



Nouvelles recherches sur la structure des cristaux doués du pouvoir rotatoire.

Par M. G. WYROUBOFF.

On sait que M. Mallard a proposé, pour expliquer le pouvoir rotatoire des cristaux, une théorie très ingénieuse et qui a l'avantage de rattacher la polarisation rotatoire à un ensemble d'autres phénomènes optiques depuis longtemps observés, mais restés à l'état d'énigmes. Il suppose que les cristaux qui dévient le plan de polarisation sont formés par l'empilement régulier de paquets ternaires ou quaternaires de lames biaxes extrêmement minces.

Si cette supposition est exacte, les cristaux doués du pouvoir rotatoire seraient pseudo-symétriques, la symétrie réelle du réseau étant inférieure à celle du polyèdre résultant. En se plaçant dans des conditions de cristallisation défavorables, on peut espérer dès lors empêcher le croisement et retrouver la biaxie. C'est ce que j'ai essayé de faire pour la plupart des substances douées du pouvoir rotatoire, actuellement connues (1). Toutes se sont trouvées plus ou moins biaxes dans certaines conditions, toutes ont présenté des plages optiquement différentes, dans lesquelles le rayon émergent était, la plupart du temps, elliptiquement polarisé. L'ensemble de mes recherches aboutissait ainsi à cette conclusion que l'explication proposée par M. Mallard n'était pas une *hypothèse*, mais une *théorie* vraiment scientifique, ne laissant en dehors d'elle aucun des faits observés.

La question me paraissait donc résolue en principe, car il était évident que les choses pouvaient se passer ainsi, mais, pour achever la démonstration, il restait à trouver

(1) *Ann. Ch. et Ph.* (6), t. VIII, p. 340 (1886).

la preuve directe qu'un cristal doué du pouvoir rotatoire n'était en effet qu'un empilement de lamelles biaxes.

J'avais vainement cherché cette preuve dans le courant de mes recherches. Il fallait varier dans des limites étendues les conditions de la cristallisation et l'action de la chaleur; or, la plupart des substances dont il s'agit, appartiennent à la chimie organique, ou sont hydratées et facilement décomposables, ou sont naturelles et échappent, par certains côtés du moins, à notre action. Mon travail n'était donc pas complet, et je comptais bien le reprendre un jour, prévoyant que des observations nouvelles viendraient tôt ou tard enrichir la liste, jusqu'ici fort courte, des substances douées du pouvoir rotatoire.

I. — SULFATES $\text{SO}^4 \text{Li M}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}^4$)

Dans ces derniers temps, un nouveau corps est venu s'ajouter aux dix-huit que nous connaissions déjà; le hasard fait qu'il présente justement toutes les conditions nécessaires pour résoudre d'une façon définitive la question des causes du pouvoir rotatoire, et donner le coup de grâce à la fameuse théorie de la « trempe », si chère à quelques cristallographes allemands.

Notre collègue, M. Woulf (1) a récemment reconnu, en effet, le pouvoir rotatoire dans le sel SO^4LiK que M. Scacchi avait décrit depuis longtemps (2) et dont j'avais jadis examiné les propriétés optiques (3). Cette intéressante découverte a tout de suite appelé mon attention, car je savais que le sulfate double de lithine et de potasse appartenait à une série de corps absolument semblables géométrique-

(1) *Z. f. kryst.*, XVII, p. 393 (1890).

(2) *Atti (R. Ac. di Napoli)*, III (1867).

(3) *Bull. Soc. Minér.*, V, 1882, p. 36.

ment, mais fort différents au point de vue de leurs propriétés optiques. Cette série comprend trois sels :

- 1) SO^+LiK
- 2) SO^+LiRb
- 3) $\text{SO}^+\text{Li}(\text{NH}^+)$

qui sont parfaitement hexagonaux tous les trois et possèdent des faces identiques avec des angles qui ne diffèrent entre eux que de quelques minutes. Optiquement, ils sont : le premier nettement uniaxe *négalif*, le second *négalif* aussi, presque uniaxe, car la croix noire se disloque parfois à la température ordinaire et se disloque toujours par la chaleur; le troisième, enfin, biaxe *positif*, avec des axes très réguliers et à écartement constant. Ils ont pourtant une propriété commune : ils sont tous trois doués, à des degrés divers, du pouvoir rotatoire.

