0395	"
III.	0,2331	"	0,5519	AgCl.			
IV.	0,2588	"	0,6116	"			

En centièmes :

	C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> .	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	39,67	39,51	39,59	"	"
H. . . . .	1,65	1,85	1,79	"	"
Cl . . . . .	58,68	"	"	58,58	58,47
	<hr/>				
	100,00				

*Propriétés physiques.* — La benzine trichlorée forme des gros cristaux qui paraissent dériver du prisme rhomboidal droit. Je n'ai pu jusqu'ici en faire la détermination, à cause de la température très-basse à laquelle ils fondent. Il me semble néanmoins qu'en profitant des temps froids de l'hiver, je pourrai les mesurer.

Ces cristaux sont incolores et limpides. Ils ont une odeur assez forte, mais moins prononcée cependant que celle des dérivés chlorés précédents. Cette odeur n'est pas désagréable.

Ils fondent à 17 degrés et donnent lieu assez fréquemment, lorsqu'ils sont fondus, au phénomène de la surfusion.

La benzine trichlorée bout à 206 degrés. Elle distille sans altération.

J'ai déterminé sa densité à diverses températures ; j'ai trouvé les valeurs suivantes :

Densité à + 10°	= 1,5740	(cristaux)
10°	= 1,4658	(liquide par surfusion)
26°	= 1,4460	(liquide)
56°	= 1,4111	»
196°	= 1,2427	»

Ces chiffres correspondent à une dilatation sensiblement régulière, dont le coefficient moyen est 0,000989. Par la détermination graphique antérieurement indiquée, ils conduisent à admettre 1,457 pour densité au point de fusion, et 1,227 pour densité au point d'ébullition. Évidemment on ne saurait prétendre, ainsi que je l'ai reconnu, que cette méthode graphique présente une exactitude très-grande, les propriétés physiques des corps variant souvent beaucoup dans le voisinage du point de fusion. Cependant je profiterai d'une particularité des chiffres que je viens de citer pour montrer que les résultats que j'avance ne sauraient s'écarter beaucoup de la vérité, au moins dans la limite des approxi-

mations que je considère. J'ai pu, en effet, déterminer la densité de la benzine trichlorée liquide à une température inférieure à celle de sa solidification, c'est-à-dire liquide par surfusion. La valeur que j'ai obtenue ainsi se trouve correspondre précisément à celle à laquelle on arrive par la méthode graphique en question. On est donc tout au moins fondé à conclure que, pour la benzine trichlorée, seul corps avec lequel cette vérification ait été faite, la valeur admise comme densité au point de fusion est très-sensiblement exacte.

La benzine trichlorée est insoluble dans l'eau; elle est au contraire soluble dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole, l'éther, etc.

Elle donne lieu, lorsqu'on la mélange avec la benzine bichlorée, à un phénomène que l'on observe également avec d'autres mélanges de composés chlorés de la benzine, mais qui, dans le cas présent, est extrêmement marqué. La benzine bichlorée fond à 53 degrés et la benzine trichlorée à 17. Or, si l'on mélange entre eux ces deux corps solides et parfaitement cristallisés, et si on les fond, le liquide produit ne se solidifie pas par le refroidissement: il en cristallise une fraction, tandis que la plus grande partie reste à l'état liquide. A 10 degrés, un mélange à équivalents égaux est entièrement liquide; à une température plus basse, vers zéro, une partie de la benzine bichlorée se solidifie; mais ce n'est qu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro, c'est-à-dire à plus de 20 degrés au-dessous de la température de fusion du plus fusible des deux corps, que la solidification devient complète.

On a déjà signalé d'autres faits du même genre, notamment pour différents corps gras. J'en ai observé, je le répète, de semblables, plus ou moins marqués, avec presque tous les dérivés que j'étudie dans ce Mémoire.

*Propriétés chimiques.* — La benzine trichlorée brûle dans l'air avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Elle

a une grande stabilité et n'est attaquée que par fort peu de réactifs.

Une solution aqueuse de potasse ou de soude n'exerce sur elle, même à chaud, aucune action. La potasse alcoolique, chauffée avec elle dans des tubes scellés, à une haute température, ne lui enlève pas de chlore. On peut la distiller sur de la baryte caustique sans qu'elle soit attaquée.

A froid, l'acide sulfurique concentré n'exerce sur elle aucune action ; à chaud, il la dissout. Maintenu pendant quelque temps en contact avec cet acide à une température voisine de l'ébullition, la benzine trichlorée forme un acide conjugué, l'*acide benzosulfurique trichloré*,  $C^{12}H^2Cl^3O, HO, S^2O^4$ . Cet acide est cristallisé à la température ordinaire. Il s'obtient en précipitant par l'eau la liqueur sulfurique dans laquelle on l'a produit. On le purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante. Il forme un sel de baryte également cristallisé. Je le décrirai ailleurs.

L'action de l'acide nitrique sur la benzine trichlorée offre une particularité assez remarquable, que j'ai citée déjà. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas. L'acide nitrique fumant exerce sur elle, à froid, une action extrêmement différente, suivant son état de pureté. La benzine trichlorée pure et cristallisable à 17 degrés est attaquée à froid par l'acide nitrique fumant ; le mélange des deux corps s'échauffe spontanément : en quelques instants tout le composé chloré a fixé une molécule nitreuse et a été transformé en *benzine trichlorée nitrée*. Dès que la benzine trichlorée est mélangée d'autres produits, même en assez petite quantité pour ne faire varier que très-peu son point d'ébullition, et de produits attaquables eux-mêmes par l'acide nitrique fumant, elle résiste énergiquement à l'action de l'acide, et peut rester en contact avec lui pendant plusieurs heures sans être attaquée d'une manière sensible. C'est ainsi que la benzine trichlorée de Mitscher-

lich, dont il sera question plus loin, et qui est assez impure, a été décrite par Mitscherlich et par Laurent comme inattaquable par l'acide nitrique. C'est ainsi encore que j'ai pu arriver à une conclusion du même ordre au commencement de mes recherches, alors que je n'étais pas encore parvenu à purifier complètement mon produit. En résumé, tandis que le composé parfaitement pur se transforme, à froid, presque instantanément au contact de l'acide nitrique, il faut au contraire prolonger pendant fort longtemps l'action de ce réactif bouillant sur le composé impur pour arriver au même résultat. Ce fait montre d'une manière extrêmement nette les différences énormes que l'on peut constater dans l'action des réactifs sur les composés organiques, suivant que ceux-ci sont parfaitement purs ou souillés de matières étrangères (p. 69).

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré transforme la benzine trichlorée en un composé binitré,  $C^{12}HCl^3(AzO^4)^2$ .

Le chlore n'exerce sur la benzine trichlorée aucune action dans l'obscurité ou à la lumière diffuse. Au soleil, il s'unit à elle lentement, en donnant des composés d'addition sur lesquels je reviendrai (Chapitre III).

Le brome, dans les mêmes conditions, produit des bromures cristallisés.

*Identité de la benzine trichlorée de Mitscherlich et de la benzine trichlorée A.*

Mitscherlich, en décomposant par la potasse alcoolique le trichlorure de benzine,  $C^{12}H^6Cl^6$ , a obtenu un corps présentant la composition  $C^{12}H^3Cl^3$ . M. Peligot et Laurent sont arrivés au même résultat. Il est naturel de se demander quelles relations existent entre ces deux benzines trichlorées qui, préparées par des méthodes différentes, peuvent, *à priori*, être isomères (p. 18).

Or, le composé de Mitscherlich est liquide à zéro et

bout à 210 degrés; le mien est solide à zéro, est fusible à 17 degrés et distille à 206. Ces deux corps paraissent donc au premier abord isomères.

J'ai pensé qu'il était utile de pousser plus loin la comparaison, et de rechercher soigneusement si les différences qui les séparent sont permanentes et ne tiennent pas à un manque de pureté de l'un d'eux. Je rapporterai ici les expériences que j'ai faites sur ce sujet, et qui me portent à regarder comme extrêmement probable l'identité des deux corps en question.

Tout d'abord, les différences que je viens de signaler ne sont pas permanentes, le produit préparé suivant la méthode indiquée par Mitscherlich étant fort impur. Je me suis assuré, en effet, que les chlorures de benzine, en se dédoublant sous l'influence de la potasse alcoolique, donnent des phénols chlorés en même temps que des benzines chlorées, et cela en proportion assez considérable pour que j'aie pu isoler une quantité notable de ces composés. Dans une expérience faite, il est vrai, avec un produit brut, dans le but d'augmenter autant que possible l'impureté et de pouvoir plus facilement reconnaître la nature de celle-ci, j'ai pu recueillir plusieurs grammes de phénol trichloré cristallisé et doué de toutes les propriétés qui le caractérisent : sel ammoniacal cristallisé, sel de cuivre cristallisé, point de fusion, point d'ébullition, etc. Je ne saurais expliquer l'origine de ce corps, dire quelle est la réaction qui lui donne naissance; actuellement, je me borne à signaler sa présence dans le produit de Mitscherlich.

D'autre part, lorsqu'on refroidit à zéro le composé liquide de Mitscherlich, il reste liquide; mais vers — 10 ou — 15 degrés, il se solidifie, et, à ce moment, un thermomètre, qu'on a plongé dans la masse, remonte à une température supérieure à zéro. J'ai pris quelques cristaux ainsi obtenus et je les ai ajoutés à la masse refroidie à zéro; j'ai vu alors une grande quantité de cristaux se former. Ayant

séparé le liquide qui les surnage et les ayant égouttés, je les ai fait fondre, puis cristalliser une seconde fois de la même manière, puis une troisième, et ainsi de suite. Après un certain nombre d'opérations, j'ai obtenu des cristaux fusibles à + 11 degrés, température qui s'éloigne peu de 17 degrés, point de fusion du composé que j'ai décrit. Le manque de matière première m'a empêché de pousser plus loin la purification.

Or, le point d'ébullition du liquide ainsi purifié s'est, comme le point de fusion, rapproché de celui de la benzine trichlorée obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine. De plus, ce liquide s'attaque beaucoup plus facilement par l'acide nitrique après la purification qu'avant. Les différences que l'on observe entre les deux corps sont dès lors assez faibles pour qu'on soit porté à croire à leur identité, d'autant plus que l'un des deux n'est pas encore parfaitement pur, et que son mode de production s'oppose à ce qu'on puisse aisément en obtenir une quantité suffisante pour arriver à une purification parfaite.

Un autre ordre de faits vient d'ailleurs appuyer cette conclusion : la benzine trichlorée de Mitscherlich donne, lorsqu'on la traite par l'acide nitrique fumant, un composé nitré  $C^{12}H^9Cl^3$  ( $AzO^4$ ), identique avec celui que fournit dans les mêmes conditions la benzine trichlorée A, c'est-à-dire avec celui que je décris ci-dessous. Tout au moins n'ai-je pu trouver entre ces deux corps la plus petite différence : tous deux fondent à 57 degrés, tous deux ont la même forme cristalline, tous deux donnent des anilines trichlorées identiques, tous deux enfin se transforment, sous l'influence d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, en des produits binitrés qui sont également identiques de part et d'autre, et qui donnent des anilines trichlorées nitrées entre lesquelles je n'ai observé aucune différence.

*Benzine trichlorée mononitrée.*

Ce composé peut être obtenu en mettant en contact, à froid, la benzine trichlorée pure et cristallisable avec de l'acide nitrique fumant. J'ai dit plus haut dans quelles conditions a lieu la réaction. A l'ébullition, la combinaison se produit rapidement. Mais si la benzine trichlorée n'est pas d'une pureté parfaite, l'action est peu marquée et parfois presque nulle; il faut alors maintenir pendant longtemps le mélange à une température élevée pour obtenir une transformation complète.

Dans tous les cas, lorsque l'action est terminée, on verse dans un grand excès d'eau la liqueur acide qui tient en dissolution le composé organique. Celui-ci est immédiatement précipité. On le purifie suivant la méthode que j'ai indiquée pour les autres composés nitrés : on le sépare de l'eau acide par filtration sur un tampon de fulmicoton, on le lave à l'eau, puis à l'eau alcaline, puis de nouveau à l'eau pure; on le sèche, et enfin on le dissout dans l'alcool bouillant. La liqueur, en se refroidissant, abandonne la benzine trichlorée nitrée sous forme de belles aiguilles. Ce composé est purifié complètement par plusieurs cristallisations.

Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3117	de matière	ont fourni	0,3611	$C^2O^4$	et	0,0279	$H^2O^2$
II.	0,2975	"	"	0,3438	"	"	0,0300	"
III.	0,2266	"	"	0,4297	AgCl.			
IV.	0,2108	"	"	0,3980	"			

En centièmes :

	$C^{12}H^1Cl^3(AzO^4)$ .	I.	II.	III.	IV.
C.....	31,79	31,60	31,52	"	"
H.....	0,88	1,00	1,11	"	"
Cl.....	47,02	"	"	46,91	46,72
Az.....	6,18	"	"	"	"
O.....	14,13	"	"	"	"
	<hr/>				
	100,00				

La benzine trichlorée nitrée en solution dans l'alcool chaud se dépose sous forme d'aiguilles prismatiques très-belles et très-longues. Sa solution dans le sulfure de carbone abandonnée à l'évaporation spontanée laisse déposer des prismes rhomboïdaux obliques de  $105^{\circ} 30'$ , dans lesquels la base  $p$  fait avec les faces  $m$  et  $t$  (en avant) un angle de  $63^{\circ} 40'$  : ces cristaux présentent des modifications très-inclinées sur certains angles solides.

La benzine trichlorée nitrée est légèrement colorée en jaune d'une nuance soufrée assez belle, qui, dans les échantillons très-purs, est peu marquée. Son odeur ne présente aucun caractère particulier : elle se rapproche assez de celle de la benzine bichlorée nitrée, mais elle est moins marquée que celle-ci.

Elle fond à 57 degrés en formant un liquide teinté de jaune, susceptible de surfusion et cristallisable à une température à peine inférieure à 57 degrés, lorsqu'il est en contact avec quelques cristaux. Elle bout à 288 degrés et distille sans s'altérer notablement.

Sa densité à 22 degrés est égale à 1,790.

Elle est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool froid. L'alcool chaud la dissout au contraire en assez grande quantité, moins encore cependant que l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas. La potasse alcoolique réagit sur elle avec énergie en la transformant, à ce qu'il semble, en *azoxybenzide trichlorée*.

L'acide nitrique fumant n'exerce sur elle aucune action. Mais un mélange de cet acide et d'acide sulfurique la transforme en benzine trichlorée binitrée  $C^{12}HCl^3(AzO^2)^2$ , lorsqu'on maintient pendant quelque temps le mélange à une température élevée.

L'acide sulfurique concentré n'agit pas sur elle à froid ; à chaud, il la dissout en donnant un liquide qui se colore

de plus en plus et qui renferme un acide sulfoconjugué nitro-chloré. A l'ébullition une vive réaction se déclare, de l'acide sulfureux se dégage : le composé nitré s'est transformé en une matière que l'eau précipite de la liqueur acide.

Traitée par les agents réducteurs, et en particulier par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle se transforme en *aniline trichlorée*,  $C^{12}H^3Cl^3Az$ .

Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, cette benzine trichlorée nitrée me paraît identique avec celle que fournit la benzine trichlorée de Mitscherlich. M. Lesimple a obtenu récemment <sup>(1)</sup> ce dernier corps et l'a transformé en une aniline trichlorée. Mes résultats sont généralement conformes à ceux de ce chimiste; cependant, comme cette conformité n'est pas complète, j'ai préparé les benzines trichlorées nitrées et les anilines correspondantes qui dérivent du composé de Mitscherlich. Or, j'ai trouvé, je le répète, ces composés en tous points identiques avec les miens. Les différences me paraissent donc devoir être attribuées à l'expérimentation et non aux corps eux-mêmes. J'ai d'ailleurs fait voir plus haut que le composé de Mitscherlich est un mélange et qu'il peut donner lieu à des réactions complexes. La lenteur avec laquelle se solidifie le produit nitré de M. Lesimple et son mélange avec des matières solubles dans l'eau sont des faits qui viennent confirmer cette manière de voir. Pour ce dérivé nitré, qui est d'ailleurs le seul qu'il ait décrit, M. Lesimple n'a pas donné de point de fusion; il a trouvé le point d'ébullition situé à 273°,5. Or, j'ai indiqué tout à l'heure 57 degrés comme point de fusion et 288 degrés comme point d'ébullition des deux dérivés mononitrés.

Relativement aux anilines trichlorées que j'ai également trouvées identiques, malgré que ce ne soit pas ici le lieu de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122.

traiter ce sujet, j'ajouterai que mes expériences m'ont conduit à une conclusion assez différente de celle du travail que je viens de citer. M. Lesimple, en effet, reconnaît à l'aniline trichlorée qu'il a examinée les mêmes propriétés que celles indiquées par M. Hofmann pour l'aniline trichlorée que l'on obtient par l'action du chlore sur l'aniline ; c'est-à-dire qu'elle serait dépourvue de propriétés basiques <sup>(1)</sup>. Or si, à la vérité, j'ai observé que, généralement, les sels de cette aniline sont détruits par le contact de l'eau, il n'en est pas moins vrai que quelques-uns d'entre eux peuvent être préparés : j'ai pu faire un *chlorhydrate* et un *chloroplatinate d'aniline trichlorée* très-bien cristallisés, et un *chlorure double d'aniline trichlorée et de potoxyde d'étain* également cristallisé. Je reviendrai à ce sujet dans un Mémoire sur les anilines chlorées.