Je vais maintenant examiner en détail chacun d'eux, et montrer comment ils peuvent servir à nous donner une idée précise sur le mécanisme de la polarisation rotatoire.

Sel ammoniacal. — Comme tous les corps à symétrie limite, il présente rarement des individus simples. Le plus souvent on a affaire à des groupements par pénétration composés de deux ou de trois individus s'enchevêtrant plus ou moins.

Les cristaux simples ou maclés ont d'ailleurs des aspects très différents, suivant les conditions de la cristallisation; ils sont tantôt très régulièrement hexagonaux (fig. 1), tantôt développés suivant l'axe vertical (fig. 2), tantôt allongés suivant l'axe α (fig. 3). Outre les formes indiquées sur les figures, on rencontre encore quelquefois e^2 (012), e^3 (013) et e_3 (121).

L'inclinaison des facettes sur la base n'est pas tout à fait

constante dans les divers individus, mais cette variabilité existe pour les faces b^1 aussi bien que pour les faces e^1 , et l'on peut admettre, comme l'a fait M. Scacchi, que les angles b^1p et e^1p sont égaux, car lorsque les deux faces se rencontrent, dans la macle (fig. 11) la face résultante est parfaitement plane. La forme peut donc être considérée comme rigoureusement hexagonale avec les paramètres orthorhombiques :

$$a : b : c = \sqrt{\frac{1}{3}} : 1 : 1.9223.$$

Le plan des axes optiques est parallèle à h^1 (100) et la bissectrice aiguë perpendiculaire à p (001). Biréfringence assez énergique, dispersion faible avec $\rho > \nu$. $2E = 62^\circ$.

L'étude des macles, dont je n'avais fait que signaler l'existence dans mon ancienne note, est ici particulièrement intéressante. Ces macles sont composées tantôt de deux individus donnant deux ou quatre plages (fig. 11 et 10), chacune d'elles s'éteignant complètement à 60° par rapport à sa voisine, sauf de minces bandes plus ou moins régulières dans lesquelles les deux orientations se superposent; tantôt de trois individus donnant trois ou un plus grand nombre de plages (fig. 9 et 8).

Lorsque les cristaux présentent plus de trois plages, et dans ce cas seulement, on rencontre souvent de petites plages triangulaires (fig. 8) qui ne s'éteignent pas, changent très peu leur couleur par la rotation de la lame, mais passent par toutes les couleurs du spectre lorsqu'on tourne l'analyseur. Ces plages, correspondant à un croisement des trois individus, sont donc douées d'un pouvoir rotatoire qui est au moins aussi régulier que celui qu'on observe dans les hyposulfates de plomb, de strontiane et de chaux. La théorie indique que dans de semblables croisements la biréfringence et l'angle des axes optiques doivent diminuer;

c'est en effet ce que l'on observe. Dans une de ces plages triangulaires, plus large et plus régulière que les autres, je n'ai trouvé en lumière convergente que de larges hyperboles faisant entre elles environ 25° , alors que dans les grandes plages voisines on apercevait plusieurs anneaux et plusieurs lemniscates autour des axes qui faisaient entre eux 62° .

Ici, aucun doute n'est donc possible. *La polarisation rotatoire est produite par un croisement ternaire de lames biaxes.*

On sait que le sulfate litico-ammonique est dimorphe. Lorsqu'on le cristallise par évaporation dans une liqueur neutre, à une température inférieure à 25° , il se dépose avec une forme que j'appellerai β et différente de celle que je viens de décrire. Cette forme est également orthorhombique et a pour paramètres :

$$a : b : c = 0.5981 : 1 : 0.5832$$

ou très approximativement :

$$\sqrt{\frac{1}{3}} : 1 : \sqrt{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Les deux formes se distinguent donc entre elles par l'une de leurs zones.

Les faces observées sont $h^1(100)$, $g^1(010)$, $m(110)$, $h^3(120)$, $g^5(320)$, $a^1(101)$, $a^2(102)$, $e^1(011)$, $b^{1/2}(111)$, $b^1(112)$ et $e_3(324)$. Les cristaux forment de minces tables aplaties suivant g^1 , qui est la direction d'un clivage très facile.

Les axes optiques sont parallèles à g^1 , la bissectrice aiguë *positive* est perpendiculaire à h^1 . La biréfringence est extrêmement faible, et la dispersion énorme avec $\rho < \nu$, car on a : $2 E = 54^\circ 48'$ rouge $75^\circ 18'$ vert.

(1) J'avais adopté dans mon ancienne note une autre forme primitive. Je profite de l'occasion pour rectifier une erreur dans le chiffre de la densité des deux formes. J'avais donné pour la forme α , $D = 1,164$ et pour la forme β , $D = 1,204$. C'est 1,839 et 1,808 qu'il faut lire.

M. Scacchi avait trouvé que les deux formes étaient également stables à la température ordinaire; j'avais, de mon côté, constaté que la forme β était plus stable. Ce désaccord tenait à ce que la forme β exige pour se transformer une température un peu supérieure à celle que nous avons à Paris, même en été, tandis que la forme α se transforme assez rapidement, souvent en quelques jours, lorsqu'on la maintient à une température voisine de 15° . M. Scacchi avait vu aussi, avec sa sagacité habituelle, que la température seule n'était pas suffisante pour produire la transformation, qu'il fallait encore la présence d'une petite quantité d'eau. Il est en effet très facile de s'en convaincre. Lorsqu'on chauffe graduellement une mince lame de clivage de la forme β , elle ne se modifie nullement jusqu'au moment de sa décomposition, mais si l'on met en contact avec la lame une gouttelette d'eau aussi petite qu'on voudra, on voit entre les nicols croisés paraître rapidement des plages irrégulières diversement colorées qui envahissent petit à petit toute la préparation. A ce moment, la forme β est entièrement transformée en une infinité d'individus diversement orientés de la forme α , comme il est facile de s'en assurer en se servant de la lumière convergente.

Mais il existe une troisième forme, que j'appellerai γ , extrêmement instable et qu'il est cependant très facile de produire. Lorsqu'on refroidit brusquement un cristal de la forme α , comme celui de la figure 4, en pulvérisant dessus de l'éther par exemple, on voit que la lame devient tout d'un coup plus biréfringente et des fissures très régulières se produisent parallèlement à l'arête pg^1 .

En lumière convergente, on constate que le plan des axes optiques n'a pas changé de position, que l'un des axes seulement s'est déplacé et se trouve au bord du champ.

La bissectrice qui est restée *positive* n'est plus perpendiculaire à la base; les axes sont d'ailleurs parfaitement réguliers, mais à anneaux plus serrés. La forme est donc devenue clinorhombique, son plan de symétrie étant la face h^1 de la forme orthorhombique; les fissures qui se produisent indiquent un clivage parallèle à une face de la zone ph^1 . Puisque les deux formes α et γ peuvent se remplacer sans déformer l'enveloppe cristalline, il faut en conclure qu'elles sont géométriquement extrêmement voisines, sinon identiques.

La forme clinorhombique ne dure que tant que persiste le froid; l'élévation de la température amène très rapidement le point critique où tout revient brusquement à l'état primitif, sauf les fissures qui ne disparaissent que lentement, souvent au bout de quelques heures.

Cette transformation reversible peut être reproduite autant de fois qu'on veut avec un même cristal. Le sel $\text{SO}_4\text{Li}(\text{NH}_4)$ se trouve donc être trimorphe ou, plus exactement, présente deux sortes de dimorphismes qu'il importe de ne pas confondre :

I. — Le dimorphisme qui existe entre les deux formes assez voisines α et β , passant de l'une à l'autre progressivement sous l'influence d'un abaissement ou d'une élévation de température et de l'eau, dont le rôle est assez difficile à expliquer, à moins d'admettre qu'il se produit une dissolution de proche en proche et des cristallisations successives. Les cristaux métamorphosés sont troubles ou même opaques sous une certaine épaisseur, car les innombrables individus de l'autre forme qui les remplissent sont disposés d'une façon absolument quelconque. C'est là le phénomène qu'on observe fréquemment et dont le dimorphisme de sulfate de nickel à $6\text{H}_2\text{O}$ est un exemple bien connu.