*Benzine trichlorée binitrée.*

Ce corps s'obtient en traitant le précédent, ou même directement la benzine trichlorée, par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, maintenu à une température voisine de celle de son ébullition. Après quelques heures, l'action est terminée. On précipite par l'eau le produit organique, on le lave à l'eau, puis à la potasse en solution étendue, puis à l'eau pure, enfin on le sèche. Les lavages en séparent une matière particulière qui donne, avec la potasse, des liqueurs d'un jaune magnifique. On termine en purifiant le corps obtenu par des cristallisations dans l'alcool.

Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui correspondent à la formule  $C^{12}HCl^3(AzO^4)^2$  :

I . .	0,3212	de matière ont donné	0,3098	$C^2O^1$	et	0,0237	$H^1O$
II . .	0,4150	" " "	0,3991	"	"	0,0280	
III . .	0,2020	" " "	0,0831	AgCl.			
IV . .	0,2235	" " "	0,0926	"			

(1) GERHARDT. *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 97.

En centièmes :

	$C^{12}HCl^3(AzO^4)^2$	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	26,52	26,31	26,23	"	"
H . . . . .	0,37	0,82	0,75	"	"
Cl . . . . .	39,23	"	"	10,18	10,25
Az . . . . .	10,31	"	"	"	"
O . . . . .	23,57	"	"	"	"
	100,00				

La solution alcoolique de ce corps, saturée à chaud, le dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles prismatiques à six pans. La solution éthérée donne, par évaporation spontanée, des cristaux limpides et très-nets qui appartiennent au système irrégulier. Assez souvent, ces cristaux sont marqués de stries profondes parallèles à la hauteur du prisme. Il sont toujours colorés d'une teinte jaune claire, et n'ont qu'une odeur peu marquée.

Ils fondent à  $103^{\circ},5$ , en un liquide qui bout vers  $335$  degrés et distille en s'altérant un peu. Leur densité, déterminée à  $25$  degrés, est égale à  $1,850$ . Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool chaud, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther, etc.

L'acide nitrique fumant, pur ou mélangé d'acide sulfurique concentré, n'agit plus sur la benzine trichlorée binitrée. La potasse en solution aqueuse n'exerce pas non plus sur elle d'action sensible. Au contraire, la potasse alcoolique l'attaque très-énergiquement, et produit des composés remarquables dont l'histoire se rattache à celle de l'azoxybenzide. Les agents réducteurs la transforment facilement en une base salifiable, l'*aniline trichlorée nitrée* [ voir p. 44, note (1) ].

#### IV. — Benzine quadrichlorée.

*Préparation.* — La benzine quadrichlorée se prépare en mettant de côté, à mesure qu'ils se forment, les cristaux

que l'on obtient quand le mélange de benzines chlorées sur lequel agit le chlorure d'iode arrive à un degré de chloruration assez avancé pour qu'il bouille vers 220 degrés. On recueille ces cristaux, on les égoutte, on les fait fondre, et, après refroidissement et cristallisation, on les égoutte de nouveau; en répétant plusieurs fois cette opération et en mettant ensuite à la presse, on enlève la plus grande partie des liquides qui les souillent. Ces liquides réunis fournissent, par l'action du chlore, une nouvelle quantité de cristaux, et, après plusieurs traitements semblables, finissent par se transformer presque entièrement en produit cristallisé.

La masse solide provenant de la réunion de ces cristaux est fondue encore une fois, égouttée et exprimée à plusieurs reprises, puis divisée et exposée à l'air et à la lumière sur des doubles de papier à filtre; en même temps qu'elle s'essore, elle abandonne les traces d'iode libre qu'elle renferme et se décolore bientôt complètement. On peut, pour abrégér sa purification, la distiller, et séparer ainsi la plus grande partie de ce qui passe au-dessous de 235 degrés et au-dessus de 245 degrés. Par des cristallisations dans un mélange bouillant d'alcool et de benzine ou dans du sulfure de carbone bouillant, on l'obtient parfaitement pure sous forme de petits cristaux aiguillés.

Ces cristaux m'ont donné, à l'analyse, les résultats suivants :

I.	0,3900	de matière	ont fourni	0,4733	$C^2O^4$	et	0,0407	$H^2O^2$ .
II.	0,3245	"	"	0,3907	"	"	0,0375	"
III.	0,2880	"	"	0,7647	AgCl.			
IV.	0,2523	"	"	0,6682	"			

En centièmes :

	$C^{14}H^2Cl^4$	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	33,33	33,10	32,84	"	"
H. . . . .	0,93	1,16	1,28	"	"
Cl. . . . .	65,74	"	"	65,69	65,52
	<u>100,00</u>				

*Propriétés physiques.* — La solution étherée ou sulfo-carbonique de benzine quadrichlorée donne, par évaporation lente dans un matras à fond plat et à long col imparfaitement bouché, des cristaux d'une grande beauté, mais qui sont généralement maclés.

M. Des Cloizeaux a eu la bonté d'en faire l'examen. Il est arrivé au résultat suivant :

« Prisme rhomboïdal oblique de  $83^{\circ}43'$  de dimensions indéterminées.

Angles	mesurés.	calculés.
$m$ sur $h'$ . . . . .	$131^{\circ}51'$ (moy.) . . . . .	* $131^{\circ}51'$
$m$ sur $m$ (sur $h'$ ) . . . . .	$83.41$ (moy.) . . . . .	$83.43$
$m$ sur $m$ (de côté) . . . . .	$96.30$ . . . . .	$96.17$
$m$ sur $m$ (rentrant) . . . . .	$166.45$ . . . . .	$167.26$

Clivage facile suivant  $m$ .

Plan des axes optiques oblique à l'arête  $m$  sur  $m$ .

L'existence des macles assemblées parallèlement à une face  $m$ , comme dans le disthène, et la prédominance d'une de ces faces, ne permettent pas d'assurer *absolument* si la forme est simplement ou doublement oblique. C'est la presque identité des angles de  $h'$  avec les deux faces  $m$  de droite et de gauche ( $131^{\circ}50'$  à  $131^{\circ}58'$  pour l'une et  $131^{\circ}47'$  à  $131^{\circ}51'$  pour l'autre) qui font croire à un prisme simplement oblique.

L'absence de sommets rend impossible une détermination complète. »

Ces cristaux sont limpides et incolores. Ils exhalent une odeur forte et pénétrante assez désagréable.

Ils fondent à  $139$  degrés et se solidifient à une température à peine inférieure. Le liquide provenant de leur fusion entre en ébullition et distille sans altération à  $240$  degrés.

J'ai trouvé les valeurs suivantes pour la densité de la benzine quadrichlorée mesurée à diverses températures.

Densité à $+ 10^{\circ}$	$= 1,7344$	(cristaux)
$149$	$= 1,4339$	(liquide)
$179$	$= 1,3958$	»
$230$	$= 1,3281$	»

Ces chiffres correspondent à une dilatation sensiblement régulière. Ils donnent 1,450 pour densité à la température de fusion, 1,315 pour densité à la température d'ébullition, et 1,001001 pour coefficient de dilatation moyen.

La benzine quadrichlorée est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très-petite quantité qui se dépose par le refroidissement en aiguilles extrêmement fines. Un mélange bouillant d'alcool concentré et de benzine la dissout mieux. L'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone la dissolvent assez bien à froid, et mieux encore à chaud.

*Propriétés chimiques.* — Sa vapeur brûle avec une flamme très-fuligineuse bordée de vert. C'est d'ailleurs un composé fort stable.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas. La potasse alcoolique, même à une température élevée, n'en sépare pas trace de chlore.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas notablement à froid. A l'ébullition, il la dissout et la transforme, rapidement lorsqu'elle est pure, en *benzine quadrichlorée nitrée*,  $C^{12}HCl^4 (AzO^3)$ . Lorsqu'elle est impure, lorsque, par exemple, elle n'a été purifiée que par la distillation fractionnée, elle ne s'attaque que très-difficilement, et il faut, pour la transformer complètement en composé nitré, faire usage d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. C'est là, on le voit, un phénomène constant pour tous les corps de cette série.

L'acide sulfurique la dissout notablement à chaud; il paraît donner avec elle un acide sulfo-conjugué.

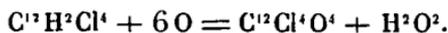
Le chlore, même au soleil, ne s'unit à la benzine quadrichlorée qu'avec une lenteur extrême. On devait d'ailleurs penser que cette action ne pouvait être que fort peu marquée: les réactions de ce genre se produisent, en effet, dans le mélange de vapeurs et de chlore; or, le corps en question n'émet à la température ordinaire que très-peu de vapeurs.

*Benzine quadrichlorée nitrée.*

On prépare ce corps en maintenant pendant un certain temps, à une température voisine de l'ébullition, un mélange d'acide nitrique fumant et de benzine quadrichlorée pure. Après quelques heures de contact, tout le composé organique a fixé une molécule nitreuse, surtout si on a pris de l'acide nitrique très-concentré et en grand excès. On peut employer moins d'acide; seulement il est bon, à la fin de l'opération, d'ajouter au mélange une petite quantité d'acide sulfurique concentré pour rendre à l'acide nitrique son énergie d'action première.

Lorsque le composé organique traité n'est pas absolument pur, l'acide nitrique ne l'attaque que fort peu, comme je viens de le dire, et il faut faire usage d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

Quel que soit le procédé employé, on sépare le composé nitré de la liqueur acide en versant le mélange dans une grande quantité d'eau, et on le lave à l'eau après l'avoir recueilli par filtration sur du fulmicoton. On le traite ensuite par une solution aqueuse et étendue de potasse pour enlever l'acide en excès qu'il renferme : en chauffant jusque vers 100 degrés, la masse solide entre en fusion, la potasse dissout une matière jaunâtre qui accompagne le produit et se colore en rouge vineux extrêmement intense. Je ne saurais dire d'une manière précise quelle est la nature de la matière jaune qui donne ainsi, avec la potasse aqueuse, une coloration rouge, car je ne l'ai pas isolée; mais il me paraît que ce n'est autre chose que de la *quinone perchlorée*,  $C^{12}Cl^4O^4$ , qui provient de l'oxydation d'une petite quantité du composé chloré par l'acide nitrique :



Les deux corps, en effet, sont jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, attaquables par la

potasse aqueuse avec coloration rouge. Ce qui est certain d'ailleurs, c'est que cette réaction secondaire ne se produit que sur une très-petite portion de matière, car, dans une opération qui, d'après la théorie, devait me donner 140 grammes de benzine quadrichlorée nitrée, j'en ai obtenu 135.

La masse décolorée et séchée est traitée par l'alcool bouillant qui la dissout et la laisse cristalliser ensuite par le refroidissement. Plusieurs cristallisations successives rendent la benzine quadrichlorée nitrée parfaitement pure.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,2820	de matière	ont fourni	0,2831	C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	et	0,0155	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .
II.	0,3740	"	"	0,3761	"	"	0,0175	"
III.	0,2061	"	"	0,4130	AgCl.			
IV.	0,2420	"	"	0,5308	"			

En centièmes :

	C <sup>2</sup> HCl <sup>2</sup> (AzO <sup>2</sup> ).	I.	II.	III.	IV.
C.....	27,59	27,38	27,43	"	"
H.....	0,38	0,61	0,52	"	"
Cl.....	54,41	"	"	54,39	54,27
Az.....	5,36	"	"	"	"
O.....	12,26	"	"	"	"
	<u>100,00</u>				

Déposée de l'alcool bouillant, la benzine quadrichlorée nitrée est en grosses aiguilles striées, mais cependant déterminables. La solution sulfocarbonique de ce corps, abandonnée à une évaporation spontanée très-lente, le fournit en magnifiques cristaux limpides et très-nets dont le volume atteint parfois 2 centimètres cubes. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux biobliques.

La benzine quadrichlorée nitrée est incolore et présente une odeur particulière mais peu marquée.

Elle fond à 99 degrés, en donnant un liquide susceptible de surfusion, mais se solidifiant à une température peu inférieure à 99 degrés lorsqu'il est en contact avec des

cristaux. Ce liquide, chauffé, entre en ébullition et distille à 304 degrés, en s'altérant très-notablement.

Sa densité à 25 degrés est 1,744.

Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool froid, mais, au contraire, assez soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas sensiblement. La potasse alcoolique agit sur elle avec énergie.

L'acide nitrique concentré et bouillant ne l'attaque pas.

L'acide sulfurique la dissout un peu à chaud.

Les agents réducteurs la transforment en *aniline quadrichlorée*,  $C^{12}H^3Cl^4Az$ , corps qui cristallise très-facilement dans le sulfure de carbone chaud en belles aiguilles incolores et nacrées. Cette réduction s'obtient aisément en ajoutant le composé nitré à un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, chauffant pour déterminer la réaction, et précipitant la liqueur par l'eau, lorsque l'opération est terminée. Je décrirai ce corps en même temps que les autres anilines chlorées et nitrochlorées [voir p. 44 note (1)].

#### V. — *Benzine quintichlorée.*

*Préparation.* — La benzine quadrichlorée fondant vers 140 degrés, température à laquelle l'iode se trouve rapidement entraîné par le courant gazeux, la transformation de ce composé en benzine quintichlorée par l'action du chlorure d'iode présente quelques difficultés. On peut cependant tourner ces difficultés à l'aide d'un artifice fort simple qui consiste à opérer, non pas avec de la benzine quadrichlorée seule, mais avec un mélange assez complexe des dérivés inférieurs, lesquels, se modifiant simultanément, forment une masse beaucoup plus fusible. On rend ainsi moins difficile le traitement par le chlore.

On recueille à plusieurs reprises les produits très-fusibles qui bouillent vers 260 degrés, ainsi que les produits supérieurs, puis on leur fait subir une distillation fraction-

née, en cherchant à séparer spécialement les produits de chloruration moins avancée. Les portions riches en benzine quadrichlorée sont soumises de nouveau à l'action du chlore. Le mélange de benzine quintichlorée et de benzine perchlorée qui résulte de ces opérations est traité par l'alcool bouillant, lequel dissout le premier des deux corps et laisse le second insoluble.

On peut, au préalable, séparer grossièrement les deux composés en les fondant et en les laissant refroidir dans un bain d'eau bouillante; quand le chlorure de carbone est abondant, il cristallise en lames très-grandes qu'on sépare par décantation d'un produit plus fusible et très-riche en benzine quintichlorée. Ce dernier est ensuite traité par l'alcool comme il a été dit précédemment.

Dans les deux cas, les cristaux déposés par le refroidissement de la solution alcoolique donnent, après deux ou trois cristallisations successives, de la benzine quintichlorée pure. Toutefois, il est nécessaire pour cela d'observer que l'alcool bouillant saturé de benzine quintichlorée dissout des proportions notables de benzine perchlorée : on ne doit donc pas saturer les solutions dans lesquelles on veut purifier le produit. Cette précaution gardée, on arrive plus rapidement et plus sûrement à une purification parfaite.

Les cristaux ainsi obtenus m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4320	de matière	ont fourni	0,4484	C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	et	0,0272	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
II.	0,2885	»	»	0,2972	»	et	0,0212	»
III.	0,3625	»	»	1,0387	AgCl			
IV.	0,2315	»	»	0,6616	»			

En centièmes :

	C <sup>2</sup> HCl <sup>5</sup> .	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	28,74	28,31	28,10	»	»
H . . . . .	0,40	0,70	0,82	»	»
Cl . . . . .	70,86	»	»	70,89	70,70
	<u>100,00</u>				

*Propriétés physiques.* — Les cristaux de benzine quintichlorée que l'on obtient dans l'alcool sont de fines aiguilles qui ne peuvent être déterminées. J'ai cherché à produire des cristallisations plus nettes par divers procédés et en faisant usage de dissolvants variés, sans atteindre jamais un résultat bien satisfaisant. Par évaporation lente d'une solution dans le sulfure de carbone, j'ai pu avoir des faisceaux de magnifiques aiguilles longues et nacrées, mais jamais de cristaux déterminables.

La benzine quintichlorée est incolore et possède à froid une odeur analogue à celle des composés précédents, mais moins marquée. Ses vapeurs ont au contraire une odeur extrêmement prononcée.

Elle fond à 74 degrés et se solidifie à une température à peine inférieure, lorsqu'elle est en contact avec un cristal. Sa température d'ébullition est 272 degrés. Elle distille sans altération notable, si toutefois les parois de la cornue ne sont pas surchauffées.

Sa densité, mesurée à différentes températures, m'a donné les valeurs suivantes :

Densité à +	10°	= 1,8422	(fondue, puis solidifiée)
	16,5	= 1,8342	»
	84	= 1,6091	(liquide)
	114	= 1,5732	»
	261	= 1,3824	»

Elle se dilate donc à peu près régulièrement. D'après les chiffres qui précèdent, sa densité au point de fusion serait 1,625, et sa densité au point d'ébullition, 1,369. Enfin les mêmes chiffres correspondent à un coefficient de dilatation moyen égal à 0,000944.

La benzine quintichlorée est complètement insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant en dissout une quantité notable. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole, le chloroforme et le chlorure de carbone la dissolvent abondamment.

*Propriétés chimiques.* — Sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Elle n'est pas attaquée par la potasse alcoolique, même à une température élevée.

L'acide sulfurique la dissout sensiblement à chaud, en formant, à ce qu'il semble, un acide sulfo-conjugué.

L'acide nitrique ordinaire n'exerce sur elle aucune action. L'acide nitrique fumant la transforme en un composé fort beau, la *benzine quintichlorée nitrée*.

Le chlore et le brome n'agissent que très-lentement sur elle, même au soleil.

*Benzine quintichlorée nitrée.*

Ce composé, assez remarquable par sa constitution, puisqu'il n'est autre chose qu'un *nitrochlorure de carbone*, ne l'est pas moins par la beauté de ses cristaux.

Pour l'obtenir, on mélange de la benzine quintichlorée avec de l'acide nitrique fumant, et on élève la température de la masse. Le produit chloré ne tarde pas à se dissoudre, et, en quelques instants la réaction est terminée. Par le refroidissement du liquide, on voit se déposer rapidement des lames cristallines hexagonales ou triangulaires fort belles. On sépare très-facilement le produit de l'acide nitrique en ajoutant de l'eau : la matière organique se précipite. On la lave à l'eau distillée, puis à l'eau alcaline bouillante : ce dernier liquide prend une coloration vineuse peu marquée, en même temps qu'un produit résinoïde jaune, qui s'était formé en petite proportion par l'action de l'acide nitrique, se trouve enlevé. On lave enfin à l'eau pure et on sèche. On purifie le produit par des cristallisations dans l'alcool bouillant pur ou mieux encore additionné de benzine.

La benzine quintichlorée nitrée ainsi obtenue m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4340	de matière ont donné	0,3843	$C^2O^1$	et	0,0062	$H^1O^2$
II.	0,3508	"	0,3088	"	et	0,0038	"
III.	0,2075	"	0,5022	AgCl			
IV.	0,2315	"	0,5612	"			

En centièmes :

	$C^1Cl^3(AzO^4)$ .	I.	II.	III.	IV.
C.....	24,36	24,15	24,01	"	"
H.....	0,00	0,16	0,12	"	"
Cl.....	60,07	"	"	59,88	59,97
Az.....	4,74	"	"	"	"
O.....	10,83	"	"	"	"
	<u>100,00</u>				

L'alcool bouillant, en se refroidissant, laisse déposer la benzine quintichlorée nitrée sous forme d'aiguilles fines et brillantes. Le même liquide additionné de benzine la fournit en cristaux groupés en feuilles de fougère. L'évaporation lente d'une solution de ce corps dans le sulfure de carbone donne des tables fort belles et volumineuses qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique.

La benzine quintichlorée nitrée est incolore et possède une odeur particulière peu prononcée.

Elle fond à 146 degrés et se solidifie à une température à peine inférieure. Elle bout vers 328 degrés et distille en s'altérant un peu, surtout si les parois de la cornue sont surchauffées.

Sa densité à 25 degrés est 1,718.

Elle est tout à fait insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout mieux, surtout s'il est additionné de benzine. Le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme la dissolvent facilement.

Projetée sur une lame de platine fortement chauffée, elle fuse en donnant un abondant dépôt de charbon.

L'acide nitrique n'exerce sur elle aucune action, même à l'ébullition.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique additionné d'alcool, la transforment en *aniline quintichlorée*,  $C^{12}H^2Cl^5Az$ , corps parfaitement cristallisé et d'une constitution très-remarquable [voir p. 44, note (1)].

#### VI. — Benzine perchlorée.

La benzine perchlorée a été découverte par M. Hugo Müller, qui l'a obtenue en traitant la benzine par le perchlorure d'antimoine (1).

Elle se prépare très-bien et en grande abondance par l'action prolongée du chlorure d'iode, surtout si l'on utilise les résidus de chloruration avancée que l'on sépare dans la préparation de la benzine quintichlorée. Il suffit, en effet, d'enlever à ces résidus les produits chlorés inférieurs qu'ils renferment. Pour cela, on les liquéfie par la chaleur et on les verse en filet mince dans de l'alcool bouillant que l'on a soin d'agiter : la benzine quintichlorée se dissout et la benzine perchlorée se sépare sous forme pulvérulente. Le produit solide, recueilli sur un filtre, est lavé à l'alcool bouillant. On le purifie complètement par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, dans du pétrole, ou mieux encore dans du sulfure de carbone.

L'identité du chlorure de carbone ainsi obtenu avec celui que donne l'action directe du perchlorure d'antimoine sur la benzine, ayant été constatée, j'ai pu encore simplifier cette préparation. Il suffit, en effet, de traiter les résidus des opérations précédentes, les mélanges que l'on n'a pu séparer, par du perchlorure d'antimoine, pour que toutes les benzines chlorées qui les composent soient transformées en benzine perchlorée. La masse est ensuite lessivée plusieurs fois à l'acide chlorhydrique pour enlever

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 40

les composés métalliques, puis lavée à l'eau et séchée. On la purifie enfin comme je l'ai indiqué tout à l'heure.

La benzine perchlorée m'a donné à l'analyse les chiffres suivants (1) :

I.	0,5449	de matière	ont fourni	0,4825	C <sup>2</sup> O <sup>1</sup>	et	0,0045	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
II.	0,4846	"	"	0,4268	"	et	0,0057	"
III.	0,2797	"	"	0,8444	AgCl			
IV.	0,2295	"	"	0,6938	"			

En centièmes :

	C <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> .	I.	II.	III.	IV.
C.....	25,26	24,15	24,02	"	"
H.....	0,00	0,09	0,13	"	"
Cl.....	<u>74,74</u>	"	"	74,69	74,79
	100,00				

Cristallisée dans un mélange d'alcool et de benzine, la benzine perchlorée constitue des aiguilles brillantes longues et très-fines. Dans le pétrole et le sulfure de carbone, par évaporation lente, on obtient des cristaux un peu plus épais, mais cependant trop fins encore pour être étudiés. J'ai réussi à préparer des cristaux déterminables, en employant la méthode que MM. Deville et Debray ont suivie pour un certain nombre de substances minérales : j'ai introduit dans un matras du sulfure de carbone, et une quantité de benzine perchlorée plus grande que celle qui pouvait entrer en solution, puis j'ai abandonné le matras fermé dans un endroit où il était soumis à des variations de températures fréquentes. Après un temps considérable j'ai pu recueillir quelques cristaux plus volumineux, mais qui, à la vérité, sont presque tous accolés plusieurs ensemble, ce qui nuit à la facilité de leur étude.

(1) Je ferai observer ici que toujours les analyses de chlorures de carbone m'ont donné pour le carbone des chiffres notablement trop faibles, alors même que les dosages de chlore venaient affirmer la pureté des composés.

Ces cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit.

Sublimée, la benzine perchlorée se présente d'ordinaire sous la forme d'aiguilles minces groupées en feuilles de fougère.

Elle est incolore et possède une odeur très-faible qui rappelle un peu celle de certains corps gras; cette odeur devient, au contraire, forte et désagréable lorsque le corps est réduit en vapeurs.

La benzine perchlorée fond à 220 degrés d'après M. Hugo Müller. Ce chiffre est très-sensiblement trop faible; d'après mes expériences, on doit admettre celui de 226 degrés. Son point d'ébullition mesuré avec un thermomètre à mercure est 326 degrés; j'avais donné précédemment 317 degrés, mais ce chiffre est trop faible. Avec le thermomètre à air de M. Berthelot on trouve une température un peu plus élevée encore, 332 degrés. Elle distille sans altération, si les parois de la cornue ne sont pas surchauffées; dans le cas contraire, elle s'altère légèrement.

Un grand nombre de tentatives pour déterminer sa densité à la température ordinaire, à l'état de cristaux, ne m'ont donné que des résultats très-peu concordants: il est extrêmement difficile d'enlever l'air qui reste adhérent aux cristaux quand on les plonge dans l'eau. Des déterminations du même ordre pour le corps liquide m'ont conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Densité à } 236^{\circ} &= 1,5691 \\ &266^{\circ} = 1,5191 \\ &306^{\circ} = 1,4624 \end{aligned}$$

Ce qui donne 1,585 et 1,423 comme densités calculées aux points de fusion et d'ébullition; et 0,001106 comme coefficient de dilatation moyen, à l'état liquide.

La benzine perchlorée est absolument insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid ou chaud. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme

et le perchlorure de carbone la dissolvent notablement, surtout à chaud.

Un fragment introduit dans une flamme de gaz, brûle avec dépôt de charbon, en colorant les bords de la flamme en vert.

C'est un corps d'une stabilité très-grande : les acides concentrés n'exercent sur lui aucune action ; la potasse, même en solution alcoolique, ne l'attaque pas à l'ébullition. Le chlore et le brome ne donnent avec lui, au soleil, aucun composé d'addition.

Le potassium brûle dans sa vapeur en donnant du chlorure de potassium et un dépôt de charbon.

*Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphthaline perchlorée et le chlorure de Julin (1).*

On désigne sous le nom de *chlorure de Julin*, un beau corps cristallisé obtenu pour la première fois par hasard dans une fabrication d'acide nitrique. M. Regnault l'a reproduit par l'action de la chaleur sur les vapeurs du chloroforme  $C^2HCl^3$ , du perchlorure de carbone  $C^2Cl^4$ , et du protochlorure de carbone  $C^1Cl^1$  (éthylène perchloré).

L'analyse de ce corps a fourni des nombres voisins de ceux qui répondent à la formule  $C^1Cl^2$ , laquelle a été adoptée pendant longtemps.

Cependant cette formule ne s'accorde pas avec les analogies tirées des propriétés physiques. En effet, le chlorure de Julin bout à une température très-élevée, 330 degrés environ, comme nous le dirons tout à l'heure ; tandis que le chlorure d'éthylène,  $C^1H^1Cl^2$ , lequel renfermerait le même nombre d'équivalents de carbone et de chlore, bout à 84 degrés seulement. En outre, l'éthylène perchloré  $C^1Cl^1$ , plus riche en chlore et qu'il semble dès lors permis de croire moins volatil que les composés moins chlo-

---

(1) Ces études ont été faites en commun avec M. Berthelot.

rurés et également carburés, bout à 120 degrés. Il est donc probable que le chlorure de Julin répond à une formule plus élevée, sans doute à un multiple de  $C^4Cl^2$ .

Un nouvel argument peut être tiré de l'action exercée par l'hydrogène. En effet, le chlorure de Julin, chauffé au rouge vif, dans un courant d'hydrogène, produit un carbure cristallisé et semblable à la naphthaline.

Ajoutons encore les faits suivants, publiés par M. H. Bassett (1), il y a quelques mois : le chlorure de Julin, préparé au moyen du chloroforme, possède le même point de fusion que la benzine perchlorée, et sa densité de vapeurs s'accorde avec la formule  $C^{12}Cl^6$ . D'où l'auteur conclut, avec M. H. Müller (2), à l'identité de la benzine perchlorée et du chlorure de Julin.

Nous étions arrivés à la même conclusion de notre côté, dans des recherches exécutées l'an dernier, mais demeurées inédites, sur l'étude comparative du chlorure de Julin, de la benzine perchlorée et de la naphthaline perchlorée. On verra que ces recherches renferment quelques observations nouvelles, en même temps qu'elles confirment celles de M. Bassett.

Nos observations ont porté sur les substances suivantes :

I. Benzine perchlorée.

II. Chlorure de carbone,  $(C^4Cl^2)^n$ , préparé au moyen du chloroforme.

III. Chlorure de carbone,  $(C^4Cl^2)^n$ , préparé au moyen du perchlorure de carbone.

IV. Naphthaline perchlorée.

La benzine perchlorée a été obtenue comme il a été dit ci-dessus.

Le chlorure de Julin a été préparé au moyen du chloroforme dirigé à travers un tube rouge, puis purifié par des

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 443.

(2) *Loc. cit.*

sublimations et des cristallisations dans le sulfure de carbone.

On a opéré de même avec le perchlorure de carbone,  $C^2Cl^4$ . Le composé résultant avait semblé d'abord distinct de précédent; mais les différences ont disparu par le fait des purifications.

Enfin, la naphthaline perchlorée a été obtenue en faisant agir d'abord le chlore sur la naphthaline, épuisant ensuite l'action du chlore avec le concours du chlorure d'antimoine, et sublimant le produit. On a fait cristalliser la naphthaline perchlorée dans le sulfure de carbone par évaporation spontanée; puis on a vérifié sa composition par l'analyse (1).

Le corps obtenu ainsi ne semble pas être identique avec la naphthaline perchlorée, substance que M. Berthelot a eu occasion de préparer il y a une vingtaine d'années, mais dont il n'avait pas conservé l'échantillon. L'aspect du nouveau corps est différent, il cristallise en gros prismes volumineux au lieu de fines aiguilles fragiles. Il paraît plus soluble dans les dissolvants et plus altérable par les réactifs. Les deux composés sont légèrement jaunâtres. La forme cristalline du composé de Laurent n'a pas été suffisamment décrite pour permettre une comparaison rigoureuse. Ce composé avait d'ailleurs été préparé par Laurent sans l'intermédiaire du chlorure d'antimoine.

Nous avons déterminé pour chacune des substances qui viennent d'être définies :

- 1° Le point de fusion;
- 2° Le point d'ébullition;
- 3° La solubilité dans le sulfure de carbone;

---

(1) L'analyse de ce corps en gros et beaux cristaux a fourni des nombres voisins de la composition théorique, mais en réalité intermédiaires entre ceux de la naphthaline perchlorée  $C^{20}Cl^4$  et ceux du chlorure de naphthaline perchlorée  $C^{20}Cl^{10}$ . Il semble que ce dernier composé soit le produit direct de la réaction, mais qu'il se transforme en naphthaline perchlorée par la distillation.

4° La forme cristalline;

5° L'action de divers réactifs, et spécialement celle de l'hydrogène libre ou naissant.

1° *Points de fusion.*

I. Benzine perchlorée . . . . .	226 degrés.
II. Chlorure de Julin (du chloroforme) . . . . .	226 "
III. Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone). . . . .	226 "
IV. Naphtaline perchlorée . . . . .	135 "

Ces températures sont corrigées de la partie de la tige du thermomètre extérieure au liquide et du déplacement du zéro. Elles représentent les points fixes de solidification déterminés sur une quantité notable de matière fondue et mise en contact avec quelques cristaux.

2° *Points d'ébullition.*

I. Benzine perchlorée :

Thermomètre à mercure (corrigé) . . . . . 326 degrés.

Thermomètre à air de M. Berthelot . . . . . 332 "

III. Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone) :

Autre thermomètre à mercure (corrigé) . . . . . 331 degrés.

Ces chiffres peuvent être regardés comme identiques dans les limites d'erreur des expériences (1).

IV. Naphtaline perchlorée :

Thermomètre à air de M. Berthelot . . . . . 403 degrés.

Les points d'ébullition des substances précédentes ne sont pas absolument fixes, parce qu'elles éprouvent un

(1) Les différences entre ces nombres ne dépassent pas celles que l'on observe entre divers thermomètres à mercure construits avec le plus grand soin. Au dessus de 300 degrés, ces instruments cessent d'être absolument comparables entre eux et avec le thermomètre à air, à moins de faire un travail spécial sur chaque thermomètre; c'est ce qui résulte des recherches classiques de M. Regnault.

commencement de décomposition sous l'influence de la chaleur. On reviendra tout à l'heure sur ce fait.

On peut d'ailleurs tirer de ces chiffres une remarque intéressante, pour préciser l'influence qu'exerce la substitution du chlore à l'hydrogène sur le point d'ébullition (*voir* Chapitre V, § I).

### 3° *Solubilités dans le sulfure de carbone.*

On a déterminé simultanément les solubilités des composés dans le sulfure de carbone, en procédant par voie d'épuisement successif et de refroidissement, et en opérant sur un excès de matière solide. Les expériences ont été faites au sein d'un bain d'eau, maintenu à une température rigoureusement fixe et identique pour tous les corps mis en expérience, c'est-à-dire qu'elles sont essentiellement comparatives.

A cet effet, on a pris une certaine quantité de chaque corps, on l'a pulvérisée finement et on l'a mêlée avec du sulfure de carbone, employé en quantité capable de dissoudre une portion seulement de la matière; on a chauffé légèrement, ce qui n'a pas tout dissous; on a agité, puis laissé refroidir, et on a maintenu pendant quelques heures à température fixe et en contact avec l'excès de matière solide. Alors seulement on a prélevé 20 centimètres cubes de la solution saturée, on a évaporé le dissolvant et pesé le résidu. C'est ce que nous appellerons le *premier traitement*.