II. — Le dimorphisme qui existe entre les formes α et γ , presque identiques, passant de l'une à l'autre brusquement à une température déterminée et revenant non moins brusquement à l'état primitif. La symétrie a changé sans changer l'homogénéité du cristal qui reste aussi transparent qu'il l'était. C'est le phénomène qu'on observe dans le sulfate de potasse, dans l'iodure d'argent, dans la boracite.

Je reviendrai prochainement sur ces deux manières d'être des corps dimorphes.

Sel rubidique. — On éprouve beaucoup de difficultés à avoir ce sel en cristaux un peu réguliers. Le plus habituellement, les individus sont accolés à peu près parallèlement à l'axe vertical et sont alors impropres aux recherches optiques. En cristallisant au-dessous de 20° , on a parfois des cristaux relativement bien formés, généralement un peu troubles à l'intérieur; ils ont alors la forme de la figure 2.

Une plaque taillée suivant la base laisse voir, en lumière convergente, un ou deux anneaux et une croix noire tantôt tout à fait fixe, tantôt se disloquant un peu. Avec une plaque un peu épaisse, de 2 millimètres par exemple, on voit dans les rares parties où elle est transparente, une teinte bleuâtre virant au rouge brun par une légère rotation de l'analyseur, comme dans les cristaux un peu minces du sel potassique. Le sel rubidique est donc, lui aussi, doué du pouvoir rotatoire.

Lorsqu'on examine en lumière parallèle les lames qui présentent une dislocation de la croix, on voit un certain nombre de secteurs mal délimités avec une biréfringence à peine appréciable. Si l'on chauffe une semblable préparation, les secteurs, au nombre de 3 ou 4, s'éclairent lentement et progressivement de vives couleurs de polarisation

qui s'éteignent toujours incomplètement à 60° les unes des autres (fig. 7). Il persiste pourtant pendant longtemps une petite plage hexagonale qui ne change pas d'aspect et reste éteinte. En lumière convergente, les plages éclairées montrent des axes très irréguliers à écartement variable et orientés comme l'indique la figure.

A ce moment, on a une macle orthorhombique tout à fait identique à celle du sel ammoniacal (fig. 10). Mais en examinant les plages éclairées à un plus fort grossissement, on constate qu'elles ne sont pas homogènes, qu'elles forment une mosaïque de plages extrêmement petites, les unes complètement, les autres partiellement éteintes, les troisièmes, enfin, en plus grand nombre, vivement éclairées. Il y a donc là un mélange des trois orientations possibles autour d'un axe pseudo-ternaire. Si l'on chauffe davantage, un autre changement se produit, cette fois assez brusquement. Vers 400° les plages disparaissent et toute la lame, y compris la petite plage hexagonale, est vivement éclairée. Le cristal est devenu biaxe orthorhombique et homogène dans toute son épaisseur.

Cette homogénéité n'est, du reste, probablement qu'apparente. En effet, si au lieu de prendre une lame montrant une croix irrégulière, on choisit une plage bien isotrope, l'élévation de la température n'y produit aucune modification jusque vers 400° . A cette température, de minces bandes fortement éclairées, faisant entre elles des angles de 120° , partent du côté le plus chauffé et marchant en zigzags, finissent par envahir tout le champ qui ne paraît plus s'éteindre dans aucun azimut. Lorsqu'on observe alors la lame avec le plus fort grossissement qu'on puisse employer à ces températures élevées (25 diamètres environ), on aperçoit que ce n'est là qu'une apparence, et que le cristal est composé d'un grand nombre d'individus à trois plages

dont l'une est éteinte pour une certaine position et les deux autres restent éclairées. La figure 5 rend compte d'une façon schématique de ce phénomène qui se reproduit plus nettement encore, comme nous allons le voir, dans le sel potassique. La transformation est reversible, et la lame devient subitement isotrope par le refroidissement.

Nous avons ainsi, me semble-t-il, une seconde preuve directe et expérimentale que l'uniaxie et la polarisation rotatoire ne sont que le résultat d'un croisement ternaire d'un réseau à symétrie inférieure.