On a décanté alors la totalité des liqueurs saturées surnageant l'excès de matière solide. On a versé sur celle-ci un nouveau volume de sulfure de carbone, chauffé légèrement, laissé refroidir et maintenu à une température fixe, toujours en présence d'un excès de matière solide. 20 centimètres cubes de cette seconde liqueur ont été évaporés et le résidu pesé : c'est le *deuxième traitement*.

On a encore décanté les liqueurs saturées, on a versé sur

le résidu du sulfure de carbone, et on a répété les opérations ci-dessus, toujours en présence d'un excès de composé solide; ce qui constitue le *troisième traitement*.

On a obtenu, en suivant cette marche, les poids que voici pour la matière dissoute dans 20 centimètres cubes de solution sulfocarbonique saturée.

*Premier traitement.* Saturation à 15 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée.....	gr 0,436
Chlorure de Julin (du chloroforme).....	0,451
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone).	0,485

*Deuxième traitement.* Saturation à 13 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée.....	gr 0,406
Chlorure de Julin (du chloroforme).....	0,405
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone).	0,415

*Troisième traitement.* Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée.....	gr 0,416
Chlorure de Julin (du chloroforme).....	0,433
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone).	0,421

*Quatrième traitement* (sur un produit cristallisé dans le sulfure de carbone bouillant). Saturation à 12 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée.....	gr 0,391
Chlorure de Julin (du chloroforme).....	0,396
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone).	0,392

Ces chiffres établissent l'identité des trois corps.

Au contraire, la naphthaline perchlorée, beaucoup plus soluble, a fourni :

*Premier traitement.* Saturation à 15 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée.....	5 <sup>gr</sup> ,860
	15.

*Deuxième traitement.* Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée . . . . . 5<sup>gr</sup>, 188

*Troisième traitement.* Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée . . . . . 5<sup>gr</sup>, 136

#### 4<sup>o</sup> *Formes cristallines.*

La naphtaline perchlorée s'obtient facilement en cristaux magnifiques qui présentent les caractères suivants :

Prisme rhomboïdal droit de 110°40' :

$$D = 561,092, \quad d = 388,052, \quad h = 912,637.$$

Angles	mesurés.	calculés.
$p$ sur $c^1$ . . . . .	121° 35' (moy.) . . . . .	* 121° 35'.
$c^1$ sur $g^1$ . . . . .	148.20 à 148° 30' . . . . .	148.25 .
$p$ sur $a^1$ . . . . .	112.50 (moy.) . . . . .	* 112.50 .
$a^1$ sur $a^1$ . . . . .	134 à 135. . . . .	134.20 .
$p$ sur $b^1$ . . . . .	109.20 à 109.30 . . . . .	"
$b^1$ sur $b^1$ . . . . .	141 à 141.20 . . . . .	"
$c^1$ sur $b^1$ . . . . .	129.15 à 129.30 . . . . .	"
$a^1$ sur $b^1$ . . . . .	147.20 à 147.40 . . . . .	"

Trois clivages faciles : 1<sup>o</sup> parallèlement à D; 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> parallèlement aux faces primitives  $m$  du prisme. Le solide de clivage est donc le prisme primitif que donnent le deuxième et le troisième clivage, modifié par le premier parallèlement à l'arête verticale antérieure, c'est-à-dire parallèlement à  $h^1$ .

Cette forme cristalline différencie nettement la naphtaline perchlorée des chlorures de Julin et de la benzine perchlorée.

A la vérité, nous n'avons pu avoir de cristaux déterminables des chlorures dérivés du chloroforme et du perchlorure de carbone. Cependant il est un caractère qui

permet d'affirmer que ces composés cristallisent de la même manière que la benzine perchlorée; c'est le suivant. Quand on verse sur une lame de verre quelques gouttes d'une solution sulfocarbonique de chacun de ces trois corps, le dissolvant s'évapore rapidement, et les lames restent couvertes de cristaux. Or, si l'on examine comparativement, au microscope, les trois sortes de cristaux obtenus, on ne peut apercevoir entre elles la plus faible différence.

### 5° Réactions.

En général la benzine perchlorée et le chlorure de Julin se comportent exactement de la même manière. Ce sont des corps beaucoup plus stables que la naphthaline perchlorée.

*Chaleur.* — I. Sous l'influence de la chaleur nécessaire pour la distiller, et surtout si l'on surchauffe à dessein les parois des vases, la benzine perchlorée éprouve un commencement de décomposition. Il se dégage un peu de chlore gazeux, et il se forme de nouveaux chlorures de carbone, moins volatils que la benzine perchlorée.

Ces composés sont colorés en jaune rougeâtre, peut-être par un principe distinct de la masse principale. Ils sont plus solubles dans le sulfure de carbone que la benzine perchlorée, et se concentrent dans les eaux mères lorsqu'on traite par ce dissolvant les portions plus fixes qui restent dans la cornue vers la fin de la distillation de la benzine perchlorée.

II. Le chlorure de Julin préparé soit avec le chloroforme, soit avec le chlorure de carbone, renferme des substances analogues à celles qui viennent d'être signalées et formées sous l'influence de la chaleur, en même temps que le chlorure de Julin lui-même.

Nous nous bornons à signaler l'existence de ces nouveaux composés, lesquels se produisent en trop petite quantité pour se prêter aisément à une étude spéciale. Ce sont évi-

demment des chlorures de carbone, et même des chlorures plus condensés et plus carbonés que la benzine perchlorée. Ils répondent aux dérivés pyrogénés de la benzine, formés par condensation du carbone et perte partielle de l'hydrogène, tels que :

Le phényle,  $2C^{13}H^6 - H^2 = C^{24}H^{10}$ .

Le chrysène,  $3C^{12}H^6 - 3H^2 = C^{36}H^{12}$ ,

Le benzérythrène,

Le bitumène, etc.

III. La naphthaline perchlorée perd également du chlore pendant la distillation ; elle fournit de nouveaux chlorures de carbone résinoïdes, colorés en rouge orangé, moins volatils que la naphthaline perchlorée, et qui se concentrent dans les dernières eaux mères sulfocarboniques, lorsqu'on fait cristalliser au sein du sulfure de carbone les produits distillés. Ce commencement de décomposition est plus marqué avec la naphthaline perchlorée qu'avec la benzine perchlorée.

*Potasse.* — I. La benzine perchlorée et le chlorure de Julin, chauffés sur une lampe avec de l'hydrate de potasse, dans un tube fermé par un bout, se subliment sans décomposition apparente.

II. La naphthaline perchlorée se comporte tout autrement. Chauffée avec l'hydrate de potasse, elle est vivement attaquée et émet des vapeurs violettes. Ce phénomène est fort caractéristique.

La potasse, reprise par l'eau, fournit une liqueur brune, dont l'acide chlorhydrique précipite des flocons humoïdes.

Il y a là une réaction intéressante et qui mériterait d'être étudiée avec soin.

*Hydrogène naissant.* — La réaction de l'hydrogène sur la benzine perchlorée et sur la naphthaline perchlorée peut être étudiée dans diverses conditions. Nous rappellerons d'abord l'action de l'acide iodhydrique à 275 degrés, action équivalente à celle de l'hydrogène naissant.

I. D'après les expériences que M. Berthelot a publiées<sup>(1)</sup>, la benzine perchlorée peut être changée en carbure d'hydrogène par l'acide iodhydrique. Suivant la proportion du corps hydrogénant, on obtient soit la benzine elle-même,



soit l'hydrure d'hexylène,



II. Ces deux réactions ont été produites avec le chlorure de Julin; elles en établissent complètement la constitution.

III. La naphthaline perchlorée peut être également changée par l'acide iodhydrique dans les mêmes carbures saturés que la naphthaline elle-même<sup>(2)</sup>, et spécialement en hydrure d'octylène et hydrure d'éthylène: réaction fort différente de celle de la benzine perchlorée.

*Hydrogène libre.* — Nous nous sommes attachés à étudier la réaction de l'hydrogène libre sur la benzine perchlorée et sur la naphthaline perchlorée. A cet effet, il suffit de faire passer lentement la vapeur du corps chloré, en même temps qu'un courant d'hydrogène, à travers un long tube de verre dur, rempli de pierre ponce et chauffé jusqu'au ramollissement.

La naphthaline perchlorée est ainsi attaquée bien plus aisément que la benzine perchlorée. Elle reproduit de la naphthaline et surtout des carbures résineux et colorés<sup>(3)</sup>, semblables à ceux qui prennent naissance lorsqu'on dirige un courant de naphthaline en vapeur à travers un tube de porcelaine rouge de feu.

Les carbures qui viennent d'être signalés ressemblent beaucoup au dinaphtyle brut,  $C^{20}H^{14}$ , corps que nous avons examiné comparativement; ils renferment probable-

(<sup>1</sup>) *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 17 et suivantes.

(<sup>2</sup>) *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 295.

(<sup>3</sup>) Ces corps retiennent un peu de chlore qu'il est difficile d'éliminer entièrement.

ment une grande quantité de ce carbure, dérivé, comme on sait, de la naphthaline par déshydrogénation (1). Mais nous n'avons réussi à trouver aucun caractère précis pour distinguer le dinaphtyle des autres carbures d'hydrogène. Nous ne pouvons donc pas affirmer avec certitude son identité avec les dérivés pyrogénés de la naphthaline ou bien de la naphthaline perchlorée, quoique cette identité soit probable.

II. La benzine perchlorée résiste mieux à l'hydrogène que la naphthaline perchlorée. En opérant dans un tube de verre vert, il arrive, en général, que la plus grande partie de la benzine perchlorée traverse sans altération. Cependant une proportion notable se trouve changée en un carbure d'hydrogène, comme il a été dit précédemment.

Pour isoler ce carbure, on lave avec l'alcool absolu froid la matière sublimée dans les allonges adaptées au tube de verre, ainsi que l'anneau de matière condensé à l'extrémité du tube lui-même. Le carbure se dissout, tandis que la benzine perchlorée demeure insoluble dans l'alcool froid. On a soin d'ailleurs de ne pas employer trop d'alcool. On filtre et on ajoute à l'alcool 2 ou 3 volumes d'eau. Le carbure se précipite en abondance; on le laisse se rassembler, puis on le recueille sur un petit filtre, recouvert avec une lame de verre pour empêcher la volatilisation; on l'exprime, on le redissout dans l'alcool ordinaire froid, enfin on le reprécipite par l'eau.

Le nouveau corps se dissout facilement dans l'alcool froid et surtout bouillant, d'où il se dépose en fines et longues aiguilles incolores. Il est fort soluble dans l'éther et dans le toluène. Il se sublime aisément sous l'influence de la chaleur. Il fond au voisinage de 80 degrés. Son odeur rappelle à la fois celle de la naphthaline et celle de l'acide

---

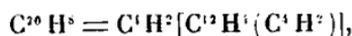
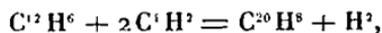
(1) On l'obtient, d'après M. F. Lossen, soit en oxydant la naphthaline au moyen de l'acide chromique, soit en faisant agir le sodium sur la naphthaline bromée. Nous avons préparé le dinaphtyle par oxydation.

pyrogallique brut. Il n'a paru fournir aucun précipité spécial, soit avec l'acide picrique en solution alcoolique, soit avec le réactif anthracéno-nitré.

Ce corps est semblable à la naphthaline par son aspect, son odeur, son point de fusion, sa composition. Cependant une étude plus approfondie nous a montré qu'il en est distinct. Il est également distinct des carbures solides connus, tels que l'anthracène, l'acénaphène, le stilbène, le fluorène, et même le phényle et le chrysène, avec lesquels son origine nous portait d'abord à le comparer. Nous en poursuivons l'étude, malgré les difficultés que présente la préparation de ce nouveau carbure en proportion considérable.

Ce qui nous a engagés à étudier de plus près le carbure formé par la transformation du chlorure de Julin, c'est, d'une part, l'identité incontestable de ce chlorure avec la benzine perchlorée, et, d'autre part, l'impossibilité de former la naphthaline par une transformation de la benzine seule, contrairement aux opinions répandues jusqu'à ces derniers temps.

Insistons sur ce point, qui est fort important dans la théorie des carbures pyrogénés. M. Berthelot a prouvé, par des expériences synthétiques, que la naphthaline résulte de l'association régulière de 1 molécule de benzine avec 2 molécules d'acétylène (ou d'éthylène) :



c'est-à-dire que toutes les fois que la benzine, l'éthylène (ou l'acétylène) se trouvent en réaction à la température rouge, la naphthaline prend naissance. Mais, inversement, lorsqu'on soumet la benzine seule et libre à l'action de la chaleur, on n'obtient pas la moindre trace de naphthaline.

La benzine naissante ne doit donc pas pouvoir fournir davantage de naphthaline. C'est ce qu'il est facile de vérifier dans la distillation sèche des benzoates. Les carbures cris-

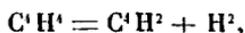
tallisés qui prennent naissance à la fin de la distillation ne renferment pas trace de naphthaline. Mais le principal de ces carbures est constitué par le phényle,  $C^{24}H^{10}$ , c'est-à-dire par un carbure dérivé de 2 molécules de benzine, et qui prend aussi naissance par l'action de la chaleur sur la benzine libre.

De même, la benzine perchlorée, traitée par l'hydrogène, ne fournit pas de naphthaline, ainsi qu'il vient d'être établi; mais elle engendre un carbure nouveau dont l'étude offrira sans doute quelque intérêt théorique.

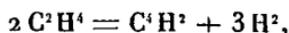
L'identité du chlorure de Julin avec la benzine perchlorée apporte encore une autre preuve à l'appui des nouvelles théories relatives à la formation des carbures pyrogénés.

En effet, la transformation des chlorures de carbone en chlorures de plus en plus condensés et de moins en moins chlorés, c'est-à-dire celle des corps  $C^2Cl^3$ ,  $C^4Cl^3$  et  $C^{12}Cl^6$ , est parallèle à la transformation des carbures d'hydrogène correspondants en carbures de plus en plus condensés et de moins en moins hydrogénés, et spécialement en benzine; c'est ainsi que les carbures  $C^2H^4$  et  $C^3H^3$  fournissent  $C^{12}H^6$ .

Mais, dans la série des carbures d'hydrogène, ces transformations s'opèrent par l'intermédiaire d'un terme fondamental, l'acétylène,  $C^2H^2$ ; c'est d'abord la formation de l'acétylène, par des réactions simples, soit aux dépens de l'éthylène :



soit aux dépens du formène :



et c'est ensuite la métamorphose polymérique du même acétylène :



qui permettent d'interpréter la production de la benzine.

Au contraire, dans la série des chlorures de carbone, il

nous manque encore le terme fondamental correspondant à l'acétylène,  $C^4Cl^2$ , c'est-à-dire l'acétylène perchloré, lequel se transformerait sans doute en chlorure de Julin,  $C^{12}Cl^6$ .

### CHAPITRE III.

#### CHLORURES DE BENZINE ET DE BENZINES CHLORÉES <sup>(1)</sup>.

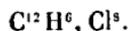
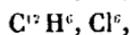
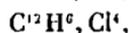
##### I. — *Chlorures de benzine.*

J'ai déjà dit précédemment, à propos des méthodes de préparation (p. 21), que, lorsqu'on fait agir le chlore sur la benzine au soleil, il se forme plusieurs composés d'addition, mais qu'un seul se produit en quantité suffisante pour qu'on puisse l'isoler et l'étudier : c'est le trichlorure de benzine,  $C^{12}H^6Cl^3$ , qu'a décrit Mitscherlich.

A chaud, on n'obtient pas un résultat qui diffère notablement du précédent, ainsi que l'a vu M. Lesimple <sup>(2)</sup>.

Enfin, dans la vapeur surchauffée, la réaction donne fort peu de produit (p. 22).

Le procédé de préparation des chlorures de benzine qui donne les meilleurs résultats est celui M. Church <sup>(3)</sup> : il consiste à faire agir sur la benzine le chlore naissant que fournit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. J'ai constaté qu'on peut ainsi obtenir la série complète des chlorures :




---

<sup>(1)</sup> Je veux résumer dans ce Chapitre et dans le suivant diverses recherches qui font suite aux précédentes. Ces recherches sont encore incomplètes; je désire cependant faire connaître quelques-uns des faits qu'elles m'ont amené à connaître, ces faits me paraissant acquérir un certain intérêt de leur rapprochement avec ceux qui ont été rapportés plus haut. Je continue d'ailleurs cette étude.

<sup>(2)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122.

<sup>(3)</sup> *Bulletin de la Société chimique* (1863), p. 460.

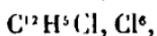
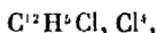
J'ai isolé les premiers termes de cette série ; mais, comme leur étude n'est pas terminée, je me borne actuellement à mentionner que le dédoublement de ces corps par une distillation sur la baryte ou la chaux caustiques donne des benzines chlorées qui me paraissent, à premier examen, identiques avec celles de la série A. Il est certain que des recherches attentives sont indispensables pour juger une question aussi délicate ; ce n'est donc qu'avec réserve que j'indique ce premier résultat.

## II. — *Chlorures de benzine monochlorée.*

Lorsque, dans un flacon de verre incolore plein de chlore sec, on verse une certaine quantité de benzine monochlorée et qu'on expose le tout au soleil, le vase se remplit aussitôt d'épaisses vapeurs blanches, un dégagement notable de chaleur se produit, et le chlore se trouve assez rapidement absorbé, surtout si l'on a soin de promener fréquemment le liquide sur les parois du flacon, de manière à faciliter la volatilisation. Quand la benzine monochlorée a été ajoutée en excès, tout le gaz a bientôt disparu, et le produit de la réaction est un liquide huileux et épais. Quand, au contraire, c'est le chlore qui domine, en même temps que ce gaz disparaît, de l'acide chlorhydrique prend naissance, indiquant nettement qu'une substitution se produit ; lorsque l'action est terminée, on observe, comme dans le cas précédent, un liquide huileux et épais, mais il est ici mélangé d'un corps cristallisé. Les deux produits possèdent une odeur toute particulière, extrêmement pénétrante et tenace, qui rappelle celle des moisissures. A l'aide d'un peu d'alcool, on les enlève très-bien du flacon dans lequel on les a formés.

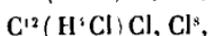
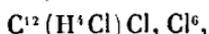
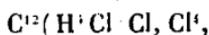
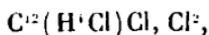
Le premier, c'est-à-dire le produit de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, sans excès de chlore, est, ainsi que le prouveront les expériences suivantes, un

mélange de quatre combinaisons :



Ces composés résultent de l'addition du chlore à la benzine monochlorée.

Le second produit, c'est-à-dire celui de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, avec excès de chlore, renferme, en outre des composés ci-dessus, les corps qui en dérivent par substitution du chlore à l'hydrogène, tels que les suivants :



et peut-être d'autres encore provenant de substitutions plus avancées.

Ayant commencé mes recherches avec cette idée préconçue que des produits d'addition tels que ceux que j'ai cités en premier lieu devaient être cristallisés, idée tirée de l'analogie du chlorure de benzine de Mitscherlich,  $C^{12}H^6Cl^6$ , j'ai, pour obtenir des corps de ce genre, ajouté un grand excès de chlore, de telle sorte que les matériaux qui m'ont servi pour les expériences dont je rends compte appartenaient à ce second ordre de réactions : ils étaient tous riches en produits de chloruration avancée et en produits mixtes d'addition et de substitution.

J'ai commencé par séparer les cristaux en recueillant ceux-ci et en les égouttant sur un entonnoir, puis en les lavant avec de l'alcool froid. La partie huileuse que l'on isole ainsi est, comme je l'ai dit, très-épaisse ; elle est également très-dense. La chaleur l'altère facilement ; lorsqu'on cherche à la distiller, elle se détruit en donnant de l'acide

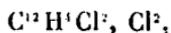
chlorhydrique et des benzines chlorées. La potasse alcoolique détermine son dédoublement dans le même sens. Refroidie dans le voisinage de zéro, elle ne se solidifie pas, même après un temps assez long.

N'ayant pas à ma disposition, au moment où j'ai fait mes recherches, une quantité suffisante de ce produit pour chercher une méthode de séparation des diverses substances qui le composent, j'ai dû remettre à une époque plus favorable l'étude de ce côté de la question, et je me suis borné à isoler les benzines chlorées qu'engendre la potasse alcoolique en réagissant sur le mélange. L'étude de ces benzines chlorées, qui fait l'objet du Chapitre IV, montrera, je pense, que l'existence des corps dont je viens de parler peut être considérée comme parfaitement démontrée.

J'ajouterai que la benzine monochlorée, traitée par le chromate de potasse et l'acide chlorhydrique, donne, comme la benzine, mais moins facilement, des composés d'addition.

### III. — *Chlorures de benzine bichlorée.*

J'ai dit plus haut que le chlore réagit au soleil sur la benzine bichlorée A, en formant, d'abord des produits liquides, puis, lorsque le chlore est en plus grande proportion, des produits cristallisés. J'ai ajouté que les corps qui prennent naissance dans cette réaction sont des composés d'addition, des chlorures de benzine bichlorée :



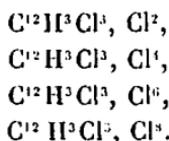
Ces chlorures se forment assez lentement ; j'ai réussi cependant à les préparer en quantité suffisante pour pouvoir les étudier.

Traités par la potasse alcoolique, ils se scindent en benzines chlorées et en acide chlorhydrique. Il sera intéressant de savoir quelle est la nature de ces benzines chlorées, quelles relations d'isomérisie ou d'identité les rattachent aux benzines chlorées actuellement connues. Ce sont là des questions auxquelles je serai bientôt en mesure de répondre.

#### IV. — Chlorures de benzine trichlorée.

La benzine trichlorée A, dans les mêmes conditions, conduit à un résultat identique, qui cependant est plus frappant que dans le cas de la benzine bichlorée. En effet, tandis que, au soleil, la benzine trichlorée est liquide, les composés, auxquels elle donne naissance par une chloruration avancée, sont en cristaux remarquables, en lames longues de plusieurs centimètres qui s'étalent sur la paroi du flacon.

Il se forme ainsi la série des chlorures de benzine trichlorée :



Ayant préparé une grande quantité de ces chlorures, je les étudierai en même temps que ceux de benzine bichlorée. Comme ces derniers, ils se dédoublent en acide chlorhydrique et en benzines chlorées, dont il sera utile de déterminer la nature.

#### V. — Chlorures de benzine quadrichlorée, de benzine quintichlorée et de benzine perchlorée.

Les benzines quadrichlorée et quintichlorée sont tellement peu volatiles, que les expériences précédentes, répétées avec elles, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Toutefois, il est certain que ces corps sont susceptibles

d'addition : si, en effet, on les expose au soleil dans une atmosphère de chlore pendant plusieurs mois, le chlore est absorbé sans dégagement d'acide chlorhydrique, et des produits huileux prennent naissance. Ces produits sont évidemment des chlorures, puisqu'ils sont décomposés par la potasse alcoolique.

Peut-être arriverait-on à un meilleur résultat, en opérant à une température élevée?

La benzine perchlorée doit, d'après la théorie, se conduire de même. Cependant toutes les expériences que j'ai faites jusqu'ici pour arriver à la chlorurer ont été négatives.

#### VI. — *Trichlorure de benzine monochlorée chloré.*

Je vais maintenant étudier l'un des chlorures de benzine chlorée chlorés dont j'ai signalé déjà l'existence en parlant des chlorures de benzine monochlorée. Ce corps est constitué par les cristaux qui se forment lorsque le chlore en excès agit au soleil sur la benzine monochlorée.

Ces cristaux, séparés du produit huileux qui les accompagne, sont purifiés de la manière suivante. On les lave d'abord, comme je l'ai dit, avec de l'alcool froid, puis on les fait cristalliser plusieurs fois dans du chloroforme bouillant. Ils sont alors parfaitement incolores et nacrés. Si l'on a opéré convenablement, leurs formes sont assez nettes pour qu'il soit aisé de les déterminer. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques de  $112^{\circ}30'$ , dans lesquels la base  $p$  fait avec les faces  $m$  un angle de  $108^{\circ}35'$ . Leur point de fusion ne peut être déterminé exactement : ils se décomposent à une température inférieure. A  $250$  degrés, ils ne fondent pas encore ; mais, dès une température plus basse, ils donnent, en se détruisant, un produit plus fusible qui les mouille (benzine quintichlorée A) et de l'acide chlorhydrique. Ce fait peut, à première vue, faire croire à une fusion.

Leur composition peut être représentée par la formule  $C^{12}H^1Cl^8$ , et leur mode de formation par la relation  $C^{12}(H^1Cl)Cl, Cl^6$ . Ce corps n'est autre chose, en effet, que le composé par addition  $C^{12}H^5Cl, Cl^6$ , dans lequel un équivalent d'hydrogène a été remplacé par du chlore.

Les analyses suivantes justifient cette manière de voir :

I.	0,3305	de matière	ont donné	0,2402	$C^2O^4$	et	0,0512	$H^2O$
II.	0,5665		»	0,4057	»		0,0821	
III.	0,2568		»	0,8132	AgCl			
IV.	0,2205		»	0,7001	»			

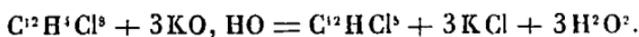
En centièmes :

	$C^{12}H^4Cl^8$	I.	II.	III.	IV.
C. . . . .	20,00	19,82	19,53	»	»
H. . . . .	1,11	1,72	1,61	»	»
Cl. . . . .	<u>78,89</u>	»	»	78,34	78,55
	100,00				

Et si, en raison de l'équivalent élevé de ce corps, quelque doute pouvait exister sur sa composition, ce doute me semble ne devoir pas subsister en présence de la nature du dédoublement que la potasse alcoolique fait éprouver au composé en question. Chauffe-t-on, en effet, celui-ci en présence du réactif que nous venons de citer, il se dédouble en acide chlorhydrique, qui forme du chlorure de potassium, et en benzine quintichlorée identique avec celle que j'ai découverte en faisant réagir le chlorure d'iode sur la benzine. Ce produit présente les caractères suivants : il est soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse cristalliser en longues aiguilles par le refroidissement, et extrêmement soluble dans le sulfure de carbone ; il fond à 74 degrés, et donne avec l'acide nitrique un dérivé nitré très-remarquable, identique avec celui qui a été décrit à la page 105.

J'ai contrôlé les mêmes résultats d'une autre manière, en prenant un poids déterminé du composé cristallisé primitif, en le traitant par la potasse alcoolique et en dosant

à l'état de chlorure d'argent le chlore transformé en chlorure de potassium d'après la réaction suivante :



La théorie indique 29,58 pour 100 de chlore ; j'ai trouvé 31,1 en moyenne. Ce chiffre, très-voisin du chiffre théorique, paraîtra satisfaisant, si l'on considère que la réaction précédente est accompagnée de diverses réactions secondaires, dénoncées par la coloration de la liqueur et susceptibles d'influer sensiblement sur un semblable contrôle. Ce chiffre est d'ailleurs beaucoup plus conforme à l'interprétation que j'ai donnée qu'à toute autre.

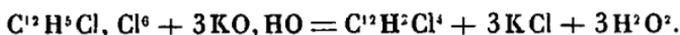
M. Otto (<sup>1</sup>), dans un travail relatif à l'action du chlore sur le sulfobenzide, travail que j'aurai occasion de citer plusieurs fois, a émis cette opinion, que : ce composé se détruit sous l'influence du chlore en donnant, entre autres produits, de la benzine monochlorée, laquelle est elle-même attaquée par le chlore mis en excès. L'identité de quelques-unes des réactions que j'ai obtenues avec celles décrites par M. Otto me semble venir à l'appui des inductions de cet habile chimiste.

Toutefois, il est entre nos observations une divergence qu'il me paraît utile de signaler. Elle porte sur les cristaux auxquels j'attribue la formule  $\text{C}^{12}(\text{H}^3\text{Cl})\text{Cl}, \text{Cl}^n$ , ou  $\text{C}^{12}\text{H}^3\text{Cl}^8$ , formule à l'égard de laquelle je ne saurais avoir la moindre incertitude. Or ces cristaux me semblent identiques avec ceux que M. Otto a désignés dans son Mémoire sous le nom de *cristaux B* et auxquels il assigne la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Cl}^7$  ; la description de ces derniers s'applique parfaitement au corps que j'ai entre les mains. D'ailleurs, les chiffres des analyses de M. Otto sont aussi rapprochés des nombres que donne la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^3\text{Cl}^8$  que de ceux qui correspondent à  $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Cl}^7$  ; par rapport à la dernière for-

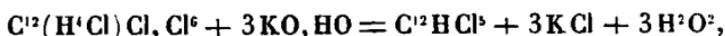
<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 105 (1867).

mule, les dosages de carbone sont trop faibles et ceux de chlore trop forts.

Cependant, quelque probable que soit l'identité des cristaux de M. Otto et des miens, il est bon de faire une réserve. D'une part, en effet, je n'ai pas isolé le chlorure de benzine chlorée  $C^{13}H^5Cl, Cl^6$ , et, quoique diverses observations me portent à penser le contraire, il ne serait pas impossible que ses analogies avec le chlorure de benzine chloré  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$ , fussent nombreuses. D'autre part, M. Otto attribue à la combinaison qu'il a observée une forme dérivée du prisme droit à base carrée, tandis que la mienne constitue des prismes rhomboïdaux obliques. La différenciation serait facile à établir : si les cristaux de M. Otto ont bien la formule qu'il leur attribue, ils donneront, lorsqu'on les traitera par la potasse alcoolique, de la benzine quadrichlorée (très-probablement la variété B, fusible à + 35 degrés, qui est décrite p. 133) :



Dans l'autre cas, ils donneront de la benzine quintichlorée :



comme je l'ai dit plus haut.

## CHAPITRE IV.

### BENZINES CHLORÉES B.

#### I. — Préparation.

Une seconde série de benzines chlorées peut être obtenue par le dédoublement des chlorures de benzine monochlorée. Je désignerai par la lettre B, pour les distinguer de leurs isomères, les corps qui en font partie. Voici comment on peut opérer pour préparer ces nouveaux dérivés.

Lorsqu'à une dissolution alcoolique du mélange huileux de chlorures de benzine monochlorée (p. 125), on ajoute

un excès de potasse et qu'on chauffe légèrement, une réaction très-vive se produit, la masse se colore, et un dégagement de chaleur considérable détermine l'ébullition du liquide. Quand cette action a diminué d'intensité, on termine l'opération en chauffant quelque temps le mélange. On obtient ainsi une solution alcoolique fortement colorée en brun. On précipite par un grand excès d'eau. Un liquide huileux très-dense et mélangé de cristaux tombe au fond du vase; il se sépare facilement; on le recueille, on le lave à l'eau, on le sèche.

La liqueur aqueuse qui le surnageait est chargée de substances diverses; elle abandonne à l'éther des matières cristallisées, parmi lesquelles se trouvent des phénols chlorés.

Quant au liquide insoluble dans l'eau et séché, on le soumet à la distillation fractionnée. Après un certain nombre de séparations, on distingue les produits suivants : vers 140 degrés, une assez grande quantité de benzine monochlorée non attaquée; vers 175 degrés, quelques grammes d'un liquide présentant la composition de la *benzine bichlorée*; vers 210 degrés, un liquide laissant déposer par le froid quelques cristaux et présentant la composition de la *benzine trichlorée*; vers 245 degrés, un liquide cristallisable à la température ordinaire et constitué en très-grande partie par une *benzine quadrichlorée*; vers 275 degrés, une masse solide et cristallisée dont la composition correspond à la *benzine quintichlorée*; enfin, au-dessus de cette température, un mélange du produit précédent et d'une petite quantité de *benzine perchlorée*.

## II. — *Benzine bichlorée.*

Le liquide, dont le point d'ébullition est voisin de 175 degrés, est constitué presque entièrement par une benzine bichlorée qui me paraît isomérique avec celle que j'ai décrite précédemment. Elle se distingue de celle-ci par

une fusibilité beaucoup plus grande : elle fond au-dessous de zéro, tandis que son isomère fond à + 53 degrés. J'ai actuellement à ma disposition une trop petite quantité de ce produit pour pouvoir en faire une étude approfondie. J'attendrai donc pour le décrire.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse d'un chlorure de benzine chlorée  $C^{12}H^5Cl, Cl^2$  :

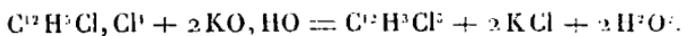


### III. — Benzine trichlorée.

Je dirai la même chose d'une benzine trichlorée différente de celle que j'ai fait connaître ci-dessus.

Ce qui distille vers 210 degrés paraît être un mélange de deux benzines trichlorées : l'une, identique avec celle décrite par Mitscherlich, est liquide et provient de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine.  $C^{12}H^6Cl^6$ , lequel provient lui-même de l'action du chlore sur une petite quantité de benzine que renfermait la benzine monochlorée employée. Ce produit a encore une autre origine possible : il peut dériver d'un bichlorure de benzine monochlorée chloré  $C^{12}(H^5Cl)Cl, Cl^2$ , qui, à juger par plusieurs faits rapportés plus loin, a pu se former en petite quantité dans le mélange.

L'autre benzine trichlorée fond au contraire à une température voisine de 60 degrés. Elle me paraît résulter de l'action de la potasse sur le chlorure de benzine chloré  $C^{12}H^5Cl, Cl^3$  :



J'y reviendrai.

### IV. — Benzine quadrichlorée.

Ce qui passe de 245 à 250 degrés est beaucoup plus abondant que les produits précédents. Ce n'est autre chose

qu'une benzine quadrichlorée, isomérique avec celle de la première série, souillée par des traces de composés supérieurs et inférieurs, et par une petite quantité de son isomère.