Sel potassique. — Ce sel cristallise toujours dans la forme de la figure 1, avec une base prédominante et des angles pb^1 variant de près de $30'$, d'après les mesures de M. Woulf. Le pouvoir rotatoire y est très faible ($2^{\circ}48'$ pour la raie D), très faible aussi sa biréfringence, car même sous une épaisseur de plusieurs millimètres, on ne voit jamais qu'une croix noire sans anneaux colorés. Les deux indices mesurés par M. Woulf ne diffèrent du reste que dans la quatrième décimale (1).

Ni M. Woulf ni moi nous n'avons jamais pu y constater la moindre anomalie optique. On n'y trouve ni dislocation de la croix, ni plages optiquement distinctes, quelles que soient les conditions de la cristallisation. Au point de vue de la régularité des phénomènes, on peut donc dire que le sulfate litico-potassique est le type parfait d'un corps doué du pouvoir rotatoire.

Il est facile de voir pourtant qu'il n'est que pseudo-symétrique. En effet, si l'on chauffe jusque vers 500° une lame normale à l'axe optique, on la voit soudainement s'éclairer à la manière des lames homogènes du sel rubidique, et donner la fine marqueterie de la figure 5. Lorsque le cristal

(1) M. Woulf n'indique pas le signe du sel et une regrettable erreur typographique donne pour ses chiffres e o , alors qu'en réalité le sel est *négalif*.

qu'on choisit est bien limpide, sans fissures ni inclusions, la transformation se produit sans que la lame subisse la moindre déformation. Le refroidissement la ramène brusquement à son état primitif et elle peut servir à un grand nombre d'expériences.

Une lame parallèle à l'axe devient plus biréfringente lorsqu'on la chauffe. On voit les couleurs de polarisation monter progressivement et rester enfin stationnaires. Cela concorde avec l'observation de M. Woulf qui a constaté, en mesurant les indices entre 0° et 147° , que la biréfringence augmentait très notablement. A une température plus élevée, un changement brusque se produit et pour peu que la lame soit un peu épaisse, les couleurs de polarisation disparaissent, la substance étant devenue relativement très biréfringente.

Il est donc manifeste que la symétrie réelle du sel potassique est orthorhombique comme dans les sels précédents, et que son uniaxie n'est due qu'à un croisement d'orientation des molécules, qui diminue la biréfringence et produit le pouvoir rotatoire. La forme orthorhombique est ici tellement voisine de la forme hexagonale, que le passage entre les deux peut se faire sans modifier si peu que ce soit l'homogénéité du cristal. C'est là un exemple de plus qui montre qu'entre les divers systèmes cristallins il n'y a aucune barrière infranchissable, qu'ils peuvent passer de l'un à l'autre sans déranger le moins du monde l'enveloppe cristalline.

J'ajoute, car cela confirme une des conclusions de mon travail de 1886, qu'aucun de ces trois sels ne montre la moindre tendance à l'hémiédrie non superposable, pas même dans les figures de corrosion. Je persiste donc à croire qu'il n'y a aucune espèce de rapport nécessaire entre l'existence des facettes plagiédres et le pouvoir rotatoire.

Mélange des sels ammoniacal et potassique. — Ces mélanges sont intéressants à divers titres. L'observation montre que l'introduction d'une faible proportion du sel potassique (15 %) rend le sel ammoniacal uniaxe ou à peu près, l'axe optique restant *positif*. Or, nous avons vu que le sel potassique était *négalif*; on pouvait donc espérer, en l'introduisant en quantités de plus en plus grandes dans le mélange, obtenir des cristaux qui seront isotropes par compensation. On y arrive, en effet, du moins approximativement, car la dispersion qui est différente dans les deux sels, ne se compense jamais complètement. Avec 82 % de sel potassique on a des cristaux qui sont encore *négalifs* et présentent, lorsqu'ils sont taillés parallèlement à l'axe, des teintes de polarisation bizarres qui dépendent de la dispersion, non de la biréfringence, car elles ne changent pas lorsqu'on amincit la lame. Avec 79 % les cristaux sont *positifs* avec les mêmes colorations insolites. Ni dans les uns ni dans les autres on ne voit plus la croix noire en lumière convergente, sauf en quelques points où elle apparaît sous forme de deux larges bandes rectangulaires occupant presque tout le champ, alors même que la lame a plus de 2^{mm} d'épaisseur.