La purification de ce corps est assez facile : il est, en effet, soluble dans l'alcool tiède, tandis que les composés qui sont mélangés avec lui le sont beaucoup moins. Il suffit donc de le faire cristalliser plusieurs fois dans ce véhicule pour l'avoir parfaitement pur. Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,4115	de matière ont fourni	0,4980	$C^2O^1$	et	0,0430	$H^2O^2$
II.	0,3252	"	0,8630	AgCl.			
III.	0,2121	"	0,5616	"			

En centièmes :

	$C^{12}H^5Cl^4$ .	I.	II.	III.
C.....	33,33	33,01	"	"
H.....	0,93	1,16	"	"
Cl.....	65,74	"	65,66	65,52
	<hr/>			
	100,00			

Cependant il faut remarquer que cette analyse, prise isolément, ne serait pas absolument décisive, puisqu'il s'agit d'un corps qui peut être mélangé à des produits conduisant, à très-peu près, aux mêmes résultats analytiques que lui.

Cette benzine quadrichlorée est en belles aiguilles longues, brillantes et nacrées. Elle fond à 35 degrés et bout vers 253. Son odeur n'est pas désagréable, mais ne s'éloigne cependant pas beaucoup de celle des composés voisins. Elle se dissout bien dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans le même liquide froid. L'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine chlorée,  $C^{12}H^5Cl$ ,  $Cl^6$ . Il est isomérique avec la benzine quadrichlorée A, obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, car cette

dernière benzine chlorée fond à 139 degrés, est à peine soluble dans l'alcool, même bouillant, et est aussi beaucoup moins soluble dans l'éther. Au contraire, la nouvelle benzine quadrichlorée préparée par la décomposition du chlorure de benzine chlorée,  $C^{12}H^5Cl, Cl^6$ , est identique avec celle que M. Otto a obtenue récemment par l'action du chlore sur le sulfobenzide (<sup>1</sup>).

Le perchlorure d'antimoine la transforme en une benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique avec la benzine hexachlorée A, c'est-à-dire avec celle que donne son isomère dans les mêmes conditions.

#### V. — *Benzine quintichlorée.*

Le produit le plus abondant de tous est celui qui distille vers 270 degrés. C'est une masse solide et cristallisée, formée par le mélange de deux benzines quintichlorées différentes. L'une, identique avec la benzine quintichlorée A, est fusible à 74 degrés et soluble dans l'alcool chaud. L'autre, isomérique avec la précédente, n'est fusible qu'à une température beaucoup plus élevée et est presque insoluble dans l'alcool chaud.

Pour les séparer, on verse le mélange fondu dans de l'alcool bouillant : celui-ci dissout la première et laisse sous forme pulvérulente la seconde, que l'on sépare par filtration. Les solutions alcooliques de la première ayant la propriété de dissoudre une petite quantité de l'autre, on purifie celle-là par des cristallisations dans des liqueurs non saturées.

Quant à la benzine quintichlorée peu soluble, on l'obtient pure par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, qui, bouillant, la dissout assez bien et la laisse déposer par le refroidissement, tandis qu'il dissout, même à froid, une quantité notable de la première.

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*

La benzine quintichlorée B m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4225	de matière ont fourni	0,4395	$C^2O^4$	et	0,0308	$H^2O^2$
II.	0,2270	»	0,6492	AgCl			
III.	0,2932	»	0,8367	»			

En centièmes :

	$C^{11}HCl^3$ .	I.	II.	III.
C.....	28,74	28,37	»	»
H.....	0,40	0,81	»	»
Cl.....	70,86	»	70,76	70,61
	<u>100,00</u>			

La benzine quintichlorée B se présente sous la forme de cristaux extrêmement fins et soyeux, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther froids, solubles dans la benzine et le chloroforme.

Leur température de fusion est 175 degrés, lorsqu'on les plonge instantanément dans un bain chauffé à ce point. Après fusion et solidification, ils ne fondent plus que vers 198 degrés et se solidifient à une température à peine inférieure. Quand, au contraire, on les plonge dans un bain dont on élève lentement la température, ils éprouvent peu à peu une modification analogue, et leur point de fusion s'élève lentement vers la même limite. On a déjà rapporté différents faits du même genre, pour certains corps gras.

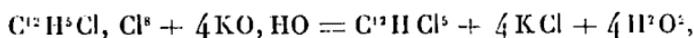
Cette benzine quintichlorée paraît identique avec celle que M. Otto a obtenue, en faisant agir le chlore sur le sulfobenzide <sup>(1)</sup>.

Traitée par le perchlorure d'antimoine, elle se transforme en benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique avec celle que donne son isomère A traité de la même manière.

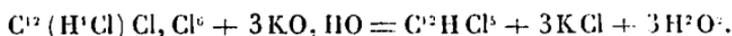
J'explique la formation simultanée de ces deux benzines

(1) *Loc. cit*

quintichlorées, en rapportant la seconde à la décomposition par la potasse d'un tétrachlorure de benzine monochlorée,  $C^{12}H^5Cl, Cl^8$  :



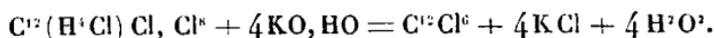
et la première à celle d'un trichlorure de benzine monochlorée chloré,  $C^{12}(H^3Cl)Cl, Cl^6$ , dont j'ai décrit plus haut (p. 128), les propriétés et les réactions :



#### VI. — Benzine hexachlorée.

Quant au mélange, peu abondant d'ailleurs, qui passe à une température plus élevée, il renferme, en outre des deux benzines quintichlorées, une petite quantité de benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique à celle qu'engendre l'action du chlorure d'iode ou du perchlorure d'antimoine sur la benzine.

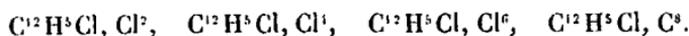
Ce corps semble dériver d'un tétrachlorure de benzine monochlorée chloré,  $C^{12}(H^3Cl)Cl, Cl^8$ , d'après la réaction suivante :



#### VII. — Isomérisie des benzines chlorées A et des benzines chlorées B.

Les faits que j'ai rapportés dans le Chapitre précédent sur le trichlorure de benzine monochlorée chloré (p. 128), me paraissent constituer une démonstration de la théorie par laquelle j'explique la formation des nouveaux dérivés chlorés de la benzine.

En effet, j'ai admis que l'addition du chlore à la benzine monochlorée donne d'abord naissance aux chlorures suivants :



Ces chlorures respectifs peuvent, en perdant 1, 2, 3, 4 équivalents d'acide chlorhydrique, se transformer en benzines chlorées



isomériques avec celles qui dérivent de l'action du chlorure d'iode sur la benzine. L'isomérisie de ces nouveaux corps s'expliquerait en admettant qu'ils conservent quelque chose du groupement des divers chlorures de benzine qui les ont engendrés (*kénomérie*).

Il résulte encore de mes observations, à juger du moins par le corps  $C^{12}(H^1Cl)Cl, Cl^6$ , que, lorsque l'addition se complique d'une substitution, on est conduit, par un dédoublement du même ordre, à des benzines chlorées identiques avec celles que j'ai désignées par A ; en un mot, on retombe sur les produits de substitution directe. Cette généralisation, que je me propose de vérifier, paraît légitimée par la présence de quantités notables de benzines chlorées A dans tous les produits qui résultent de l'action de la potasse alcoolique sur les chlorures.

Il est encore une question qui me semble mériter qu'on s'y arrête ici un instant.

Je viens d'expliquer par la *kénomérie* l'isomérisie des benzines chlorées A et B. Si cette explication est exacte, si les benzines chlorées B ont conservé quelque chose de la constitution moléculaire de leurs générateurs, elles doivent correspondre à un équilibre moléculaire différent de celui de la benzine, ou, autrement dit, ces corps ne sont pas véritablement des benzines chlorées.

Or, il ne semble pas qu'il en soit de même avec toutes les benzines chlorées obtenues par dédoublement. Ainsi, j'ai vu que les benzines monochlorée et bichlorée, préparées par dédoublement des chlorures de benzine  $C^{12}H^6, Cl^2$  et  $C^{12}H^6, Cl^4$ , paraissent identiques avec les benzines mo-

nochlorée et bichlorée obtenues par substitution directe. Ainsi encore, j'ai cité plus haut (p. 89) une observation du même genre, que j'ai faite pour la benzine trichlorée de Mitscherlich, dérivée du trichlorure de benzine  $C^{12}H^6, Cl$ .

Sans développer quant à présent ce nouvel ordre de résultats dont j'ai dit précédemment quelques mots et sur lequel j'ai réuni déjà un grand nombre d'observations, je puis du moins faire observer que, dans ces différents cas, les produits de dédoublement des chlorures de benzine sont identiques avec les produits de substitution directe, et, par conséquent, qu'ils n'ont rien conservé de la constitution de leurs générateurs. De telle sorte que, si l'on admet la théorie que j'ai donnée pour expliquer l'isomérisie des benzines chlorées B, il faut admettre de plus que la kénomérie ne persiste pas dans les benzines chlorées dérivées des chlorures de benzines, qu'elle est détruite par un mouvement moléculaire qui accompagne le dédoublement. C'est là, il faut le reconnaître, une seconde hypothèse qui vient au secours de la première.

Quoi qu'il en soit, cette différence remarquable entre les produits d'addition de la benzine et ceux de la benzine monochlorée, me semble mériter une étude approfondie. Cette étude, dont je m'occupe actuellement, pourra tirer des renseignements précieux de la connaissance des chlorures de benzines bichlorée et trichlorée dont j'ai fait connaître l'existence (p. 128 et 127). Il y a là des rapprochements à faire qui me paraissent d'une grande importance.

A d'autres points de vue, quelques conséquences me semblent encore pouvoir être tirées de ce qui précède.

D'une part, l'isomérisie des composés A formés par substitution, avec les composés B formés par kénomérie, justifie les considérations que j'ai développées au commencement de cette thèse, ainsi que la règle que je me suis posée

de préparer par une méthode unique et constante, les corps dont je veux comparer les propriétés physiques. Si, en effet, on néglige cette précaution, on obtient des combinaisons dont on ne saurait établir nettement l'origine, ou qui ne peuvent être régulièrement comparées à d'autres dont elles ne sont pas, à proprement parler, les analogues.

D'autre part, l'existence de deux benzines quintichlorées, existence établie par les expériences de M. Otto et par les miennes, est en opposition avec la manière de voir de M. Kekulé sur la constitution des substances aromatiques. « La théorie indique, dit M. Kekulé <sup>(1)</sup>, qu'il ne peut exister qu'une modification de la benzine monochlorée et pentachlorée, mais plusieurs modifications isomériques (probablement trois) pour les benzines bi, tri et tétrachlorées. » D'ailleurs, l'existence de tous les composés d'addition de la benzine et des benzines chlorées, et on vient de voir qu'il y en a un grand nombre, ne saurait s'expliquer dans la théorie de cet éminent chimiste. D'après son interprétation, on ne pourrait considérer les corps en question comme des substances aromatiques, puisque la benzine, étant un corps saturé, ne pourrait donner lieu à des composés par addition sans un changement de constitution moléculaire; c'est-à-dire que les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée seraient en dehors de la définition des substances aromatiques qui fait la base de la théorie. Il en serait de même des benzines chlorées elles-mêmes lorsqu'elles dérivent de ces chlorures réputés anormaux, si tant est qu'elles conservent alors quelque chose de la constitution moléculaire de ceux-ci, ainsi que cela paraît arriver pour les benzines chlorées B. En tout cas, les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée se trouvent en effet en dehors de la règle. Or, ne serait-on pas

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. III, p. 101 (1865).

en droit de s'étonner de voir ranger ces composés dans une série autre que celle de la benzine?

En somme, il y a là un groupe de faits qui me paraissent en désaccord avec la théorie de M. Kekulé.

Depuis que j'ai publié pour la première fois ces observations, on m'a répondu par l'objection suivante.

Il se pourrait, a-t-on dit, que la seconde benzine quintichlorée fût un polymère de la première. Dans ce cas, son existence ne saurait être en opposition avec la manière de voir de M. Kekulé.

Il est vrai que je n'ai pas déterminé la densité de vapeur des benzines quintichlorées, par cette raison, rapportée plus haut, que ces corps se décomposent à une température très-peu supérieure à celle de leur ébullition. Mais, à défaut de la densité de vapeur, il y a une considération qui ne permet pas de croire à la polymérie des composés qui nous occupent. Toujours, en effet, les polymères ont des points d'ébullition extrêmement différents : c'est là un fait constant. Or, les benzines chlorées de la série B bouillent très-sensiblement aux mêmes températures que celles qui leur correspondent dans la série A ; les différences observées entre ces températures ne dépassent jamais un très-petit nombre de degrés et restent toutes dans les limites de l'écart qui existe d'habitude entre les points d'ébullition des isomères véritables. Ainsi donc, bien qu'en principe l'hypothèse objectée soit possible, bien qu'on doive admettre que la benzine, que je viens de montrer être un corps incomplet, est susceptible de fournir des polymères, il n'en est pas moins établi que cette hypothèse ne s'applique pas aux corps en question.

Mais il y a plus : la polymérie des deux benzines quintichlorées fût-elle démontrée, elle ne serait pas un appui pour la théorie que je discute. Elle prouverait, au contraire, une fois de plus son inexactitude. N'est-il pas évident, en effet, qu'un composé saturé, c'est-à-dire incapable de s'unir à

un corps quelconque, ne peut pas davantage se combiner à lui-même pour donner naissance à des polymères? Si donc la polymérie supposée existait, elle montrerait de nouveau que la benzine n'est pas un corps saturé : conclusion précisément contraire à la base de la théorie de M. Kekulé.

## CHAPITRE V.

### COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

Je vais maintenant comparer entre elles les propriétés physiques des composés que je viens de décrire, et chercher à mettre en évidence les changements successifs que produit la substitution du chlore ou de la molécule ( $AzO^1$ ) à l'hydrogène dans ces composés. Les corps précédents, ayant été obtenus dans des conditions identiques pour une même série, ayant été préparés au moyen d'une seule et même réaction, ayant, en un mot, la même constitution, me paraissent dans des conditions extrêmement favorables pour effectuer une semblable comparaison. Cette précaution, presque toujours négligée, est, je le répète, d'une certaine importance; je crois pouvoir dire que les résultats nouveaux auxquels m'a conduit cette étude systématique doivent être attribués au compte que j'en ai tenu, c'est pourquoi je me permets d'y insister.

#### I. — *Points d'ébullition.*

Si l'on compare entre elles les diverses températures d'ébullition des composés chlorés de la benzine qui composent la série unique que l'on obtient par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, on voit qu'en général ces températures vont en s'élevant à mesure que l'on passe d'un composé à un autre de substitution plus avancée :

	Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$ .....	80°,5 (1)	} ... 52°,5 ... 38 ... 35 ... 34 ... 32 ... 54
$C^{12}H^5Cl$ .....	133	
$C^{12}H^4Cl^2$ .....	171	
$C^{12}H^3Cl^3$ .....	206	
$C^{12}H^2Cl^4$ .....	240	
$C^{12}HCl^5$ .....	272	
$C^{12}Cl^6$ .....	326	

Pour les termes moyens de la série, cette élévation est sensiblement régulière, mais cependant de plus en plus faible à mesure que les corps sont plus chlorés : 38°, 35°, 34°, 32°. Elle est de 34°,5 en moyenne. Pour les deux termes extrêmes, il n'en est pas de même : les différences. 52°,5 et 54°, sont très-éloignées des précédentes. D'un autre côté, elles sont à peu près égales entre elles.

Il y a donc une différence entre l'action qu'exercent sur la molécule les première et dernière substitutions et celle qu'exercent les substitutions intermédiaires. C'est là un fait sur lequel je désire appeler l'attention.

Malgré que les séries complètes avec lesquelles on peut faire des comparaisons soient encore extrêmement rares, il est cependant possible d'affirmer que ce fait n'est pas isolé et propre, en quelque sorte, aux composés chlorés de la benzine. Ainsi les composés bromés de ce carbure offrent des variations du même ordre dans leurs points d'ébullition :

	Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$ ..... (M. H. Kopp).	80°,5	} ... 75°,5 ... 62 ... 57
$C^{12}H^5Br$ ..... (M. Mayer)...	156	
$C^{12}H^4Br^2$ ..... ( Id. )...	218	
$C^{12}H^3Br^3$ ..... ( Id. )...	275	

(1) D'après M. H. Kopp.

De même encore pour les composés iodés :

	Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$ ..... (M. H. Kopp).	80°,5	} ... 107°,5 } ... 89
$C^{12}H^5I$ ..... (M. Kekulé)....	188	
$C^{12}H^4I^2$ ..... ( Id. )....	277	

Mais, dans ces deux cas, l'élément substitué étant autre que le chlore, les valeurs absolues des différences sont autres que celles que l'on observe dans le premier.

Aussi l'analogie est-elle plus frappante si on compare, au même point de vue, les températures d'ébullition des composés chlorés du toluène : les chiffres qui représentent les variations sont alors presque identiques avec ceux que j'ai indiqués tout à l'heure pour les composés chlorés de la benzine :

	Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{14}H^8$ ..... (M. Beilstein)...	111°	} ... 59" } ... 31 } ... 39 } ... 30 } ... 30
$C^{14}H^7Cl$ .... (M. H. Deville) .	170	
$C^{14}H^6Cl^2$ .... (M. Beilstein)...	201	
$C^{14}H^5Cl^3$ .... (M. Naquet)....	240	
$C^{14}H^4Cl^4$ .... (M. Beilstein)...	270	
$C^{14}H^3Cl^5$ .... (M. Naquet)....	300	

La similitude doit paraître d'autant plus grande qu'il faut tenir compte des différences qui existent entre les modes de préparation adoptés pour ces divers composés, lesquels peuvent, dès lors, appartenir à des séries isomériques différentes.

Mais il y a plus : dans la série grasse, comme dans la série aromatique, on observe les mêmes particularités.

La série des composés chlorés de la liqueur de Hollandais, qui est l'une des mieux étudiées, conduit, en effet, à un résultat du même genre :

		Températures d'ébullition.	Différences.
Chlorure d'éthylène,	$C^2H^4, Cl^2$ . . . (M. Dumas)...	85°	} ... 30° ... 20 ... 19 ... 28
» chloré,	$C^2H^3Cl, Cl^2$ . (M. Regnault).	115	
» bichloré,	$C^2H^2Cl^2, Cl^2$ . ( Id. ).	135	
» trichloré,	$C^2HCl^3, Cl^2$ . (M. I. Pierre).	153,8	
» perchloré,	$C^2Cl^4, Cl^2$ . . (M. Regnault).	182	

Les substitutions extrêmes élèvent les points d'ébullition de quantités sensiblement égales entre elles : de 30 et de 28 degrés, soit de 29 degrés environ. Les substitutions moyennes les élèvent aussi de quantités sensiblement égales entre elles, mais très-notablement plus faibles que les premières : de 20 et 19 degrés, soit de 19 degrés et demi environ.

De même pour le bromure de propylène et ses dérivés bromés :

		Températures d'ébullition.	Différences.
Bromure de propylène,	$C^3H^6, Br^2$ . . . (M. Cahours).	144°	} ... 51° ... 31 ... 29
»	$C^3H^5Br, Br^2$ . ( Id. ).	195	
»	$C^3H^4Br^2, Br^2$ . ( Id. ).	226	
»	$C^3H^3Br^3, Br^2$ . ( Id. ).	255	

Il semble en somme, comme je l'ai dit, que la première substitution et la dernière font éprouver à la molécule des changements d'équilibre analogues l'un à l'autre, mais différents de ceux qui proviennent des substitutions intermédiaires.

Le nombre des observations susceptibles de se prêter à la comparaison est trop restreint pour qu'on puisse établir cette particularité d'une manière plus précise. A la vérité, la généralité des points d'ébullition des carbures d'hydrogène chlorés et bromés varie dans ce sens; mais le nombre des termes connus dans chaque série est trop restreint pour qu'on puisse en tirer une conclusion.

Je crois d'ailleurs que les exemples que je viens de citer

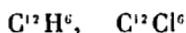
suffisent pour démontrer que ce n'est pas une simple coïncidence qui donne aux faits cette forme spéciale.

Ce point établi, on peut en tirer une conséquence qui me paraît très-digne d'attention. Jusqu'ici on admettait que la substitution d'un élément à un autre, dans un même carbure d'hydrogène, élève la température d'ébullition de celui-ci d'un nombre sensiblement constant de degrés. et, s'appuyant sur cette observation, on calculait par à peu près, d'une manière fort simple, les points d'ébullition des dérivés substitués à produire. Mes observations montrent l'inexactitude de cette manière de faire : il est indispensable de tenir compte des différences d'action d'une même substitution suivant les conditions dans lesquelles elle s'exerce et de ne pas perdre de vue la particularité que je viens de signaler. On ferait, sans cela, des erreurs très-notables.

A la vérité, faute de renseignements suffisants, il n'est pas encore possible d'indiquer une marche bien certaine pour effectuer les calculs de ce genre. Si l'on en juge par l'exemple du toluène, les chiffres que j'ai donnés tout à l'heure pour la benzine doivent être applicables à tous les carbures homologues.

Quant aux autres carbures d'hydrogène de la série aromatique, la substitution fait subir à leurs températures d'ébullition des variations très-notablement différentes. C'est ce qui résulte d'une remarque que nous avons faite M. Berthelot et moi <sup>(1)</sup>, remarque que je vais reproduire.

La substitution de 6 équivalents de chlore à 6 équivalents d'hydrogène dans la benzine



élève de  $330^{\circ} - 80^{\circ} = 250^{\circ}$  le point d'ébullition ; soit 42 degrés environ par équivalent substitué.

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série), t. IX, p. 118 (1868).

Mais la substitution de 8 équivalents de chlore à 8 équivalents d'hydrogène dans la naphthaline



élève de  $403^\circ - 218^\circ = 185^\circ$  le point d'ébullition ; soit 24 degrés environ par équivalent substitué.

Ces chiffres montrent que l'influence de la substitution sur les points d'ébullition diffère beaucoup dans les deux séries benzénique et naphthalique.

Du reste, on peut observer des différences analogues dans d'autres séries. Ainsi :

L'éthylène bichloré, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ bout vers $40^\circ$	}	Différence. ... 82°
L'éthylène perchloré, $\text{C}^2\text{Cl}^4$ . . . bout à $122$		

soit 41 degrés par équivalent substitué, tandis que les chiffres cités plus haut pour les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène conduisent à une élévation moyenne de 24 degrés par équivalent substitué. Or, le chiffre 41 degrés donné par les dérivés chlorés de l'éthylène, se rapproche énormément du chiffre 42 degrés donné par les dérivés chlorés de la benzine ; ce qui tendrait à faire croire que les choses se passent de la même manière pour les carbures éthyléniques et pour les carbures benzéniques.

Je me borne à faire les constatations qui précèdent, sans chercher à en tirer aucune conséquence. Il me paraît cependant que les faits qu'elles établissent peuvent avoir une certaine importance au point de vue de la connaissance du mécanisme des substitutions.

## II. — *Points de fusion.*

La comparaison des points de fusion donne lieu à une observation d'un ordre tout différent.

A première vue les températures de fusion des composés chlorés de la benzine A subissent des variations tout à fait irrégulières.

	Températures de fusion.	Différences.
$C^{12}H^3Cl$ .....	$- 40^{\circ}$	} ... 93 <sup>o</sup> en plus. ... 36 en moins. ... 122 en plus.. ... 65 en moins. ... 152 en plus.
$C^{12}H^3Cl^2$ .....	$+ 53$	
$C^{12}H^3Cl^3$ .....	$+ 17$	
$C^{12}H^2Cl^4$ .....	$139$	
$C^{12}HCl^5$ .....	$74$	
$C^{12}Cl^6$ .....	$226$	

On remarque seulement que les composés dans lesquels du chlore remplace un nombre impair d'équivalents d'hydrogène sont, relativement, beaucoup plus fusibles que ceux dans lesquels la substitution porte sur un nombre pair d'équivalents d'hydrogène.

Mais en y regardant de plus près, on voit que ces composés se divisent sous le rapport de leurs points de fusion en deux séries très-régulières :

*Composés de substitution*

IMPAIRE.	Differ.	PAIRE.	Differ.
$C^{12}H^3Cl$ fond à $- 40^{\circ}$	} $+ 57^{\circ}$	.....	} $+ 86^{\circ}$
.....		$C^{12}H^1Cl^2$ fond à $53^{\circ}$	
$C^{12}H^3Cl^3$ fond à $+ 17$		.....	
.....		$C^{12}H^2Cl^4$ fond à $139$	
$C^{12}HCl^5$ fond à ... $74$	} $+ 57$	.....	} $+ 87$
.....		$C^{12}Cl^6$ fond à ... $226$	

Ces deux séries, constituées, l'une par les composés dans lesquels un nombre impair d'équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par du chlore, l'autre par ceux dans lesquels cette substitution a été opérée sur un nombre pair d'équivalents, vont toutes deux en croissant régulièrement, mais suivant des lois différentes.

Les corps à nombre impair d'équivalents de chlore, qui forment la première série, sont beaucoup plus fusibles que les autres; leur température de fusion augmente de 57 degrés pour chaque double équivalent substitué. Les corps à

nombre pair d'équivalents de chlore, formant la seconde série, ont des points de fusion qui vont aussi en augmentant, mais suivant une progression beaucoup plus rapide : ces points de fusion s'élèvent de 86 degrés pour chaque double équivalent substitué.

Si l'on opère des rapprochements du même genre entre les points de fusion des composés bromés et iodés de la benzine, on arrive à des conclusions identiques. Je ferai observer seulement que, comme il existe de grandes différences entre les chiffres donnés par les divers chimistes qui se sont occupés de ces corps, que d'ailleurs ces chiffres sont peu nombreux, et qu'enfin les composés décrits peuvent appartenir à des séries isomériques différentes, il n'est pas possible d'en tirer un résultat aussi certain et aussi net que celui que je viens de citer. Il est évident cependant que les choses marchent dans le même sens :

Benzine monobromée,	liquide;
"  bibromée,	fusible à 89 degrés;
"  tribromée,	liquide et cristallisable;
 Benzine monoiodée,	liquide;
"  biiodée,	fusible à 127 degrés;
"  triiodée,	fusible à 76 degrés.

Mais il y a plus : l'étude des composés chlorés nitrés me permettra de pousser plus loin encore ces rapprochements. Actuellement, comme il se produit avec l'acide nitrique plusieurs isomères pour certaines benzines chlorées, je ne saurais encore préciser quels sont ceux de ces isomères que l'on doit considérer comme homologues entre eux, comme comparables. On peut cependant, du rapprochement entre les points de fusion des composés chloronitrés décrits précédemment et des points de fusion des dérivés nitrés de la benzine, tirer une première conclusion qui vient à l'appui des considérations que je viens de développer, et montre

une fois de plus que les relations que j'ai établies ne sont nullement fortuites :

		Températures de fusion.	Differ.
Benzine . . . . .	$C^{12}H^6$ . . . . .	+ 3°	}
" nitrée . . . . .	$C^{12}H^5(AzO^1)$ . .	+ 3	
" monochlorée . . . . .	$C^{12}H^5Cl$ . . . . .	- 40	} 123
" " nitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^4Cl(AzO^1)$ . .	+ 83	
" " nitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^4Cl(AzO^1)$ . .	+ 15	} 1,5
" bichlorée . . . . .	$C^{12}H^4Cl^2$ . . . . .	53	
" " nitrée . . . . .	$C^{12}H^3Cl^2(AzO^1)$ . .	54,5	} 40
" trichlorée . . . . .	$C^{12}H^3Cl^3$ . . . . .	+ 17	
" " nitrée . . . . .	$C^{12}H^2Cl^3(AzO^1)$ . .	57	} 40
" quadrichlorée . . . . .	$C^{12}H^2Cl^4$ . . . . .	139	
" " nitrée . . . . .	$C^{12}HCl^4(AzO^1)$ . .	99	} 70
" quintichlorée . . . . .	$C^{12}HCl^5$ . . . . .	74	
" " nitrée . . . . .	$C^{12}Cl^5(AzO^1)$ . .	144	

De ces chiffres il résulte :

1° Que, dans les dérivés chlorés A de la benzine, la substitution de  $(AzO^1)$  à l'hydrogène dans un composé de substitution chlorée paire, ou, autrement dit, la substitution de  $(AzO^1)$  à un équivalent d'hydrogène dont l'ordre de substitution est impair, n'élève pas sensiblement le point de fusion, et même l'abaisse dans les composés de chloruration avancée;

2° Que, dans la même série de dérivés, la substitution de  $(AzO^1)$  à l'hydrogène dans un composé de substitution chlorée impaire, ou, autrement dit, la substitution de  $(AzO^1)$  à un équivalent d'hydrogène dont l'ordre de substitution est pair, élève considérablement le point de fusion.

Évidemment ces résultats sont d'un ordre plus complexe que les précédents; ils ne s'appuient pas, comme ceux-ci, sur des rapports précis, et laissent subsister quelque incertitude, qu'une étude attentive pourra seule enlever. Sans

plus attendre cependant, on peut admettre, je le répète, qu'ils viennent à l'appui des premiers.

### III. — Densités.

Les densités des benzines chlorées A, mesurées à la température ordinaire, vont en s'élevant à mesure que ces corps sont plus riches en chlore :

			Differ.
A + 10°, la densité de C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> (1)	(liquide)	=	0,9881
" 10,       "    C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> Cl	"	=	1,1169
" 20,5,     "    C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup>	(cristaux)	=	1,4581
" 10,       "    C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup>	"	=	1,5740
" 10,       "    C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup>	"	=	1,7344
+ 10,       "    C <sup>12</sup> HCl <sup>5</sup>	"	=	1,8422

Differ.

0,1288

0,3412

0,1159

0,1604

0,1078

Mais, ainsi qu'on devait s'y attendre, les variations sont tout à fait irrégulières. Les chiffres précédents, en effet, ne sont nullement comparables, les déterminations ayant été faites à une température sensiblement uniforme, c'est-à-dire dans des conditions physiques très-différentes pour les diverses substances.

Dans le but de faire des comparaisons plus régulières et susceptibles de conduire à un résultat net, j'ai cherché à déterminer les densités de chacun des corps précédents aux températures de fusion et d'ébullition.

Pour cela, j'ai suivi une marche dont j'ai dit déjà quelques mots (p. 36) : j'ai mesuré les densités de ces composés, pris à l'état liquide, à des températures comprises entre ces deux limites extrêmes, puis j'ai tracé par points la ligne qui représente la dilatation de chacun d'eux ; enfin j'ai prolongé cette ligne jusqu'aux points de fusion et d'ébullition. J'ai indiqué ci-dessus (p. 86) les raisons que l'on peut faire valoir en faveur de cette manière d'opérer.

(1) D'après M. Herm. Kopp. Voir *Jahresbericht für 1847-48*, t. I, p. 67, tableau A. Les chiffres de M. Kopp pour lesquels l'eau à zéro est regardée comme unité, ont été rapportés à l'eau à 4 degrés.

Comme les variations des coefficients de dilatation sont plus faibles que l'approximation que j'ai pu atteindre, à cause de la méthode suivie et surtout à cause des difficultés inhérentes à des déterminations faites entre des limites de température aussi différentes (1), les lignes tracées comme il vient d'être dit sont sensiblement droites.

Voici les résultats auxquels je suis arrivé :

*Densités aux températures d'ébullition.*

	Températures d'ébullition.	Densités.	Differ.
C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> . . . . .	80°,5	0,812 (2)	} . . . 0,168 . . . 0,143 . . . 0,104 . . . 0,088 . . . 0,054 . . . 0,054
C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> Cl . . . . .	133	0,980	
C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup> . . . . .	171	1,123	
C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> . . . . .	206	1,227	
C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> . . . . .	240	1,315	
C <sup>12</sup> HCl <sup>5</sup> . . . . .	272	1,369	
C <sup>12</sup> Cl <sup>6</sup> . . . . .	326	1,423	

*Densités aux températures de fusion.*

	Températures de fusion.	Densités.	Différences.
C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> . . . . .	+ 3°	0,895(3)	} 0,282 en plus, 0,073 en plus, 0,207 en plus, 0,009 en moins, 0,177 en plus, 0,040 en moins.
C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> Cl . . . . .	- 40	1,177	
C <sup>12</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup> . . . . .	+ 53	1,250	
C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> . . . . .	+ 17	1,457	
C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> . . . . .	139	1,448	
C <sup>12</sup> HCl <sup>5</sup> . . . . .	74	1,625	
C <sup>12</sup> Cl <sup>6</sup> . . . . .	226	1,585	

Les densités prises aux points d'ébullition vont donc en augmentant de quantités de plus en plus faibles.

Quant aux densités mesurées aux points de fusion, on

(1) Les déterminations relatives à la benzine perchlorée présentent notamment quelque incertitude à cause des températures élevées auxquelles elles ont dû être faites.

(2) D'après M. Herm. Kopp. (Voir la note (1) à la page précédente.)

(3) D'après M. Herm. Kopp. (Voir la note (1) à la page précédente.)

les voit éprouver des variations fort irrégulières : tantôt elles augmentent beaucoup (0,282; 0,207), tantôt, au contraire, elles diminuent (0,009; 0,040). Cette irrégularité est d'ailleurs corrélatrice des températures de fusion. Comme celle-ci, elle disparaît si, au lieu de comparer les corps dans l'ordre de leurs substitutions, on effectue cette comparaison entre les corps de substitution paire, d'une part, et ceux de substitution impaire, d'autre part. Dans ces conditions, les différences vont toutes en diminuant :

	Densités.	Différ.	Densités.	Différ.
$C^{12}H^6$ .....	0,895	} 0,365	.....	} 0,280
.....	.....		$C^{12}H^5Cl$ ... 1,177	
$C^{12}H^4Cl^2$ ..	1,250	} 0,198	.....	} 0,168
.....	.....		$C^{12}H^3Cl^3$ .. 1,457	
$C^{12}H^2Cl^4$ ..	1,448	} 0,137	.....	} 0,168
.....	.....		$C^{12}HCl^5$ .. 1,625	
$C^{12}Cl^6$ ....	1,585		.....	