C'est exactement le même phénomène que dans l'apophyllite, mais plus net encore et plus complet. L'explication des anomalies de l'apophyllite, proposée jadis par M. Mallard, se trouve ainsi expérimentalement confirmée.

La forme des cristaux des mélanges dans lesquels le sel ammoniacal ne dépasse pas 30 %, est très remarquable, et rend compte des phénomènes qu'on observe à haute température. Ce sont des prismes allongés suivant l'axe vertical et composés d'une infinité d'aiguilles rigoureusement parallèles entre elles (fig. 4). Les faces prismatiques

(1) *Ann. des Mines* (7) X (1876).

sont cannelées, la face p est rugueuse parce qu'elle est formée par les pointements des aiguilles; seules les faces b' sont planes et réfléchissantes. On remarquera, en outre, les faces h^1 ($11\bar{2}0$) qui ne se rencontrent jamais ni dans le sel potassique, ni dans le sel ammoniacal. La marqueterie qui se produit au moment où les cristaux des sels potassique et rubidique reviennent à leur symétrie réelle (fig. 5), s'explique donc tout naturellement par l'existence d'un grand nombre d'individus parallèles dans l'intérieur d'un cristal en apparence simple.

II. — CHLORATE DE SODIUM

Les substances cubiques douées du pouvoir rotatoire ne se soumettent pas facilement, il faut bien le reconnaître, à la théorie de M. Mallard, et parmi ces substances le chlorate de soude est peut-être la plus embarrassante. Elle ne présente jamais d'anomalies optiques, et ce n'est guère que dans quelques cristaux obtenus à une très basse température qu'on observe des traces de biréfringence. Il faut cependant de toute nécessité, pour que la polarisation rotatoire puisse se produire, que les molécules soient biréfringentes et qu'elles soient même optiquement biaxes.

Encouragé par les résultats obtenus avec le sulfate litico-potassique, j'ai essayé l'action de la chaleur sur le chlorate de soude. J'ai pu ainsi détruire le groupement pseudo-cubique et étudier d'une façon précise la symétrie vraie du réseau.

Lorsqu'on chauffe graduellement sur le porte-objet un fragment de chlorate sodique qui ne soit pas trop petit pour que la fusion ne se fasse pas très rapidement, on voit très nettement les parties du cristal en contact avec la matière en fusion dépolariser très vivement la lumière

avant de se liquéfier. Le groupement pseudo-cubique persiste donc jusqu'à une température extrêmement voisine du point en fusion; à cette température il se détruit, et les molécules apparaissent avec les caractères optiques qui leur sont propres.

Quels sont ces caractères et quelle est leur symétrie? C'est ce qu'il importait de savoir.

M. Mallard avait annoncé, il y a de cela quelques années (1), que le chlorate sodique était dimorphe, sa seconde forme, fort instable, étant rhomboédrique et très voisine de la forme habituelle du nitrate sodique. Cette conclusion demande à être rectifiée sur deux points.

Il faut remarquer, en premier lieu, que le chlorate sodique chimiquement pur, se dépose toujours en cristaux parfaitement isotropes, soit qu'on évapore sa solution concentrée, soit qu'on le refroidisse après fusion. L'apparition des aiguilles biréfringentes que M. Mallard avait observées, est le résultat de la présence d'une trace de chlorate potassique qui souille si fréquemment le sel sodique du commerce. Une quantité très faible (1 % environ) de sel potassique est suffisante pour voir apparaître les cristaux biréfringents qui disparaissent brusquement à une certaine température. Avec 5 % ces cristaux sont assez stables pour pouvoir être étudiés en lumière parallèle ou convergente; avec 10 % ils se conservent pendant plus de vingt-quatre heures. Au lieu de chlorate potassique, on peut prendre du nitre, du nitrate d'argent et même, chose curieuse, du nitrate de soude; avec 5 % de ce dernier sel les cristaux biréfringents sont aussi stables qu'avec 10 % de chlorate potassique.