Autrement dit, les densités s'accroissent de quantités de plus en plus faibles : 0,365; 0,280; 0,198; 0,168; 0,137.

#### IV. — *Volumes spécifiques.*

Les relations qui précèdent prennent un caractère beaucoup plus net et plus tranché si l'on calcule, au moyen des densités précédentes, les volumes spécifiques qui leur correspondent :

##### *Volumes spécifiques aux points d'ébullition.*

	Températures d'ébullition.	Volumes spécifiques.	Différences.
$C^{12}H^6$ .....	80°, 5	96,059	} 18,736
$C^{12}H^5Cl$ .....	133	114,795	
$C^{12}H^4Cl^2$ .....	171	130,899	} 17,022
$C^{12}H^3Cl^3$ .....	206	147,921	
$C^{12}H^2Cl^4$ .....	240	164,258	} 18,722
$C^{12}HCl^5$ .....	272	182,980	
$C^{12}Cl^6$ .....	326	200,281	

Les volumes spécifiques aux points d'ébullition augmentent donc d'une manière à peu près constante : de 17,370 en moyenne. Cependant l'accroissement de volume spécifique dû à une substitution paire est, sans exception, plus faible que celui qui correspond à la substitution impaire précédente. A la vérité, la différence entre les deux séries de corps serait trop peu notable pour conduire à une conclusion quelconque, si elle était isolée; mais, rapprochée des faits qui suivent, elle ne me paraît pas devoir être passée sous silence.

En effet, la comparaison des volumes spécifiques aux températures de fusion fournit des résultats dirigés dans le même sens, mais beaucoup plus marqués :

*Volumes spécifiques aux points de fusion.*

	Températures de fusion.	Volumes spécifiques.	Différences.		
C <sup>12</sup> H <sup>6</sup> . . . . .	+ 3°	87,151	}	. . . . . 8,431	
C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> Cl . . . . .	— 40	95,582			22,018 . . . . .
C <sup>12</sup> H <sup>1</sup> Cl <sup>2</sup> . . . . .	+ 53	117,600			. . . . . 6,971
C <sup>12</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> . . . . .	+ 17	124,571			24,600 . . . . .
C <sup>12</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> . . . . .	139	149,171			. . . . . 4,983
C <sup>12</sup> HCl <sup>5</sup> . . . . .	74	154,154			25,657 . . . . .
C <sup>12</sup> Cl <sup>6</sup> . . . . .	226	179,811			

On voit que les volumes spécifiques aux températures de fusion s'accroissent de quantités très-inégaies, mais qui se distribuent assez régulièrement lorsqu'on sépare les corps en deux séries paire et impaire : un corps de substitution paire se transformant dans un corps de substitution impaire, son volume augmente de 24,1 en moyenne; tandis qu'un corps de substitution impaire se transformant dans un corps de substitution paire, son volume spécifique augmente de 6,8 en moyenne. Seulement, pendant que dans le premier cas les différences sont de plus en plus fortes, elles sont, au contraire, de plus en plus faibles dans le second.

Il en résulte que les mêmes volumes spécifiques comparés deux à deux, entre composés du même ordre, donnent des différences constantes ou peu s'en faut :

	Volumes spécifiques.	Différences.		Volumes spécifiques.	Différences
C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> .....	87,151	} 30,449	.....	.....	} 28,989
.....	.....		C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Cl..	95,582	
C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> Cl <sup>2</sup> ..	117,600	} 31,571	.....	.....	} 29,583
.....	.....		C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> ..	124,571	
C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup> ..	149,171	} 30,640	.....	.....	} 29,583
.....	.....		C <sup>6</sup> HCl <sup>5</sup> ..	154,154	
C <sup>6</sup> Cl <sup>6</sup> ....	179,811		.....	.....	

La valeur moyenne de ces différences est 30,2.

En résumé, la comparaison des volumes spécifiques des composés chlorés de la benzine montre que :

1<sup>o</sup> Aux points de fusion, ces corps se divisent nettement en deux séries très-différentes l'une de l'autre ;

2<sup>o</sup> Ces deux séries se modifient sensiblement de la même manière par le fait de la substitution, de telle sorte que la substitution de 2 équivalents de chlore à 2 équivalents d'hydrogène change d'une quantité constante le volume spécifique du corps dans lequel la substitution a été effectuée ;

3<sup>o</sup> Aux points d'ébullition, ces différences se sont en grande partie effacées, et chaque équivalent substitué augmente le volume spécifique d'une quantité sensiblement constante.

Tels sont les faits observés. Je vais essayer maintenant d'en faire sortir quelques considérations d'un ordre plus général.

On sait que l'on choisit d'ordinaire la température d'ébullition pour faire des rapprochements entre les propriétés physiques des corps. Or ce qui précède tend à faire penser que cette température n'est pas la plus favorable à

la mise en lumière des différences qui peuvent exister entre ces propriétés. On voit, en effet, par les exemples ci-dessus, les volumes spécifiques, comparés aux points de fusion, varier suivant deux lois dissemblables, tandis qu'ils varient régulièrement, suivant une seule loi, quand on fait cette comparaison aux points d'ébullition. Ainsi, telles différences dans l'état moléculaire, très-marquées aux points de fusion, et qui s'accusent dans le rapport de 6,8 à 24,1 pour les volumes spécifiques d'un même groupe de corps, vont en diminuant à mesure qu'on se rapproche des points d'ébullition, et finissent par s'effacer presque totalement quand on arrive à ces températures. Les différences d'état moléculaire doivent donc être, aux points d'ébullition, plus faibles qu'à toute autre température inférieure, correspondante à l'état liquide. Ce sont des résultats évidemment du même ordre que l'identité d'état physique vers laquelle tendent les corps isomères lorsqu'ils prennent l'état gazeux.

Une autre conséquence résulte encore des mêmes faits. Si l'on veut calculer les changements apportés dans les volumes spécifiques des corps, par l'addition ou la soustraction d'un élément à leur molécule, ou bien par la substitution d'un élément à un autre, on peut arriver à des résultats fort différents pour un même élément, envisagé dans une même série de corps, lorsqu'on établit simplement les calculs sur des déterminations faites aux points de fusion, ainsi que divers auteurs l'ont proposé. Ce qui conduit à penser, avec beaucoup d'autres raisons, que les conclusions que l'on a cru pouvoir tirer de calculs de ce genre, relativement aux éléments eux-mêmes engagés dans les combinaisons, ne sont fondées sur aucune base solide.

## CONCLUSIONS.

Les principaux résultats du travail précédent peuvent être résumés de la manière suivante, qui permet de reconnaître dans quel ordre d'idées mes recherches ont été exécutées.

En premier lieu, je rappellerai quels sont les corps nouveaux que j'ai découverts, et ceux, peu connus auparavant, que j'ai étudiés avec plus de détails.

Par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, j'ai préparé directement une première série de *composés chloro-substitués* de ce carbure :

La benzine monochlorée A . . . . .	$C^{12}H^3Cl$ ,
» bichlorée A . . . . .	$C^{12}H^4Cl^2$ ,
» trichlorée A . . . . .	$C^{12}H^3Cl^3$ ,
» quadrichlorée A . . . . .	$C^{12}H^2Cl^4$ ,
» quintichlorée A . . . . .	$C^{12}HCl^5$ ,
» hexachlorée ou perchlorée.	$C^{12}Cl^6$ .

Ces corps m'ont donné, avec l'acide nitrique, les *composés nitrochlorés* suivants :

La benzine monochlorée mononitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^3Cl (AzO^1)$ ,
» » mononitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^3Cl (AzO^1)$ ,
» » binitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^3Cl (AzO^1)^2$ ,
» » binitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^3Cl (AzO^1)^2$ ,
» bichlorée nitrée . . . . .	$C^{12}H^3Cl^2 (AzO^1)$ ,
» » binitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^2Cl^2 (AzO^1)^2$ ,
» » binitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^2Cl^2 (AzO^1)^2$ ,
» trichlorée nitrée . . . . .	$C^{12}H^2Cl^3 (AzO^1)$ ,
» » binitrée . . . . .	$C^{12}HCl^3 (AzO^1)^2$ ,
» quadrichlorée nitrée . . . . .	$C^{12}HCl^4 (AzO^1)$ ,
» quintichlorée nitrée . . . . .	$C^{12}Cl^5 (AzO^1)$ .

Enfin ces composés nitrés, réduits par l'hydrogène, ont

été transformés en anilines chlorées et nitrochlorées, que je n'ai fait qu'indiquer dans ce Mémoire et que je décrirai prochainement d'une manière plus détaillée dans un Mémoire spécial :

L'aniline monochlorée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^6ClAz$ ,
» monochlorée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^6ClAz$ ,
» monochlorée nitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^5Cl(AzO^1)Az$ ,
» monochlorée nitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^5Cl(AzO^1)Az$ ,
» bichlorée . . . . .	$C^{12}H^5Cl^2Az$ ,
» bichlorée nitrée ( $\alpha$ ) . . . . .	$C^{12}H^4Cl^2(AzO^1)Az$ ,
» bichlorée nitrée ( $\beta$ ) . . . . .	$C^{12}H^4Cl^2(AzO^1)Az$ ,
» trichlorée . . . . .	$C^{12}H^4Cl^3Az$ ,
» trichlorée nitrée . . . . .	$C^{12}H^3Cl^3(AzO^1)Az$ ,
» quadrichlorée . . . . .	$C^{12}H^3Cl^4Az$ ,
» quintichlorée . . . . .	$C^{12}H^2Cl^5Az$ .

Tels sont les corps qui font partie de la série que j'ai désignée par la lettre A, pour la distinguer des séries isomériques.

D'autre part, l'action du chlore sur la benzine monochlorée A m'a fourni des *chlorures par addition* :

Le chlorure de benzine monochlorée . . .	$C^{12}H^5Cl$ , $Cl^2$ ,
Le bichlorure » » . . .	$C^{12}H^5Cl$ , $Cl^2$ ,
Le trichlorure » » . . .	$C^{12}H^5Cl$ , $Cl^3$ ,
Le quadrichlorure » » . . .	$C^{12}H^5Cl$ , $Cl^4$ ,

qui, dédoublés par la potasse alcoolique, se sont transformés en une *seconde série de benzines chlorées*, isomériques avec les premières, et que j'ai distinguées de celles-ci par la lettre B :

La benzine bichlorée B . . . . .	$C^{12}H^4Cl^2$ ,
» trichlorée B . . . . .	$C^{12}H^3Cl^3$ ,
» quadrichlorée B . . . . .	$C^{12}H^2Cl^4$ ,
» quintichlorée B . . . . .	$C^{12}HCl^5$ .

En même temps que les corps de cette série, il se produit

aussi en petite quantité les isomères A, lesquels proviennent du dédoublement de *chlorures de benzine monochlorée chlorés*, qui se sont formés par l'action du chlore en excès sur la benzine monochlorée. J'ai étudié l'un de ces chlorures :

Le trichlorure de benzine monochlorée chloré  $C^{12}(H^1Cl)Cl, Cl, Cl$ , ainsi que son dédoublement par la potasse.

De plus, les benzines bichlorée et trichlorée A, traitées de même par le chlore au soleil, m'ont fourni des *produits d'addition* analogues à ceux de la benzine monochlorée A, ce qui rend certaine la préparation d'autres séries de benzines chlorées que l'expérience jugera isomériques ou identiques avec les précédentes.

Enfin, en étudiant chacun des corps que je viens de citer, j'ai pu observer et faire connaître la formation d'un grand nombre de composés inconnus jusqu'ici, mais que j'ai dû me borner à signaler.

En deuxième lieu, j'ai établi l'identité, niée par quelques chimistes, de la *benzine monochlorée* et de *chlorure de phényle*, et, par contre, celle de leurs nombreux dérivés; puis, l'identité de la *benzine trichlorée de Mitscherlich* avec celle décrite par moi, en montrant que les différences observées sont dues à des impuretés du premier produit; puis enfin, dans une étude faite en commun avec M. Berthelot, l'identité de la *benzine perchlorée* et du corps connu jusqu'ici sous le nom de *chlorure de carbone de Julin*.

En troisième lieu, j'ai fait connaître, entre les benzines monochlorées nitrées A, des *relations de dimorphisme* qui me paraissent d'un ordre entièrement nouveau et qui font entrevoir un genre tout particulier d'isomérisie. J'ajoute d'ailleurs que je n'ai fait qu'indiquer ici l'observation

des phénomènes moléculaires qui démontrent ces relations. J'attache, à tort peut-être, une grande importance à cette observation. Je publierai séparément mes recherches sur ce sujet.

En dernier lieu, j'ai comparé entre elles les *propriétés physiques* des corps précédemment décrits.

J'ai montré, entre leurs points de fusion, des relations extrêmement nettes; j'ai fait voir ainsi, pour la première fois à ma connaissance, que la substitution fait varier d'une manière régulière la température de fusion des corps, et en même temps j'ai indiqué quelles sont les causes auxquelles on doit, selon moi, attribuer les insuccès que l'on a eus jusqu'ici dans ce genre d'études, causes parmi lesquelles j'ai placé tout d'abord la diversité des séries isomériques auxquelles peuvent appartenir les corps dont on a rapproché les points de fusion.

La comparaison des *points d'ébullition* ne m'a pas conduit à des résultats moins précis. Elle a confirmé en partie l'opinion communément admise, que la substitution élève à peu près régulièrement la température d'ébullition des corps. Mais de plus, elle m'a montré un fait qui n'avait pas encore été signalé et qui s'observe cependant d'une manière très-générale : c'est la différence d'action que la substitution exerce sur les températures d'ébullition, suivant qu'elle porte sur le premier et le dernier équivalents d'hydrogène remplacés dans le composé, ou sur des équivalents intermédiaires.

Enfin des rapprochements entre les *densités*, et mieux encore entre les *volumes spécifiques*, déterminés aux diverses températures, m'ont conduit à des résultats corrélatifs de ceux qui se rapportent aux relations constatées entre les températures de fusion et d'ébullition. La comparaison de ces valeurs m'a permis d'établir quelques faits généraux, d'une part, sur les changements que la substi-

tution apportée dans les volumes spécifiques, d'autre part, sur l'inexactitude de certaines conséquences que l'on a cru pouvoir tirer de rapprochements du même genre effectués aux points d'ébullition.

Ce quatrième ordre d'observations a, si je ne m'abuse, un certain intérêt au point de vue de l'histoire de la substitution.

Le présent Mémoire était rédigé lorsque j'ai eu connaissance d'une Note publiée récemment par M. Lesimple (1). sur quelques-uns des corps que je viens de décrire.

Les principaux points qui me séparent de l'auteur de cette Note sont les suivants.

Ainsi que M. Sokoloff, M. Lesimple décrit la benzine monochlorée mononitrée ( $\beta$ ) comme un liquide non solidifiable et inattaquable par l'acide nitrique fumant : j'ai montré qu'elle cristallise, qu'elle fond à  $+ 15$  degrés, et que l'acide nitrique fumant la transforme en benzine monochlorée binitrée (p. 48 et 49).

Suivant le même chimiste, la benzine quadrichlorée n'est pas attaquée à chaud par l'acide nitrique fumant non additionné d'acide sulfurique. J'ai observé plusieurs fois cette absence de réaction, mais seulement lorsque le produit employé était impur (p. 99). D'ailleurs le point de fusion de la benzine quadrichlorée nitrée pure est 99 degrés,

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 364 (mai 1868). Aussitôt cette Note parue, j'ai cru devoir dire à la Société Chimique, qu'à mon sens il ne peut exister entre M. Lesimple et moi aucune question de priorité. Mes premières publications sur ce sujet datent, en effet, de juillet 1865; dès le mois de mars 1866, j'ai annoncé à l'Académie des Sciences la préparation d'une série complète de benzines chlorées nitrées; depuis, j'ai entretenu, trop souvent peut-être, la Société Chimique de mes recherches; en même temps, je lui ai présenté des échantillons de ces composés et de la plupart des anilines qui en dérivent.

tandis que celui indiqué dans la note est 75-78 degrés. La différence est considérable.

Enfin M. Lesimple admet que la benzine quintichlorée fond à 62 degrés. C'est précisément le chiffre que j'ai donné par erreur dans mes premières publications. Le chiffre exact est 74 degrés.

Pour les anilines chlorées, les divergences sont plus marquées encore; mais je renvoie toute observation sur ce sujet au Mémoire spécial que je publierai prochainement.

*Vu et approuvé :*

Le 17 août 1868.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
MILNE EDWARDS.

*Vu et permis d'imprimer :*

Le 17 août 1868.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
A. MOURIER.



## SECONDE THÈSE.

---

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

---

Propriétés optiques des cristaux.

*Vu et approuvé :*

Le 17 août 1868.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
MILNE EDWARDS.

*Vu et permis d'imprimer :*

Le 17 août 1868.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
A. MOURIER.