En second lieu, — et ceci est plus important, — la forme des cristaux biréfringents du chlorate de soude n'est pas

(1) *Bull. Soc. fr. Minér.*, VII, 349 (1884).

rhomboédrique, mais clinorhombique et isomorphe avec celle du chlorate potassique. Pour étudier cette forme, le mieux est de fondre un fragment de la substance sur le porte-objet, et recouvrir d'un verre mince la goutte lorsqu'elle est bien limpide. Il importe, en effet, que toute la masse soit complètement fondue, car s'il reste une parcelle solide on n'obtient par le refroidissement que des cristaux cubiques. On a ainsi une couche de quelque centièmes de millimètre d'épaisseur qu'on laisse refroidir lentement de façon à avoir des individus assez larges, non maclés et s'éteignant bien. Il est facile de constater alors l'existence de deux axes assez rapprochés ($2E = 25^\circ$ environ), très excentrés avec bissectrice *négative*, comme dans le chlorate de potasse considéré à travers la face d'aplatissement. Si les cristaux formés sont un peu plus épais, on voit deux systèmes d'axes aux deux bords opposés du champ : c'est la macle habituelle du chlorate potassique, avec plan d'assemblage parallèle et axe d'hémitropie perpendiculaire à la surface des lames.

Il est, enfin, une autre propriété qui caractérise le chlorate de soude biréfringent, qu'on trouve au même degré dans le chlorate de potasse et qu'on n'observe ni dans le chlorate de soude cubique, ni dans le nitre, ni dans le nitrate de soude. A mesure que la préparation se refroidit, on voit se produire une série de fissures très fines et très régulières, se coupant sous des angles de $101^\circ 30'$ et correspondant aux deux clivages faciles b^{12} ($\bar{1}01$) qui font dans le chlorate potassique un angle plan de $100^\circ 46'$. Ces fissures partagent toute la masse cristallisée en une infinité de rhombes, et lorsque la forme clinorhombique se transforme, la transformation se produit dans chacun de ces rhombes séparément en marchant des bords vers le centre, de sorte qu'on finit par n'avoir qu'une série de taches

irrégulières de moins en moins biréfringentes occupant le milieu des rhombes. Lorsque la transformation est complète, ce qui exige quelquefois plusieurs heures, la plupart des fissures disparaissent et les cristaux deviennent aussi homogènes, aussi isotropes que ceux qu'on obtient avec le chlorate sodique pur.

On voit ainsi que le chlorate sodique peut se manifester sous deux formes fort voisines entre elles, car M. Mallard a montré que les paramètres du chlorate de potasse se ramenaient aisément au cube, et il suffit d'une petite quantité de l'un quelconque des sels isodimorphes de la série des chlorates et nitrates alcalins, pour rendre la forme clinorhombique relativement stable. Ce n'est pas là, à proprement parler, un phénomène de dimorphisme, comme je le montrerai plus en détail dans une prochaine note. La forme cubique ne constitue qu'un groupement régulier et complexe de molécules clinorhombiques disposées suivant un réseau pseudo-cubique. Ce groupement se fait brusquement à une température assez élevée, lorsque la quantité de substance étrangère est très faible ; il se fait lentement, même à la température ordinaire et peut être suivi pas à pas lorsque cette quantité atteint 5 %.

Quant à la biréfringence qu'on observe dans les cristaux obtenus à très basse température et dont on ne voit que des traces dans le chlorate, mais qui devient très nette dans le bromate sodique, elle est probablement due à l'une des autres formes rhomboédrique ou orthorhombique qu'on observe dans divers nitrates alcalins et qui appartiennent parfois à un seul et même sel, le nitrate d'ammoniaque par exemple.

L'explication du pouvoir rotatoire du chlorate de sodium qui paraissait si embarrassante, ne présente donc plus de difficultés.

III. — BROMATE SODIQUE

Le bromate, comme le chlorate, cristallise toujours à l'état cubique lorsqu'il est pur, mais une faible proportion de sel potassique suffit pour provoquer la formation des aiguilles très biréfringentes observées par M. Mallard. Malheureusement, les cristaux obtenus par évaporation sont tellement enchevêtrés qu'il est impossible d'en examiner les propriétés optiques. D'autre part, le bromate sodique ne supporte pas une haute température; il perd de grandes quantités d'oxygène bien avant de fondre, et se transforme rapidement en bromure.

IV. — QUARTZ

Mes anciennes observations sur la biaxité d'un grand nombre d'échantillons de quartz, n'ont pas convaincu les physiciens qui continuent à trouver qu'il est bien difficile d'admettre un croisement de lames dans un corps qui présente une si remarquable consistance dans ses propriétés optiques (1), sans essayer, d'ailleurs, d'expliquer les anomalies qu'on y rencontre si fréquemment.

Parmi ces anomalies, il en est une particulièrement intéressante, parce qu'elle se retrouve dans presque tous les cristaux, qu'elle a été décrite par tout le monde et que personne n'a tenté d'expliquer. On sait, en effet, depuis longtemps, que dans les échantillons en apparence les plus homogènes, on rencontre simultanément des plages dextrogyres, des plages lévogyres, des plages à rotation contraire superposées avec spirales d'Airy, enfin *des plages avec la croix noire très régulière des cristaux uniaxes, sans traces de polarisation rotatoire*. Dove, Haidinger, et M. Des Cloizeaux en ont cité dans leurs classiques mémoires de nombreux

(1) JAMIN et BOUTY. — *Cours de physique*, 4^e éd., III, 2, p. 532 (1887)

exemples, et paraissent avoir supposé qu'il s'agissait là d'une superposition irrégulière d'individus à rotations contraires. Cette supposition est manifestement inadmissible, car la théorie et l'observation démontrent qu'une semblable superposition déforme mais ne supprime pas les spirales d'Airy, quel que soit le nombre et quelle que soit la différence d'épaisseur des individus superposés.

Dans l'ancienne conception de la polarisation rotatoire, il ne peut y avoir qu'une seule façon d'expliquer cette curieuse anomalie. Il faut admettre que les plages uniaxes sans pouvoir rotatoire sont le résultat d'un empilement régulier de lames *infinitement minces*, alternativement dextrogyres et lévogyres. Mais si un semblable empilement paraît tout naturel, pourquoi un empilement non moins régulier de lames minces biaxes paraîtrait-il extraordinaire?

En adoptant la théorie de M. Mallard, on peut expliquer l'existence de ces plages de deux manières différentes. Ou bien les paquets ternaires de lames biaxes dont chacun donne l'uniaxie avec pouvoir rotatoire, sont empilés de telle sorte qu'une rotation gauche succède à une rotation droite; ou bien les lames biaxes sont croisées à angle droit comme dans les piles de micas du Norremberg, ce qui donne encore l'uniaxie sans pouvoir rotatoire.

Cette dernière explication, de beaucoup la plus simple, se heurte à une grosse difficulté. Un croisement rectangulaire est incompatible avec un axe ternaire, et oblige d'admettre pour le quartz un axe de symétrie sénaire.

Cela ne présente, du reste, rien d'in vraisemblable, et l'étude de la distribution des substances colorantes dans les cristaux du quartz semble parler en faveur de la symétrie hexagonale. J'ai trouvé, en effet, tout dernièrement, un certain nombre d'améthystes dans lesquelles les secteurs

violet, toujours fortement dichroïques, étaient disposés comme le montre la figure 6. Cette disposition en triangles de 30° et 60° ne serait pas possible si le quartz était réellement rhomboédrique.

Action de la chaux et du chlorure de calcium sur le mica

(Troisième note).

Par MM. Charles et Georges FRIEDEL.

Dans notre deuxième note (1) nous avons annoncé que la chaux, en présence de l'eau, attaque le mica à une température voisine de 500° et fournit un silicate d'aluminium et de calcium hydraté en petits cristaux octaédriques sans action sur la lumière polarisée et ne se rapportant à aucun minéral connu.

L'extrême ténuité de ces cristaux (ils ont de 0^{mm},05 à 0^{mm},02) et la difficulté de les avoir purs, en quantité suffisante, nous empêche d'attribuer une valeur définitive à l'analyse que nous en avons faite sur 0^{gr},1995 de matière séchée à 115° et n'ayant perdu à cette température que 0,25 0/0.

Le minéral est facilement attaqué à l'acide chlorhydrique.

Nous avons trouvé (I) :

	I	II
SiO ²	24.81	26.46
Al ² O ³	29.70	30.00
CaO	33.78	32.93
K ² O	2.05	»
H ² O	10.42	10.58
	<hr/> 100.72	<hr/> 99.97

(1) Bull. Soc. Min. t. XIII (1890).